ACADÉMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

ETUDE, A L'AIDE DU TRITIUM, DE L'IODE 131 ET DU STRONTIUM 90, DE LA DISPERSION ET DES ÉCHANGES PHYSICO-CHIMIQUES EN MILIEU POREUX SATURÉ.

par

Jean Pierre GAYRAUD

Docteur de Spécialité
(Géologie Appliquée)

LABORATOIRE d'HYDROGÉOLOGIE
de l'U.S.T.L.

CENTRE d'ETUDES NUCLÉAIRES
de CADARACHE
Service de Radioagronomie

– Décembre 1973 –

TH-HB31

AVANT - PROPOS

Le présent travail a été effectué au Service de Radio-Agronomie du C.E.N. de Cadarache. Que Monsieur GUERIN de MONTGAREUIL trouve ici l'expression de mes plus vifs remerciements pour m'y avoir accueilli.

Je suis très reconnaissant à Monsieur DROGUE de m'avoir permis de présenter cette thèse et de participer à ce Jury, ainsi qu'à Monsieur PROUST qui a bien voulu accepter de le présider.

A Monsieur COUCHAT qui m'a accepté dans son laboratoire, guidé au cours de fréquentes discussions et qui a eu la bienveillance de faire partie de ce jury, je suis heureux de pouvoir adresser mes plus sincères remerciements.

Que Monsieur BRISSAUD, qui a suivi mon travail pas à pas, prodigué de nombreux conseils, aidé de sa compétence et de son expérience, trouve ici un témoignage de ma profonde gratitude.

Monsieur BRUN me fait l'honneur de prendre part à ce jury, qu'il me soit permis de le remercier.

J'adresse ma plus vive reconnaissance à Monsieur LE CARDINAL et à Monsieur POULARD pour la précieuse assistance dont j'ai pu bénéficier dans l'élaboration du programme CSMP.

Il m'est enfin particulièrement agréable de remercier Monsieur BAGARRI, Monsieur BIETTMAN, Monsieur FARDEAU et Monsieur SAUBIN pour l'aimable collaboration qu'ils ont bien voulu m'accorder.

Que tous mes camarades de travail soient assurés de mon amicale sympathie pour l'agréable atmosphère dans laquelle cette étude a pu être menée à bien.

S O M M A I R E

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE I - Les phénomènes dispersifs : théorie et caractérisation de quelques milieux poreux. 4

I - 1 Théorie de la dispersion en milieu poreux..... 4

I-1.1 L'équation de la dispersion..... 4

I-1.2 Le coefficient de dispersion..... 8

I - 2 Caractérisation de la dispersion dans quelques milieux poreux..... 12

I-2.1 Choix du marqueur..... 12

I-2.1.1 Etude bibliographique..... 12

I-2.1.2 Expérience préliminaire : essai statique.. 13

I-2.2 Expériences dynamiques..... 15

I-2.2.1 Dispositif expérimental..... 15

I-2.2.2 Résultats expérimentaux..... 16

CHAPITRE II - Etude des échanges physico-chimiques de l'iode 131 et du strontium 90 avec trois milieux poreux..... 20

2 - 1 Généralités..... 20

2 - 2 Mise en évidence des phénomènes d'échange 22

2-2.1 Massifs poreux et fluides..... 22

2-2.2 Essais statiques..... 22

2-2.2.1 Essai avec l'iode 131..... 22

2-2.2.2 Essai avec le strontium 90..... 24

2-2.2.3 Conclusion..... 24

2 - 3 Détermination d'une relation d'échange pour le couple strontium 90 - sable de Montpellier..... 25

2-3.1 Caractérisation des échanges physico-chimiques..... 25

2-3.1.1 Un paramètre caractéristique de l'adsorption : le coefficient de partage..... 25

2-3.1.2 Notion d'isotherme d'adsorption..... 26

2-3.2 Etude expérimentale de l'adsorption et de la désorption pour le couple strontium 90 - sable de Montpellier..... 27

2-3.2.1 Expérience préliminaire..... 27

2-3.2.2 Etude de l'adsorption et de la désorption 27

CHAPITRE III - Etude expérimentale de l'influence des échanges physico-chimiques sur la propagation des traceurs..... 32

3 - 1 Etude du comportement de l'iode 131..... 33

3 - 2 Etude du comportement du strontium 90..... 35

CHAPITRE IV - Essai d'un modèle théorique de propagation d'un traceur..... 46

4 - 1 La théorie de Lapidus et Amudson..... 46

4 - 2 Le terme d'adsorption..... 47

4 - 3 Le terme de désorption..... 49

4 - 4 Simulation numérique..... 50

4-4.1 Principe de la simulation..... 50

4-4.2 Simulation de la propagation du strontium 90 dans le sable de Montpellier..... 51

4-4.2.1 Simulation de la propagation du strontium 90 sans phénomène de désorption..... 51

4-4.2.2 Simulation de la propagation d'une injection discontinue..... 53

4-4.2.3 Conclusion..... 58

CONCLUSION..... 60

ANNEXE I..... 62

ANNEXE 2..... 64

ANNEXE 3..... 65

ANNEXE 4..... 68

BIBLIOGRAPHIE 78

N O M E N C L A T U R E

x	:abscisse (cm)
L	: longueur de la colonne (cm)
t	: temps (s)
$\Psi(x,t)$	: probabilité de trouver une particule de fluide au point x au temps t
K	: coefficient de dispersion (cm^2/s)
U	: vitesse moyenne à l'intérieur des pores (cm/s)
C	: concentration à l'instant t ($\mu g/ml$ ou mg/ml)
C_o	: concentration à t = 0 ($\mu g/ml$ ou mg/ml)
t_o	: temps d'injection (s)
σ'	: épaisseur réduite de la zone de mélange
d	: dimension caractéristique de la taille des pores (cm)
D	: coefficient de diffusion apparente (cm^2/s)
D_o	: coefficient de diffusion moléculaire (cm^2/s)
ρ	: densité
ν	: v iscosité
M	: paramètre caractérisant la texture et la morphologie d'un milieu poreux
Pe	: nombre de Peclet = Ud/D_o
α, m, σ_R	: coefficients de dispersivité d'un milieu poreux
F	: facteur de formation
ϕ	: porosité
R_s	: résistivité du milieu poreux saturé
R_f	: résistivité du fluide saturant
V_e	: volume d'effluent recueilli à l'issue de la colonne (ml)
Vp	: volume des pores à l'intérieur de la colonne (ml)
Ke	: constante de l'équilibre $S^-A^+ + B^+ \rightleftharpoons S^-B^+ + A^+$
n	: quantité de substance fixée par unité de volume ou de poids de matériau (g/g ou g/ml)
V	: volume de solution au cours des essais statiques (ml)
m	: poids de matériau au cours des essais statiques (g)
$\eta, \beta, \varepsilon, \delta$	: constantes caractéristiques de l'adsoprtion pour un couple traceur - matériau donné
no	: capacité (massique ou volumique) totale d'adsorption d'une substance par un matériau donné
$\bar{C}$	: C/Co
$\bar{n}$	: n/no

****

I N T R O D U C T I O N

Pour l'hydrogéologue et l'agronome, l'étude des transports en solution dans les milieux poreux prend une importance de plus en plus grande. Cela tient, sans aucun doute, aux préoccupations relatives à la pollution chimique des aquifères et à la migration des ions dans les sols.

Les transports en solution dans les milieux poreux font appel à deux types de mécanismes :

- la dispersion qui résulte de la diffusion de la solution dans l'eau, des caractéristiques pétrophysiques du milieu poreux et de la vitesse de l'écoulement,
- les échanges physico-chimiques entre la solution et le squelette solide du milieu poreux dans lequel elle transite.

Dans la plupart des cas que l'hydrogéologue est amené à rencontrer, les concentrations en soluté sont suffisamment faibles pour que ni la densité, ni la viscosité de l'eau ne soient modifiées par la présence d'un corps dissous. C'est ce qu'il est convenu d'appeler le cas du "traceur" ; (nous plaçons hors de ce propos l'invasion des aquifères côtiers par de l'eau saumâtre).

Dans les divers domaines où ils trouvent des applications (hydrogéologie, agronomie, génie chimique, etc...), les phénomènes dispersifs ont fait l'objet de nombreux travaux, d'où se dégage un corps de doctrine bien établi. Nous en rappelons les éléments nécessaires à la conduite de notre travail.

En revanche, les phénomènes d'échanges physico-chimiques apparaissent moins bien connus. C'est le cas notamment en hydrogéologie. Toutefois, dans ce domaine, l'hydrogéologue peut avoir recours aux recherches effectuées

en chromatographie et reprises bien souvent par les agronomes.

L'objet de notre recherche comporte plusieurs aspects :

- Après avoir vérifié que le tritium est un bon marqueur de l'eau, nous l'avons utilisé pour déterminer les propriétés dispersives de trois milieux poreux : un sable purement siliceux (sable de Fontainebleau), un sable calcaire et peu argileux (sable de Montpellier) et un sable très argileux (mélange de sable de Fontainebleau et de sol).

- Nous avons étudié les échanges de deux éléments différents, l'iode 131 et le strontium 90, avec les trois milieux poreux.

On a procédé au choix des éléments précédents dans l'intention de mettre en évidence des comportements très différents vis-à-vis des phénomènes d'adsorption :

- L'iode 131, utilisé sous forme d'Iodure, est un anion et connaît donc des échanges modérés.
- Le strontium 90, un cation, s'échange au contraire sans difficulté.

Etant donné le caractère essentiellement méthodologique de notre travail, le choix des radio-éléments répond plus à des commodités métrologiques au Laboratoire qu'à un souci d 'application directe à des travaux sur des sites naturels.
Toutes nos expériences (essais statiques et essais sur colonne) ont été effectuées en milieu saturé par de l'eau du réseau de distribution.

- Vu la nature des échanges entre une solution de strontium et le milieu poreux, il nous a été relativement commode d'étudier de manière quantitative les relations

d'échange entre cet élément et un milieu particulier (sable de Montpellier). Nous avons notamment montré l'irréversibilité des échanges et la nature hystérétique de la désorption par rapport à l'adsorption.

- La dernière partie de ce travail a consisté à mettre au point un modèle numérique de propagation d'un traceur dans un écoulement unidimensionnel. Ce modèle permet de déterminer la propagation du strontium à partir du coefficient de dispersion et des relations d'adsorption et de désorption entre les phases solide et liquide.

CHAPITRE PREMIER

LES PHENOMENES DISPERSIFS : THEORIE ET CARACTERISATION DE QUELQUES MILIEUX POREUX

Au cours de ce chapitre, nous procèderons à l'exposé de la théorie de la dispersion et à la caractérisation des milieux poreux utilisés dans l'expérimentation.

La littérature concernant les phénomènes dispersifs est assez abondante ; aussi, nous nous réfèrerons largement aux revues bibliographiques de Perkins et Johnson (1), Pfannkuch(2), Blanc (3), Fried et Combarnous (4), ainsi qu'à l'ouvrage de Marle (5).

I - I THEORIE DE LA DISPERSION EN MILIEU POREUX

I-1.1 L'équation de la dispersion

Lorsque deux fluides miscibles, au repos et en cellule libre, sont en contact, il se forme entre eux une zone de mélange due à la diffusion moléculaire.

Si les deux fluides sont en mouvement, à la diffusion moléculaire s'ajoute la dispersion mécanique.

L'écoulement des fluides au sein d'un milieu poreux tend à développer les phénomènes dispersifs par le jeu des mécanismes suivants :

- les changements de direction du vecteur vitesse résultant de la tortuosité des cheminements des fluides ,
- les différences de vitesse d'écoulement dans des pores de tailles inégales,

- la distribution des vitesses à l'intérieur d'un même pore.

En représentant la géométrie des vides du milieu poreux selon différents schémas, plusieurs auteurs ont tenté de rendre compte de la dispersion ; on peut citer notamment :

- Klinkenberg (6) qui utilise les résultats de l'étude de la dispersion dans un capillaire, et représente la structure des pores par un faisceau de tubes capillaires parallèles non connectés.

- Le modèle de Defrenne (7), composé de deux capillaires parallèles interconnectés.

- Le modèle de Saffman (8), constitué d'un réseau de capillaires orientés au hasard et non connectés.

Cependant, il est très généralement admis que c'est le modèle statistique de Scheidegger (9) qui rend le mieux compte des phénomènes dispersifs. En faisant l'hypothèse d'un milieu homogène et isotrope, et en considérant que tous les évènements qui se produisent dans le milieu poreux sont entièrement indépendants, Scheidegger montre que la probabilité $\Psi(x,t)$ de trouver une particule donnée de fluide au point x et au temps t peut être représentée par l'équation :

$$(1) \qquad \frac{\delta \Psi(x,t)}{\delta t} = \text{div} \left[K \ \text{grad} \ \Psi(x,t) \right] - U \ \text{grad} \ \Psi(x,t)$$

où K est défini comme le coefficient de dispersion et U la vitesse moyenne à l'intérieur des pores.

L'unique méthode d'étude du mouvement de l'eau dans un milieu poreux saturé, représenté par l'équation (1)

consiste à marquer l'eau et à suivre, à l'intérieur du milieu poreux, l'évolution de la concentration en eau marquée. Le marquage s'effectue généralement en ajoutant dans l'eau une substance soluble qui, par rapport au traceur, doit avoir certaines propriétés restrictives : au cours du séjour dans le milieu poreux, les molécules ou les ions du soluté doivent demeurer solidaires du volume d'eau dans lequel ils ont été dissous ; ce qui exclut, en particulier, toute réaction d'échange entre la phase liquide et la phase solide. On dira, si ces propriétés sont satisfaites, que l'on a affaire à un "marqueur".

Dans ces conditions, en utilisant la loi des grands nombres, on montre que $\Psi(x,t)$ est assimilable à la concentration en marqueur $C(x,t)$ et, dans le cas de déplacements unidimensionnels, l'équation (1) devient l'équation de la dispersion.

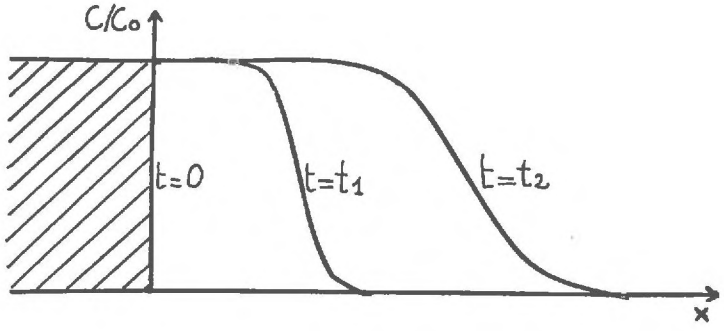
$$\frac{\partial C}{\partial t} = K \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} \qquad (2)$$

avec K le coefficient de dispersion longitudinale
et C la concentration en l'un des deux fluides déplacés.

Les expériences les plus fréquemment rencontrées dans la littérature consistent à déplacer un fluide par un autre dans une colonne de milieu poreux de faible section, de telle manière que l'écoulement puisse y être considéré comme unidimensionnel. Ainsi, si l'on procède à l'injection continue d'un traceur à la concentration Co dans une colonne de milieu poreux, et de telle manière que les conditions aux limites suivantes soient satisfaites :

$$t = 0 \begin{cases} x \leqslant 0 \; ; \; C = C_o \\ x > 0 \; ; \; C = 0 \end{cases}$$

$$t > 0 \; ; \; x = 0 \; ; \; C = C_o$$



l'équation (1) donne la répartition de la concentration C en soluté dans la colonne sous la forme :

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2}\left[\operatorname{erfc} \frac{x - Ut}{2\sqrt{Kt}} + \exp\frac{xU}{K} \operatorname{erfc} \frac{x + Ut}{2\sqrt{Kt}} \right] \qquad (3)$$

avec $\operatorname{erfc}(v) = 1 - \operatorname{erf}(v)$ et $\operatorname{erf}(v) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^v e^{-u^2} du$

et U la vitesse moyenne du déplacement.

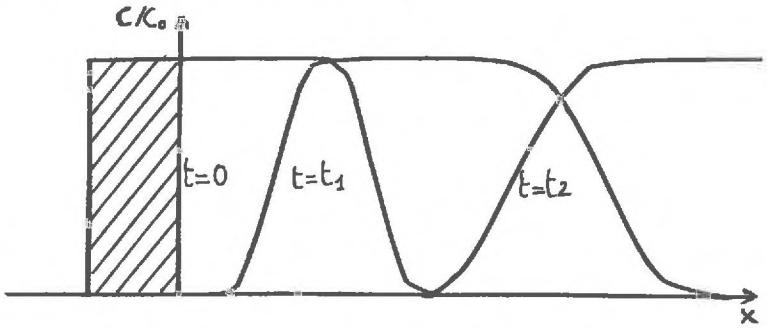
Le second terme de (3) est petit devant le premier, si bien qu'il est, le plus souvent, négligé.

Si l'injection du traceur est discontinue (impulsion) et répond aux conditions aux limites suivantes :

$$t = 0 \begin{cases} x \leqslant 0 \; ; \; C = C_o \\ x > 0 \; ; \; C = 0 \end{cases}$$

$$0 < t \leqslant to \; ; \; x = 0 \; ; \; C = C_o$$

$$t > to \quad ; \; x = 0 \; ; \; C = 0$$



puisque l'équation (2) est linéaire, on peut appliquer le principe de superposition (10) (11) et on arrive à la solution :

$$\frac{C}{C_o} = \frac{1}{2}\left(\operatorname{erfc} \frac{x - Ut}{2\sqrt{Kt}} - \operatorname{erfc} \frac{x - U\,(t - to)}{2\sqrt{K\,(t - to)}} \right) \qquad (4)$$

où to représente le temps d'injection.

Remarque : Le déplacement de fluides miscibles en milieu poreux n'est pas régi en toute rigueur par l'équation de la dispersion. En effet, de nombreux auteurs, et Pfannkuch en particulier, notent une déviation des courbes théoriques, $C / C_o = f(t)$, par rapport aux courbes expérimentales pour des valeurs de C / C_o proches de O et de 1.

Aussi, Coats et Smith (12) ont tenté d'améliorer la théorie de Scheidegger en considérant, au sein du milieu poreux, l'existence de volumes morts ne participant pas à l'écoulement et où le seul mélange est dû à la diffusion moléculaire. Cette théorie n'a pas encore été appliquée aux milieux non consolidés pour lesquels il serait intéressant de connaître la proportion de volumes morts. Cependant, une telle explication semble confirmée, comme le rapporte Marle (5), par le fait que la déviation des courbes est d'autant plus importante que l'on se trouve dans un matériau hétérogène et consolidé.

I-1.2 Le coefficient de dispersion.

Le coefficient de dispersion est obtenu en mesurant à une distance x = L du point d'injection, l'évolution de la concentration C = C(t). On montre, en effet, à partir de la solution de l'équation de la dispersion

$$\frac{C}{C_o} = \frac{I}{2}\left(1 - \operatorname{erf} \frac{x - Ut}{2\sqrt{Kt}} \right)$$

que K est égal à $\frac{1}{2}\sigma^2$ LU, avec σ l'écart-type réduit :

$$\sigma = \frac{[t]_{c = 0,84\ C_o} - [t]_{c = 0,16\ C_o}}{2\ [t]_{c = 0,5\ C_o}}$$

Lors d'un déplacement en colonne, la distribution du traceur est entièrement déterminée, outre les conditions aux limites et la vitesse U, par le coefficient de dispersion longitudinale, K. A cet égard, l'analyse dimentionnelle montre que l'étude des variations de K peut se ramener à celle de la relation suivante entre nombres sans dimension :

$$\frac{K}{D_o} = f\left(\frac{Ud}{D_o}, \rho\frac{Ud}{\nu}, M\right)$$

où d est une dimension caractéristique de la taille des pores et D_o le coefficient de diffusion moléculaire en cellule libre relatif au couple de fluides déplacés.

$\frac{\rho Ud}{\nu}$ est le nombre de Reynolds dont l'influence disparaît si l'écoulement est assez lent, ce qui est généralement le cas dans les milieux poreux.

$\frac{Ud}{D_o}$ est appelé nombre de Peclet (Pe).

M est un terme caractérisant la texture et la morphologie du massif poreux.

Plusieurs auteurs, et notamment Pfannkuch, ont étudié les variations du coefficient de dispersion avec le nombre de Peclet. Ils ont mis en évidence plusieurs régimes de mélange suivant la valeur du nombre de Peclet de l'écoulement.

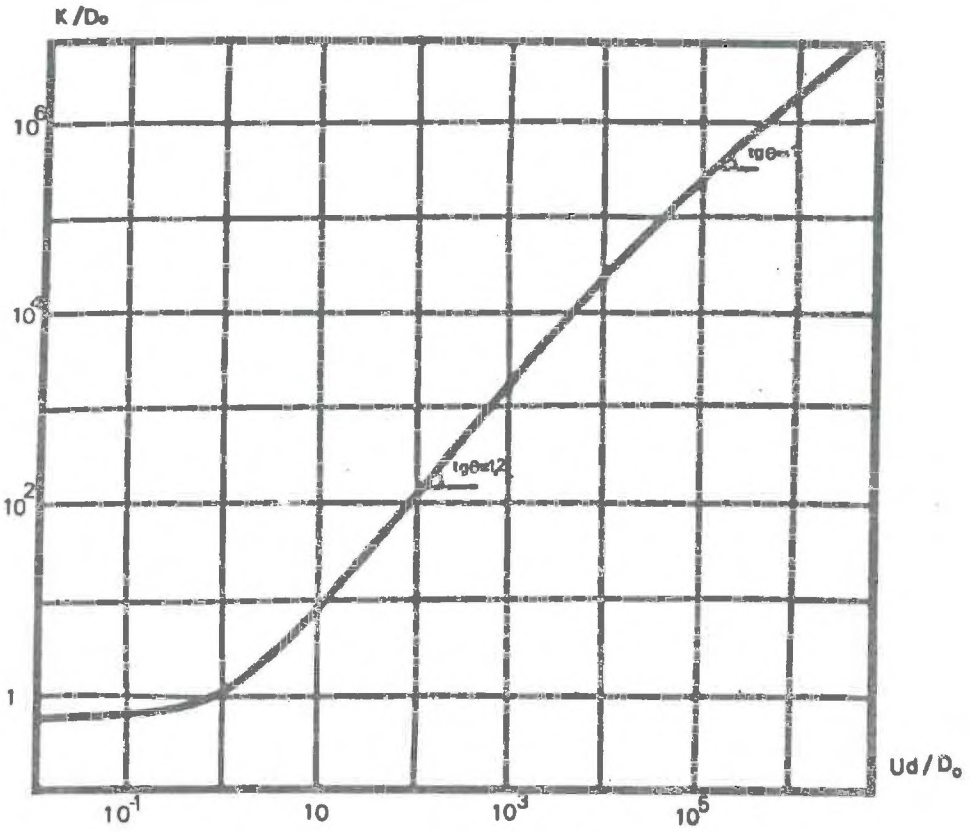


FIG.1 — VARIATIONS DE K/D EN FONCTION DU NOMBRE DE PECLET.

1 - Régime de la diffusion moléculaire pure ($Pe < 0,3$).

2 - Régime de superposition de la diffusion moléculaire et de la dispersion mécanique ($0,3 < Pe < 5$).

3 - Régime de la dispersion mécanique prédominante ($5 < Pe < 10^3$).

4 - Régime de la dispersion mécanique pure ($10^3 < Pe < 10^5$).

5 - Régime de dispersion en dehors du domaine de validité de la loi de Darcy ($Pe > 10^5$).

Dans les régimes 1, 2 et 3, les variations de $\frac{K}{D_o}$ peuvent s'écrire sous la forme :

$$\frac{K}{D_o} = \frac{D}{D_o} + \alpha \left(\frac{Ud}{D_o} \right)^m \quad \text{avec m très voisin de 1,2.}$$

D, représente le coefficient apparent de diffusion moléculaire qui tient compte de la présence du milieu poreux. Le rapport D/D_o qui est lié à la morphologie du milieu poreux peut être déterminé à partir de la relation $D/D_o = 1/F\,\phi$; avec ϕ, la porosité et F, le facteur de formation, défini comme le rapport de la résistivité du milieu poreux saturé à la résistivité du fluide qui le sature ($F = \frac{R_s}{R_f}$) .

Certains auteurs ont proposé d'écrire le nombre de Peclet sous la forme:

$$\frac{Ud\ \sigma_R}{D_o}$$

En effet, la relation entre le rapport D/D_o et le nombre de Peclet, telle que la donne Pfannkuch, regroupe un nombre considérable de résultats, mais tous relatifs à des expériences effectuées sur des massifs non-consolidés de billes ou de grains sphériques assez bien classés (d, représente alors le diamètre des sphéres). Or, l'expérience montre que les résultats des déplacements effectués sur des milieux poreux de morphologies sensiblement différentes-milieux consolidés ou argileux- peuvent être exprimés par la même relation de Pfannkuch, à condition de multiplier le nombre de Peclet par un facteur d'ajustement σ_R.

Dans le cas de matériaux argileux notamment, la dimension d, caractéristique de la taille des pores, n'a plus guère de signification ; c'est pourquoi l'on tend

à préférer le produit σ_R d comme véritable paramètre caractéristique de la dispersivité d'un milieu poreux, (1), (5). Si l'on porte les résultats d'expériences destinées à caractériser la dispersion dans un milieu poreux dans un diagramme $K/D_o = f\ (U/D_o)$, $\sigma_R d$ correspond au facteur par lequel il faut multiplier les abscisses U/D_o des points expérimentaux pour qu'ils coïncident avec la courbe de Pfannkuch tracée, elle, dans un diagramme $K/D_o = f\ (Ud/D_o)$.

I - 2 CARACTERISATION DE LA DISPERSION DANS QUELQUES MILIEUX POREUX

Dans la suite de cette étude, trois milieux poreux différents, dont nous avons déterminé les propriétés dispersives, ont été utilisés :

- le sable de Fontainebleau
- le sable de Montpellier
- un mélange de sable de Fontainebleau et de sol (proportions : 2/3 ; 1/3)

(Les propriétés pétrophysiques et la description de ces milieux sont données en Annexe 1).

I-2.1 Choix du marqueur

I-2.1.1 Etude bibliographique

De nombreuses recherches ont été effectuées, concernant l'adsorption des isotopes de l'eau : tritium, deutérium et oxygène 18 dans les milieux poreux.

A l'opposé de Faucher et Thomas (13), Mc Auliffe (14) trouve une adsorption du deutérium sur les argiles. Cependant, Halevy (15) a montré avec de l'eau marquée à

l'oxygène 18 et du tritium, que l'échange avec la kaolinite, réversible si on ne chauffe pas l'échantillon, a son siège sur les groupements hydroxyles et reste inférieur à 1 meq pour 100 g d'argile.

Corey et Horton (10) mentionnent un comportement rigoureusement identique du deutérium, du tritium et de l'oxygène 18, ainsi qu'une fixation inférieure à 1 % pour un sol contenant 33,6 % de kaolinite - inférieure à 4 % lorsqu'il s'agit de montmorillonite.

Lallemand (16) trouve un "rendement", c'est-à-dire un taux de récupération du traceur dans la phase liquide après une mise en contact avec la roche, de 100 % pour des expériences réalisées avec du tritium dans de nombreuses roches argileuses (vermiculite, interstratifiés, illite, montmorillonite, attapulgite, kaolinite).

En considérant en outre que dans de nombreux déplacements en colonne réalisés par Corey, Nielsen et Biggar (17), (18), l'eau tritiée suit correctement l'équation de la dispersion, nous l'avons choisie comme marqueur.

I-2.1.2 Expérience préliminaire : essai statique

Pour écarter toute incertitude, nous avons vérifié que le tritium ne présente aucune interaction avec les matériaux utilisés. Nous avons, pour cela, procédé à des essais statiques dont le principe consiste à mettre en contact une certaine quantité de matériau avec un volume donné de solution de concentration initiale en traceur connue ; on observe alors l'évolution au cours du temps de la concentration en traceur dans la partie liquide.

La difficulté réside dans la séparation, à un instant donné, de la partie liquide d'avec la partie solide. Nous avons utilisé une technique de filtration sous pression sur papier qui a l'avantage, sur la technique de centrifugation, d'autoriser des mesures pour

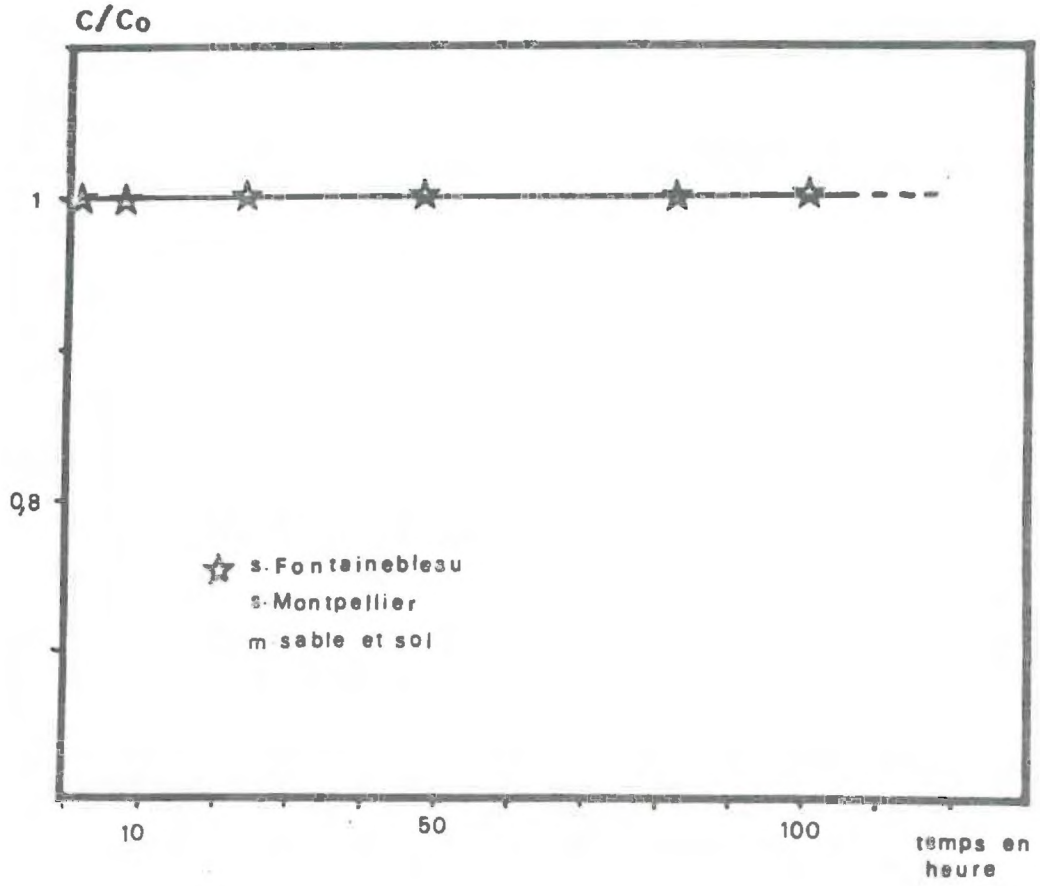


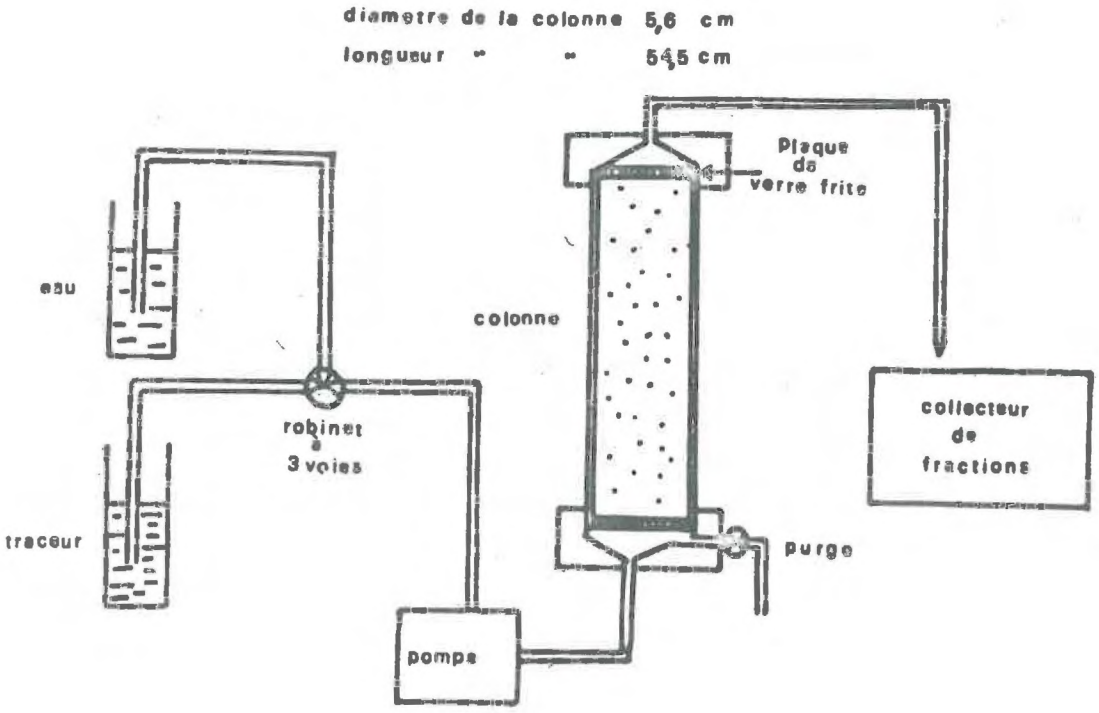
FIG. 2 - ADSORPTION DU TRITIUM EN FONCTION DU TEMPS

des temps de contact très courts (1 minute).

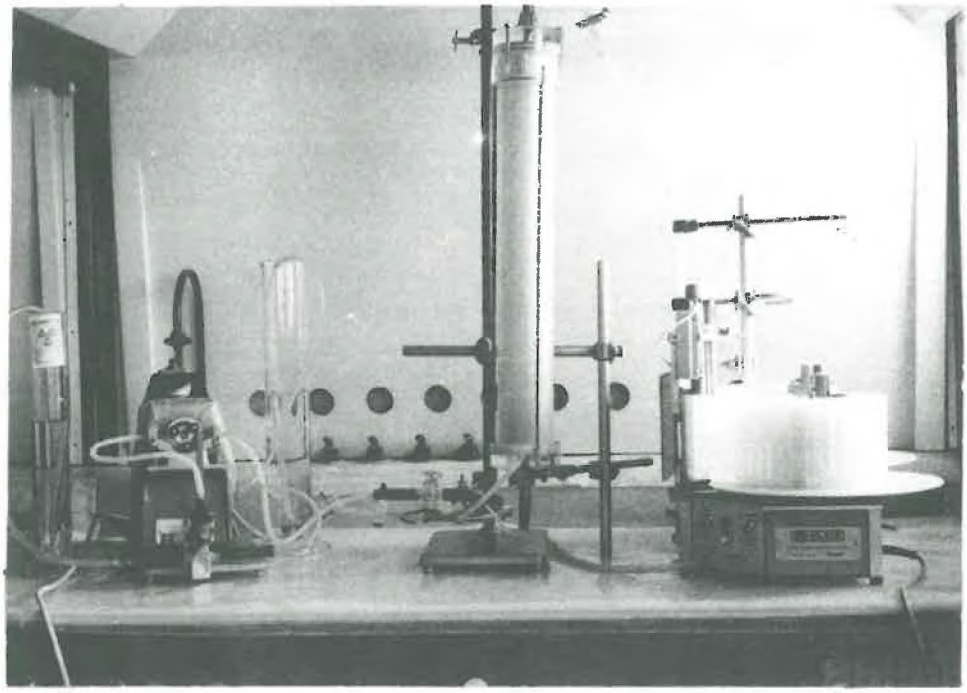
Les résultats sont regroupés sur la figure 2. On vérifie bien que le tritium ne manifeste aucun échange significatif avec les matériaux utilisés pour des temps de contact allant jusquà 100 heures. Il n'est pas adsorbé.

I-2.2 Expériences dynamiques

I-2.2.1 Dispositif expérimental



FIG·3 - SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL·



Dispositif expérimental

Toutes nos expériences de déplacement sont faites dans des colonnes en plexiglas , verticales, remplies de sable, et dans lesquelles on fait circuler les fluides du bas vers le haut au moyen d'une pompe péristaltique.

Le fluide déplaçant est injecté par l'intermédiaire d'un robinet à trois voies, suivant la méthode exposée dans l'Annexe 2.

A l'issue de la colonne, on recueille les effluents dans un collecteur de fractions.

A l'intérieur de la colonne, le sable est maintenu par deux plaques de verre fritté.

L'importance des circuits fluides entre l'issue de la colonne et le collecteur de fractions est réduite au maximum, de façon à minimiser l'influence des volumes morts.

I-2.2.2 Résultats expérimentaux

Nous avons déplacé l'eau initialement présente dans la colonne par de l'eau tritiée (ou inversement) ; puis nous avons calculé le coefficient de dispersion et les nombres K/D_o et Ud/D_o.

Les vitesses rencontrées dans les nappes aquifères sont de l'ordre de quelques mètres par jour ($> 0{,}001$ cm/s). Nous avons donc réalisé nos expériences dans une gamme de vitesses correspondante.

Pour le coefficient de diffusion moléculaire de la solution d'eau tritiée dans l'eau, nous avons pris la valeur donnée par Wang (19) à 25° C pour une dilution infinie et utilisée par Corey et Horton (10), soit :

$$2{,}44\ 10^{-5}\ cm^2/s$$

Nous avons choisi de prendre pour d, la dimension caractéristique des pores, la valeur correspondant à 50 % de la courbe granulométrique du matériau considéré, soit
0,175 mm pour le sable de Montpellier,
0,1 mm pour celui de Fontainebleau, et
0,083 mm pour le mélange sable et sol.

Les résultats sont regroupés sur le tableau (1) et sur la figure (4). En ce qui concerne le mélange sable et sol, nous rapportons sur la figure les résultats obtenus dans des conditions similaires aux nôtres par Ramodiharilafy (20).

U(cm/s)	K(cm^2/s)	K/D_o	Ud/D_o
SABLE DE FONTAINEBLEAU			
0.000192	0.0000194	0.795	0.079
0.00204	0.0000972	3.98	0.836
0.0140	0.000698	28.6	5.75
0.0623	0.00476	194.5	25.54
0.143	0.0116	477.4	58.5
SABLE DE MONTPELLIER			
0.000202	0.0000305	1.25	0.145
0.0213	0.0033	135	15.24
0.0801	0.0182	747	58
0.0911	0.0195	800	65.4
0.114	0.0257	1052.6	82.1
MELANGE SABLE ET SOL			
0.00219	0.000112	46	0.74

Tableau I.

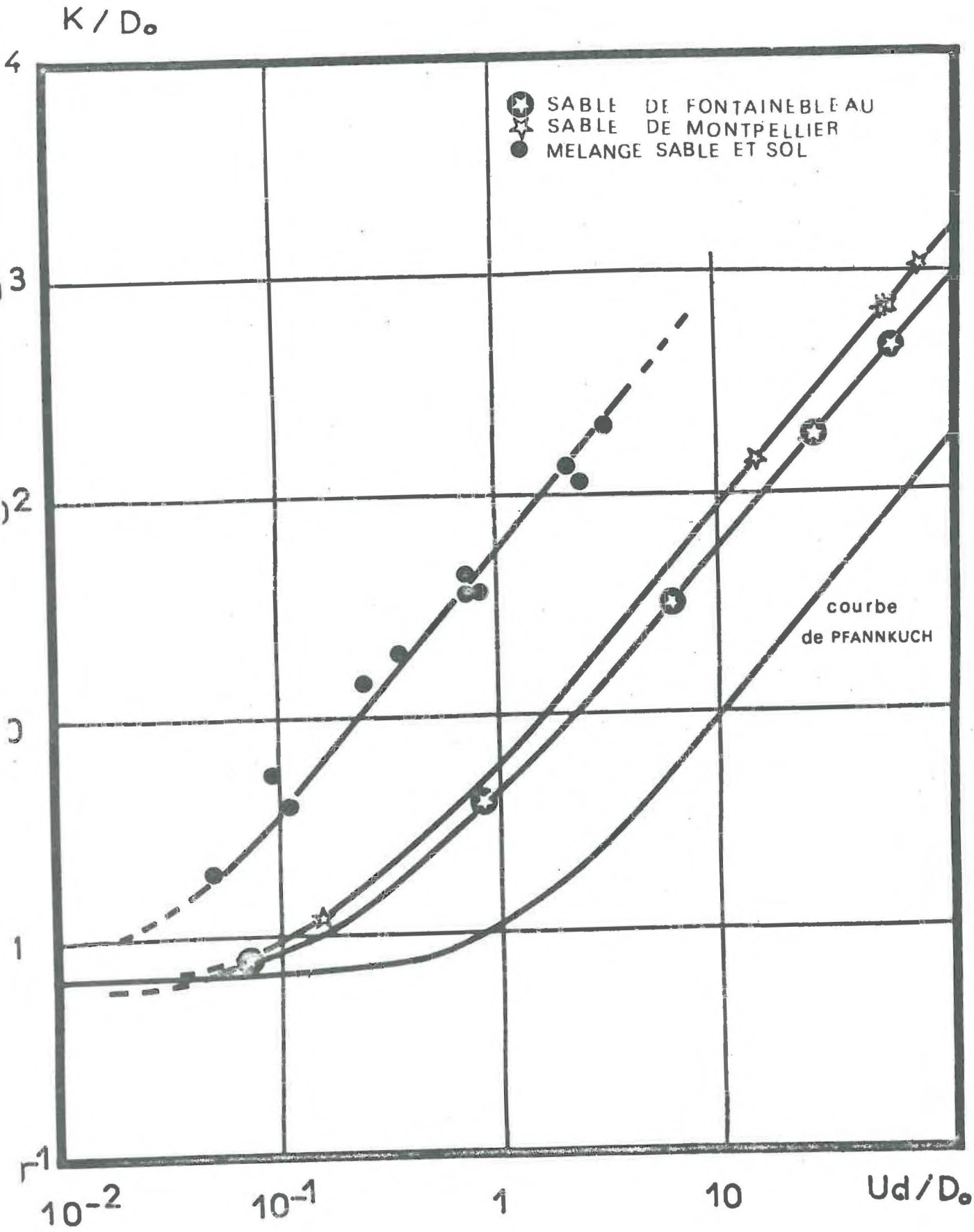

K / Do
4
3
2
1
SABLE DE FONTAINEBLEAU
SABLE DE MONTPELLIER
MELANGE SABLE ET SOL
courbe
de PFANNKUCH
10-2
10-1
1
10
Ud / Do

FIG. 4

A l'aide du graphe $\frac{K}{D_o} = f\left(\frac{Ud}{D_o}\right)$, on peut évaluer les paramètres α, m, σ_R et $\sigma_R{}^o d$.

Comme l'a montré Pfannkuch, on vérifie que m reste voisin de 1,2.

Les sables de Fontainebleau et de Montpellier ayant une granulométrie peu étendue, les valeurs de $\sigma_R d$ sont faibles alors qu'elles sont beaucoup plus importantes pour des matériaux consolidés. Perkins et Johnson (1) rapportent des valeurs qui oscillent entre 0,17 et 0,55 pour du grés, et Martin (21) trouve $\sigma_R d = 1,38$ pour du grés de Fontainebleau assez grossier (200 μ).

Par contre, dès que la partie fine est importante, comme dans le mélange sable et sol, $\sigma_R d$ est de l'ordre de plusieurs unités (Tableau 2).

	α	σ_R	$\sigma_R{}^d$
Sable de FONTAINEBLEAU	3,4	4,5	0,043
Sable de MONTPELLIER	5,4	6,3	0,11
Mélange sable et sol	60	46	3,8

Tableau 2.

CHAPITRE DEUXIEME

ETUDE DES ECHANGES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'IODE 131 ET DU STRONTIUM 90 AVEC TROIS MILIEUX POREUX

Si l'on injecte un marqueur dans une colonne de milieu poreux, le signal de concentration obtenu à l'issue de la colonne est, hormis le coefficient de diffusion moléculaire, uniquement fonction des propriétés dispersives du milieu poreux. Dans les autres cas (injection d'un traceur quelconque), à l'effet de la dispersion, s'ajoute un phénomène attribué à l'adsorption du traceur sur le matériau, et dont l'importance est fonction du couple traceur - milieu poreux considéré.

2 - 1 GENERALITES

Les molécules de la surface du matériau présentent des sites disponibles susceptibles d'être occupés par des substances présentes dans le système extérieur.

La fixation est plus ou moins importante suivant le type de liaison impliquée ; on distingue :

- des liaisons de covalence
- des liaisons d'électrovalence

} adsorption chimique

- des liaisons dites de Van der Waals

} adsorption physique

En raison de la nature même des liaisons, l'adsorption d'une substance sur un matériau est généralement réversible : la substance peut être désorbée.

Bien que les autres types de liaison ne soient pas toujours négligeables, les plus fréquentes sont les liaisons d'électrovalence. Elles ont leur siège sur les particules d'argile ou les colloïdes organiques présents dans le milieu poreux.

Si l'on met une solution d'ions B^+ en contact avec un échangeur S^- lié à un cation susceptible d'être échangé, il va s'établir l'équilibre :

$$S^- \; A^+ \; + \; B^+ \rightleftharpoons S^- \; B^+ \; + \; A^+$$

la constante d'équilibre $Ke = \dfrac{[A^+]\,[S^- \; B^+]}{[B^+]\,[S^- \; A^+]}$ est un coefficient de sélectivité entre A^+ et B^+ ; elle est supérieure à 1 lorsque l'échangeur retient préférentiellement B^+.

Ainsi, en faisant percoler une solution d'ions B^+ à travers une colonne d'échangeur, l'arrivée des ions B^+ à l'issue de la colonne sera différée du fait de son adsorption sur S^-.

Pour tenter d'expliquer les phénomènes, il faut prendre en considération plusieurs facteurs :

- La vitesse d'écoulement, autrement dit le temps de contact entre la solution et le matériau.
- L'activité ou la concentration offerte par unité de volume de sol.
- La capacité d'adsorption du matériau, liée à sa composition minéralogique et à sa surface spécifique.
- La composition chimique de l'eau, qui peut influencer les équilibres entre le traceur et le matériau.

2 - 2 MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES D'ECHANGE

2-2.1 Massifs poreux et fluides

Les travaux réalisés par Lallemand (16) sur diverses roches argileuses indiquent que l'iode 131 est peu adsorbé. C'est pourquoi il nous a paru bon de l'utiliser au cours de nos expériences.

Cependant, sachant que les cations sont davantage adsorbés que les anions, nous avons également choisi le strontium 90.

L'iode 131 est utilisé sans entraîneur, c'est-à-dire sans ajout d'iode inactif, mais avec réducteur (thiosulfate), de façon à éviter le départ d'iode volatil ; le strontium 90, lui, est utilisé sous forme de nitrate de strontium et sans entraîneur également. On trouvera dans l'annexe 3 les précautions à prendre pour l'utilisation de ces radioéléments, ainsi que leur dosage.

Les milieux poreux utilisés sont ceux dont nous avons étudié les propriétés dispersives.

2-2.2 Essais statiques

Comme précédemment avec le tritium, nous avons réalisé des essais statiques avec l'iode 131 et le strontium 90 pour des concentrations respectives de 5.10^{-7} μg/ml et $1,3.10^{-6}$ mg/ml.

Les proportions utilisées sont de 10 g de sable pour 10 ml de solution.

2-2.2.1 Essai avec l'iode 131 (Figure 5)

Dans le sable de Fontainebleau, exclusivement siliceux, l'iode 131 n'est pas retenu, alors qu'il l'est dans le sable de Montpellier et dans le mélange sable et

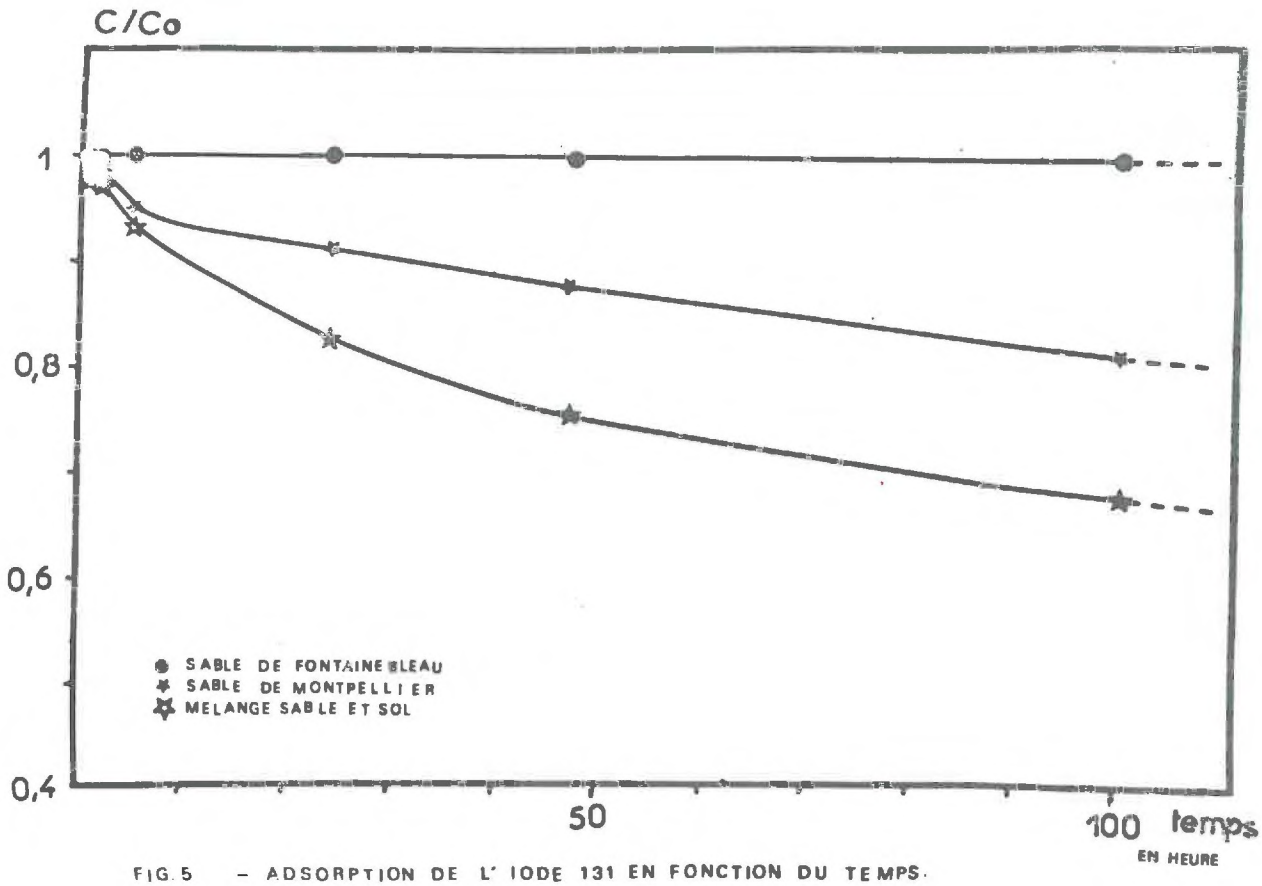


FIG. 5 - ADSORPTION DE L' IODE 131 EN FONCTION DU TEMPS.

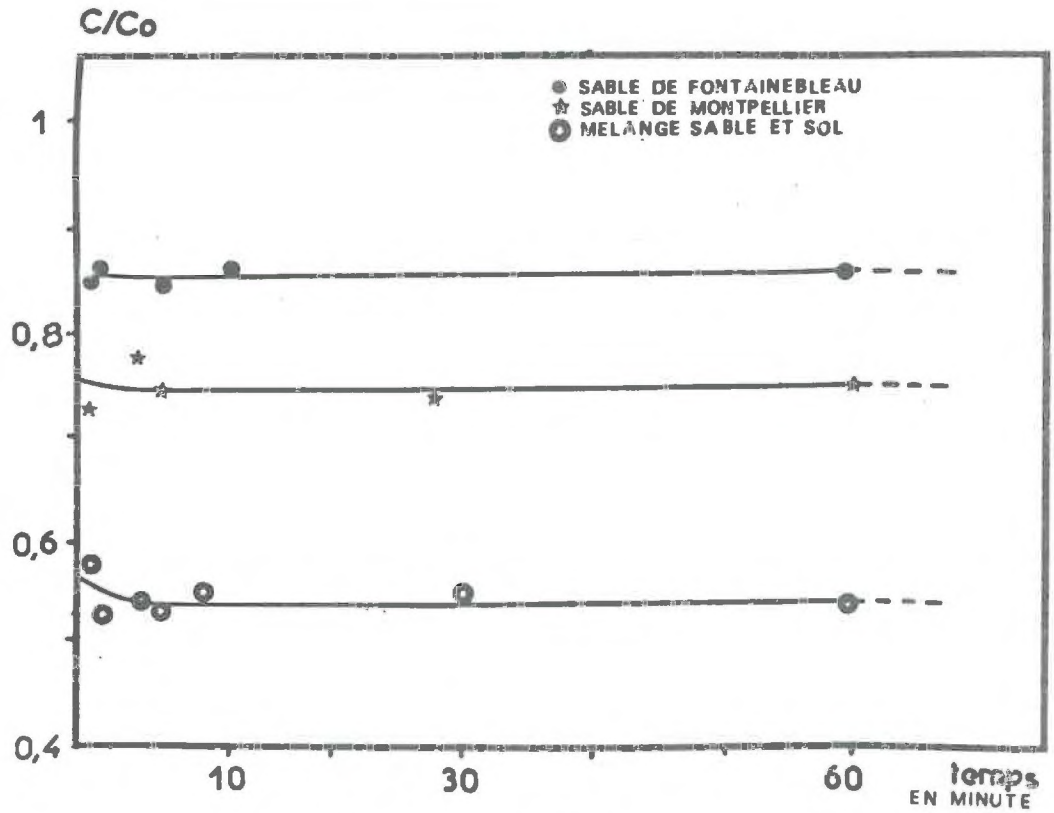


FIG. 6 - ADSORPTION DU STRONTIUM 90 EN FONCTION DU TEMPS.

sol qui contiennent des quantités croissantes d'argile (2 % et 7,5 %). Cette rétention n'est cependant visible que pour des temps de contact assez longs (10 heures).

Ces résultats sont en accord avec ceux de Hamid (22) qui a également mis en évidence une rétention de l'iode 131 utilisé sans entraîneur à la concentration de 5.10^{-10} µg/ml dans un sol argileux. Il faut d'ailleurs noter que la plupart des travaux concernant l'utilisation de l'iode 131 comme traceur ont été effectués en présence d'entraîneur (23) (16).

2-2.2.2 Essai avec le strontium 90 (Figure 6)

Dans les trois matériaux, l'adsorption du strontium 90 se manifeste très rapidement (2 minutes), et atteint un palier correspondant à un taux de fixation de 15 % pour le sable de Fontainebleau, 26 % pour le sable de Montpellier, et 46 % pour le mélange sable et sol.

On vérifie que l'adsorption est une fonction croissante de la quantité d'argile présente dans le sable.

2-2.2.3 Conclusion

Comme l'on s'y attendait, le strontium 90 est davantage adsorbé que l'iode 131, et cela, suivant une cinétique quasi instantanée.

La plupart des modèles de propagation des traceurs que l'on rencontre dans la littérature et celui que l'on va tester, s'appliquent uniquement au cas où l'on peut considérer que l'équilibre entre la phase liquide et la phase solide s'établit instantanément. C'est pourquoi nous avons poursuivi notre étude avec le strontium, de façon à nous situer dans les conditions les plus favorables.

2 - 3 DETERMINATION D'UNE RELATION D'ECHANGE POUR LE COUPLE STRONTIUM 90 - SABLE DE MONTPELLIER

2-3.1 Caractérisation des échanges physico-chimiques

(Dans ce qui suit, on considère que les équilibres entre le liquide et le matériau s'établissent instantanément).

2-3.1.1 Un paramètre caractéristique de l'adsorption: le coefficient de partage

En raison de son caractère trop général, la capacité totale d'échange de cations ou d'anions est de peu d'utilité dans les études d'adsorption d'un élément donné par un matériau.

Par contre, pour évaluer la rétention d'une substance, il est couramment fait usage du coefficient de partage, K_d.

Si on étudie l'équilibre $S^- A^+ + B^+ \rightleftharpoons S^- B^+ + A^+$, en mettant un volume V de solution de concentration Co en B^+ en contact avec une masse m de matériau $S^- A^+$, à l'équilibre, K_d est défini de la façon suivante :

$$K_d = \frac{[S^- B^+]}{[B^+]} = \frac{n}{C} = \left[\frac{C_o}{C} - 1\right]\frac{V}{m}$$ si n est la concentration massique de B^+ dans la phase solide et C sa concentration volumique dans la phase liquide.
L'équation aux dimensions de K_d est en $L^3 M^{-1}$.

Il existe également des méthodes pour mesurer K_d à partir d'expériences dynamiques, mais Jenning (24), Dejonghe et Baetsle (25), ont montré que les valeurs obtenues étaient généralement plus faibles que celles relatives aux essais statiques.

2-3.1.2 Notion d'isotherme d'adsorption

Jenning et Rancon (26) ont montré que les mesures de K_d dépendaient étroitement de la concentration initiale dans la solution, donc de la concentration à l'équilibre. Il apparaît alors que, lorsque la quantité de substance adsorbée (n) ne varie pas linéairement avec la concentration à l'équilibre (C), le seul moyen pour caractériser l'adsorption dans un milieu poreux est d'adopter une loi qui donne n en fonction de C : on parle d'isotherme d'adsorption ; Sun-Ho-Lai (27) et Hendricks (28) signalent en effet l'importance de la température dans les réactions d'échange.

Pour fixer des paramètres définissant une isotherme donné, on trouve dans la littérature plusieurs types de formules, notamment :

- l'isotherme de Langmiur : employé par Hendricks pour étudier l'adsorption de la Rhodamine B sur des résines et du sable, et par Syers (29) pour évaluer la rétention du phosphore dans les sols :

$$\frac{n}{no} = \frac{\eta\, C}{I + \eta\, C}$$

- l'isotherme de Freundlich : $n = \beta\, C^{1/\gamma}$
- l'isotherme de Helfferich utilisé par Sun-Ho-Lai (27) pour tenter d'expliquer le transport des ions Mg^{++} et Na^{+} dans des colonnes de sol :

$$\bar{n} = \frac{\bar{C}}{\left[\bar{C} + (I-\bar{C})\right]\ \mathcal{E}(\bar{C})}$$

ou $$\mathcal{E}(\bar{C}) = \frac{1}{\exp\left[\ln Ke + \delta(1 - 2\,C)\right]}$$

et $$\bar{C} = \frac{C}{Co} \quad ; \quad \bar{n} = \frac{n}{no}$$

C est la concentration dans la solution à l'équilibre ;
Co est la concentration de départ dans le liquide ;
n est la concentration sur le solide ;
no est la capacité totale d'adsorption d'un élément pour un matériau considéré ;
Ke est la constante d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide ;
η , β , γ , et δ sont des constantes caractéristiques du couple traceur - matériau.

Parmi les travaux qui font état d'isothermes d'adsorption, on peut encore citer ceux de Don Scott et Phillips (30), qui étudient la diffusion d'herbicides dans les sols.

Par ailleurs, les recherches de Warncke et Barber (31) ont le mérite d'introduire, parallèlement à la notion d'isotherme d'adsorption, celle d'isotherme de désorption - même si ces auteurs se placent dans un cas particulier où, avec un couple zinc-sol, il semble que l'on puisse confondre les deux isothermes. Au-delà de ce cas d'espèce, il apparaît, comme nous le montrons par la suite, que la propagation d'un traceur ne peut être décrite convenablement que si l'on tient compte de l'irréversibilité des phénomènes d'échange.

2-3.2 Etude expérimentale de l'adsorption et de la désorption pour le couple strontium 90 - sable de Montpellier

2-3.2.1 Expérience préliminaire

Avant de procéder à la détermination de l'isotherme d'adsorption et de désorption du couple strontium - sable de Montpellier, nous avons voulu vérifier que, tout comme l'adsorption, la désorption du strontium est quasi-instantannée. Nous avons saturé 10 g de sable avec excès (10 ml) de solution marquée ($1{,}6.10^{-6}$ mg/ml), puis ajouté 200 ml d'eau, et nous avons suivi l'évolution de la concentration en strontium dans la partie liquide tout au long d'une agitation : on voit sur la figure 7 que la désorption est très rapide, de l'ordre de 2 minutes.

2-3.2.2 Etude de l'adsorption et de la désorption

Nous avons étudié, au cours d'essais statiques, la variation de la quantité de strontium 90 fixée par unité de poids de sable de Montpellier, en fonction de la concentration en strontium à l'équilibre dans la phase liquide.

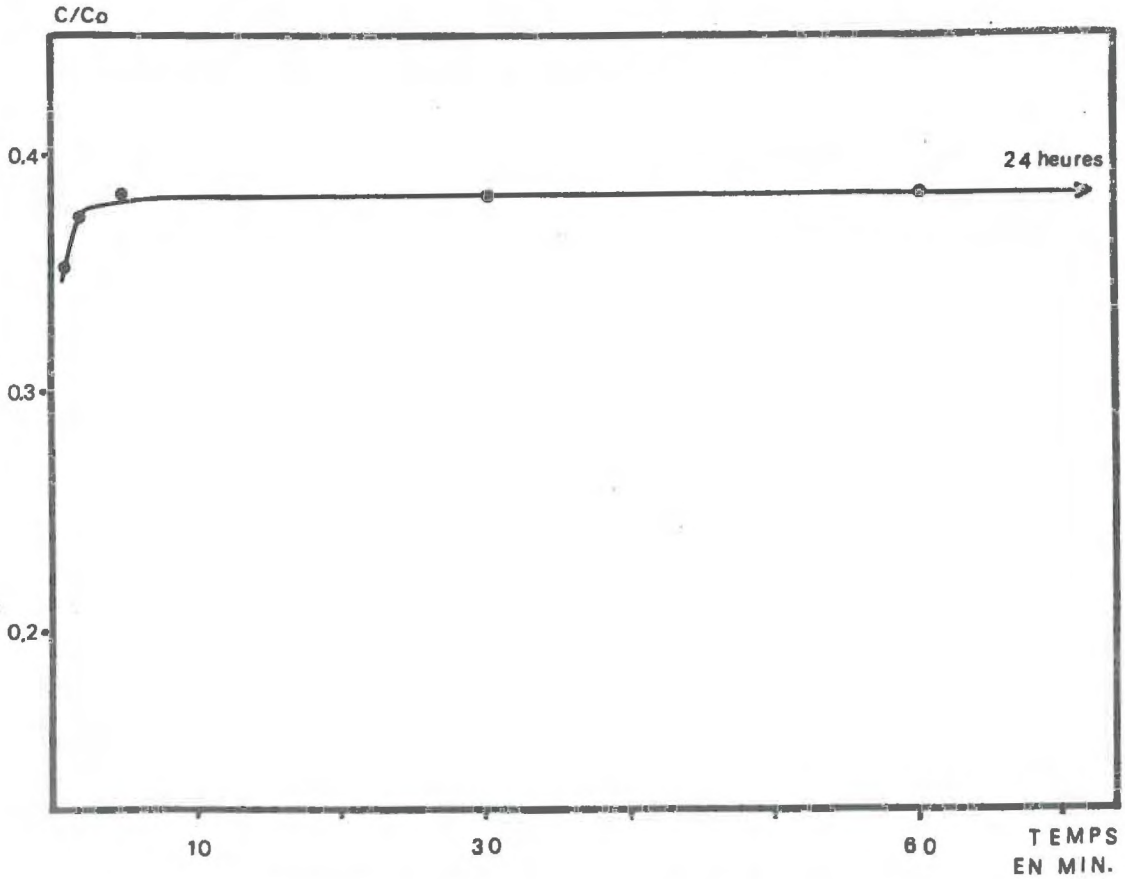


FIG. 7 — DESORPTION DU STRONTIUM 90 EN FONCTION DU TEMPS DANS LE SABLE DE MONTPELLIER.

Nos expériences ont été réalisées dans des flacons en polyéthylène contenant 10 g de sable.

Pour l'étude de l'adsorption, nous sommes partis d'un volume de 100 ml d'eau dans lequel nous avons ajouté des faibles volumes (< 1ml) de solution marquée en strontium de concentrations croissantes. Pour l'étude de la désorption, nous avons dilué jusqu'à 16 fois, avec de l'eau, un volume de 50 ml de solution de strontium.

Tout au long des expériences, nous avons maintenu une agitation du sable à l'intérieur du liquide et vérifié que le pH restait voisin de 6,5-7, comme dans toutes nos expériences de déplacements ; Baetsle (25) et Rançon (26) ont en effet montré l'importance du pH dans les mesures d'adsorption.

Après chaque addition de solution marquée ou d'eau, nous avons mesuré la concentration en strontium dans la phase liquide, suivant la méthode de filtration décrite précédemment.

On peut donc, pour chaque concentration à l'équilibre dans la solution, calculer la quantité de strontium 90 fixée sur le sable. Les résultats expérimentaux sont portés sur la figure 8 .

- Influence de la température

Nous donnons deux séries de mesures d'adsorption pour des températures respectives de 25 et 5° C. Il apparaît clairement que la fixation du strontium sur le sable croît sensiblement avec la température. En effet, à concentration égale dans la phase liquide, on observe des écarts de l'ordre de 100 % de la quantité de strontium retenue pour une variation de température de 20° C. La série de mesures précédente mise à part, l'ensemble de nos expériences, essais par contact ou écoulemements en milieu poreux, sont effectués à une température voisine de 25° C.

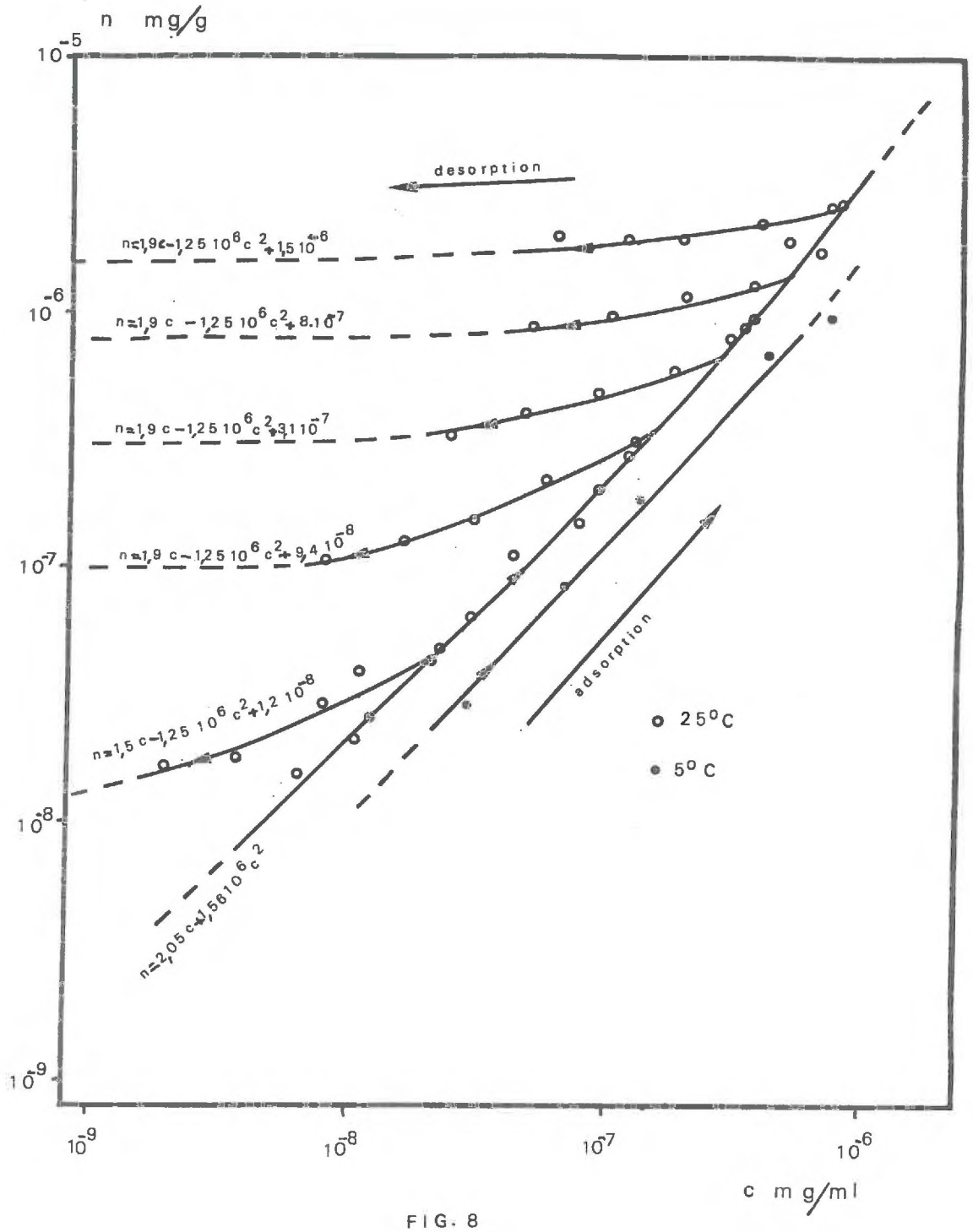

n mg/g
10-5
10-6
10-7
10-8
10-9
desorption
n=1,96c-1,25 10^6 c^2+1,5 10^-6
n=1,9 c -1,25 10^6 c^2+ 8.1 10^-7
n=1,9 c-1,25 10^6 c^2+3,1 10^-7
n=1,9 c-1,25 10^6 c^2+ 9,4 10^-8
n=1,5 c-1,25 10^6 c^2+1,2 10^-8
n=2,05 c+1,56 10^6 c^2
adsorption
25°C
5° C
10-9
10-8
10-7
10-6
c mg/ml

FIG. 8

- Adsorption

La quantité de strontium fixée, n, augmente régulièrement avec la concentration C à l'équilibre dans la phase liquide et ce, suivant la relation empirique :

$$n = 2{,}05\ C + 1{,}56.10^{6}\ C^{2}$$

avec n, en milligrammes par gramme de sable,
et C, en milligrammes par millilitre de solution.

On remarque que, dans la gamme des concentrations prises en compte, le terme du second degré en C n'est pas négligeable. L'assimilation de l'isotherme d'adsorption à une relation linéaire paraîtrait ici abusive.

- Désorption

En revanche, lorsque C décroît, n diminue lentement et tend vers une valeur non nulle lorsque la concentration dans la phase liquide tend vers 0. Cette valeur limite, ko, correspond à la quantité de strontium retenue par le sable après le passage du traceur.

Pour les concentrations à l'équilibre C, supérieures à 10^{-7} mg/ml, il semble que l'on puisse représenter convenablement toutes les courbes de désorption par une relation de la forme :

$$n = 1{,}9\ C - 1{,}25.10^{6}\ C^{2} + ko$$

Il apparaît donc que la quantité de strontium 90, fixée par unité de poids de sable de Montpellier, varie de façon hystérétique en fonction de la concentration à l'équilibre dans la phase liquide.

CHAPITRE TROISIEME

ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INFLUENCE DES ECHANGES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LA PROPAGATION DES TRACEURS

Les essais par contact ont mis en évidence des phénomènes d'échange plus ou moins importants entre deux traceurs : l'iode 131 et le strontium 90 d'une part, et trois types de milieux poreux d'autre part.

Nous nous proposons d'observer, dans ce qui suit, l'influence de ces mêmes phénomènes au cours de déplacements unidimensionnels.

Comme lors de la détermination des propriétés dispersives, les expériences effectuées consistent à déplacer l'eau qui sature initialement une colonne de milieu poreux par un traceur (ou inversement).

Le déplacement a lieu à débit constant, et l'on observe, à l'issue de la colonne, les variations des concentrations en traceur en fonction du volume déplacé.
Les conditions expérimentales sont identiques, pour l'essentiel, à celles mentionnées précédemment (§ I-2.2).

Les expériences ont été réalisées en "double marquage" c'est-à-dire que le fluide déplaçant est composé d'une solution aqueuse comportant simultanément du tritium et de l'iode 131 (ou du strontium 90). Comme on l'a vu au Chapitre Premier, (§ I-2.1), le tritium, au moins dans les conditions où nous sommes placés, se comporte comme un marqueur. Il situe exclusivement les phénomènes dispersifs. Le double marquage permet alors de déceler, par simple comparaison des courbes "concentration des effluents - volume déplacé" relatives aux deux traceurs , l'existence de phénomènes d'échange entre la phase solide et le traceur considéré.

Comme pour des essais statiques, l'iode 131 et le strontium 90 sont utilisés sans entraîneur et sont injectés dans des colonnes ayant les dimensions suivantes :

longueur : 54,5 cm, diamètre 5,6 cm pour les expériences avec l'iode ;
longueur : 25 cm, diamètre 3 cm pour les expériences avec le strontium.

Nous avons procédé soit à des injections continues de traceur, soit à des injections discontinues.

3 - 1 ETUDE DU COMPORTEMENT DE L'IODE 131

Etant donné que l'iode paraît à priori susceptible d'être utilisé en tant que traceur dans des expériences de terrain, nous avons effectué, pour chacun des trois milieux poreux, au moins un déplacement à une vitesse voisine de 2mètres/jour (environ 2.10^{-3} cm/s) ; en effet, on admet généralement que les vitesses d'écoulement dans les aquifères sont de l'ordre du mètre par jour.

Les caractéristiques des expériences réalisées sont indiquées dans le tableau ci-après :

N° de l'expérience	Milieu poreux	type d'injection	Concentration initiale en INa (mg/ml)	Dimension de l'impulsion ramenée au volume des pores	Vitesse du déplacement (cm/s)
1	Sable de Fontainebleau	continue	10^{-6}		0,143
2		continue	10^{-6}		0,014
3		continue	10^{-6}		0,000192
4		discontinue	5.10^{-6}	0,039	0,0105
5	Sable de Montpellier	continue	10^{-6}		0,115
6		continue	5.10^{-4}		0,0213
7		continue	10^{-6}		0,000202
8		discontinue	5.10^{-6}	0,022	0,0117
9	Mélange sable et sol	continue	10^{-5}		0,00219

Tableau 3

Les résultats des expériences 1 à 9 sont reportés respectivement sur les figures 9 à 17 sous la forme des variations de la concentration réduite en traceur dans les effluents en fonction du nombre sans dimension Ve/Vp, Ve étant le volume d'effluent recueilli à l'issue de la colonne et Vp le volume des pores.

Sur chaque figure, on a également tracé la courbe théorique relative au tritium et calculée à partir de l'équation de la dispersion.

Sur les figures 9 et 12, l'iode semble se déplacer légèrement plus vite que le tritium dans le sable de Fontainebleau. Trouver un élément se déplaçant plus vite que le tritium, ce qui ne peut être imputé à la différence des coefficients de diffusion moléculaire ($2,44.10^{-5}$ cm^2/s pour le tritium et $2,08.10^{-5}$ cm^2/s pour l'iode (32)), est assez surprenant. Ceci est également noté par Corey (17), à la suite d'expériences réalisées en double marquage tritium-chlore, dans un sable exclusivement siliceux. Corey a montré que l'avance du chlore par rapport au tritium augmente avec la longueur de la colonne où ont lieu les déplacements et explique cela par le fait que, pour le chlore, le mélange s'effectue dans un volume plus faible que pour le tritium. En effet, le sable utilisé possède une faible capacité d'échange d'anions et les ions Cl^- seraient repoussés électriquement de la surface des grains de sable.

Cependant, comme le laissaient prévoir les essais statiques, la différence entre la récupération de l'iode et celle du tritium est assez peu significative et on peut conclure à l'abs ence de phénomène d 'échange entre l'iode et le sable de Fontainebleau pour des temps de contact de quelques dizaines d'heures.

Dans le sable de Montpellier, on retrouve la même avance de l'iode sur le tritium aux vitesses importantes, car les temps de séjour de l'iode dans le milieu poreux sont trop brefs (2 heures) pour que se manifeste l'adsorption mise en évidence au cours des essais statiques. Par contre, pour l'expérience à faible vitesse, où le temps de séjour est de l'ordre de 75 heures, la concentration en iode, à l'issue de la colonne, atteint la concentration initiale avec un certain retard sur le tritium et l'adsorption se manifeste clairement. Il y a un déficit de $1,15.10^{-5}$ g d'iode ; le sable a donc fixé environ $5,75.10^{-8}$ g/g.

Dans le mélange de sable et de sol qui contient 7,5 % d'argiles, l'adsorption de l'iode apparaît encore plus clairement au bout d'un temps de séjour dans la colonne de 7 heures et la concentration en iode de l'effluent ne tend que très lentement vers la concentration initiale.

Conclusion :

Comme dans les essais statiques, l'adsorption de l'iode varie nettement suivant la nature du milieu poreux, mais sa cinétique d'échange, très lente, rend difficile l'interprétation quantitative des résultats.

3 - 2 ETUDE DU COMPORTEMENT DU STRONTIUM 90

Rappelons que les expériences qui mettent en jeu une solution de strontium ont été poursuivies dans le but de mettre au point une méthodologie d'étude du transfert d'un traceur sujet à des intéractions avec le milieu poreux dans lequel il transite. Aussi, comme nous l'avons fait pour l'étude des relations d'échanges, nous nous sommes limités à effectuer des déplacements dans du sable de Montpellier.

Le détail des expériences est indiqué dans le tableau 4 ci-après :

N° de l'expérience	Type d'injection	Dimension de l'impulsion ramenée au volume des pores	Concentration initiale en ^{90}Sr (mg/ml)	Vitesse du déplacement (cm/s)
10	Continue		$2,4.10^{-7}$	$8,23.10^{-2}$
11	Continue		$2,4.10^{-7}$	$9,11.10^{-2}$
12	discontinue	9,86	$4,8.10^{-7}$	$6,58.10^{-2}$
13	discontinue	6,83	$2,4.10^{-7}$	$1,24.10^{-1}$

Tableau 4

Les vitesses de déplacement sont à la fois suffisamment lentes pour que l'on puisse admettre qu'à chaque instant l'équilibre des échanges entre les phases solide et liquide est atteint, et assez rapides pour être compatibles avec les contingences de la pratique opératoire.

Les expériences 10, 11, 12 et 13 sont reportées respectivement sur les figures 18, 19, 20 et 21.

On observe un net décalage des courbes relatives au strontium et au tritium, décalage que l'on peut évaluer à 7 fois environ le volume des pores. On a donc des courbes caractéristiques d'une adsorption, comme le rapportent Nielsen et Biggar (18), (33).

On peut, dans chaque expérience, chiffrer le déficit en strontium récupéré dans les effluents par rapport à la quantité de traceur injectée. Ce déficit est constitué par le strontium fixé sur le sable de la colonne ; ramenés au poids de sable correspondant, les taux de rétention s'établissent comme suit :

Expérience N°	Taux de rétention (en mg de Sr par gramme de sable)	Concentration initiale Co des solutions injectées(mg/ml
10	$4,1.10^{-7}$	$2,4.10^{-7}$
11	$4,6.10^{-7}$	$2,4.10^{-7}$
12	8.10^{-8}	$4,8.10^{-7}$
13	4.10^{-8}	$2,4.10^{-7}$

- Expériences 10 et 11 (Injections continues)

Les taux de rétention,associés à la valeur correspondante Co des solutions injectées, soit $2,4.10^{-7}$ mg/ml, constituent des points de l'isotherme d'adsorption. En effet, en fin d'expérience, toute la colonne est saturée de solution à la concentration Co, concentration en équilibre avec la quantité de strontium fixée sur la phase solide et caractérisée par un taux de rétention moyen de $4,4.10^{-7}$ mg/g.

Il est intéressant de comparer les valeurs précédentes avec l'isotherme d'adsorption déterminé au chapitre précédent (Figure 26). On remarque alors que, à l'équilibre et pour une même concentration de la solution, les quantités de strontium fixées sur le sable lors des essais par contact (Chapitre Deuxième) sont supérieures de 25 % environ à celles fixées lors des essais en colonne .
Ceci est très vraisemblablement dû, comme le notent Lallemand (16) et Van Waume (34), au fait que la surface de contact entre la solution et le matériau est toujours moindre dans les essais en colonne, c'est-à-dire lorsque le milieu poreux est compact .

- Expériences 12 et 13 (Injections discontinues)

Des phénomènes du même ordre sont observés en désorption. Les taux de rétention mesurés, pour les expériences 12 et 13, caractérisent des équilibres avec une concentration nulle dans la phase liquide. Ils constituent donc des valeurs

limites (k_o) des isothermes de désorption correspondant à la concentration maximum en strontium atteinte au cours des déplacements respectifs en colonne soit, pour les deux expériences, des concentrations très voisines de la concentration initiale Co.
On remarque (Figure 26 et 27, respectivement) qu'il n'est pas possible d'apparenter les isothermes de désorption déterminés en colonne * à la famille des isothermes issus des essais par contact et caractérisés par une relation du type :

$$n = 1,9\ C - 1,25.10^{6}\ C^{2} + k_o$$

* En toute rigueur, nous ne sommes pas en mesure de tracer ces isothermes puisque nous ne disposons que de deux points correspondant à $C = C_o$ et $C = 0$. On peut toutefois en proposer une estimation raisonnable en se référant aux résultats des simulations relatées au chapitre suivant. Les vérifications expérimentales indispensables seront entreprises prochainement.

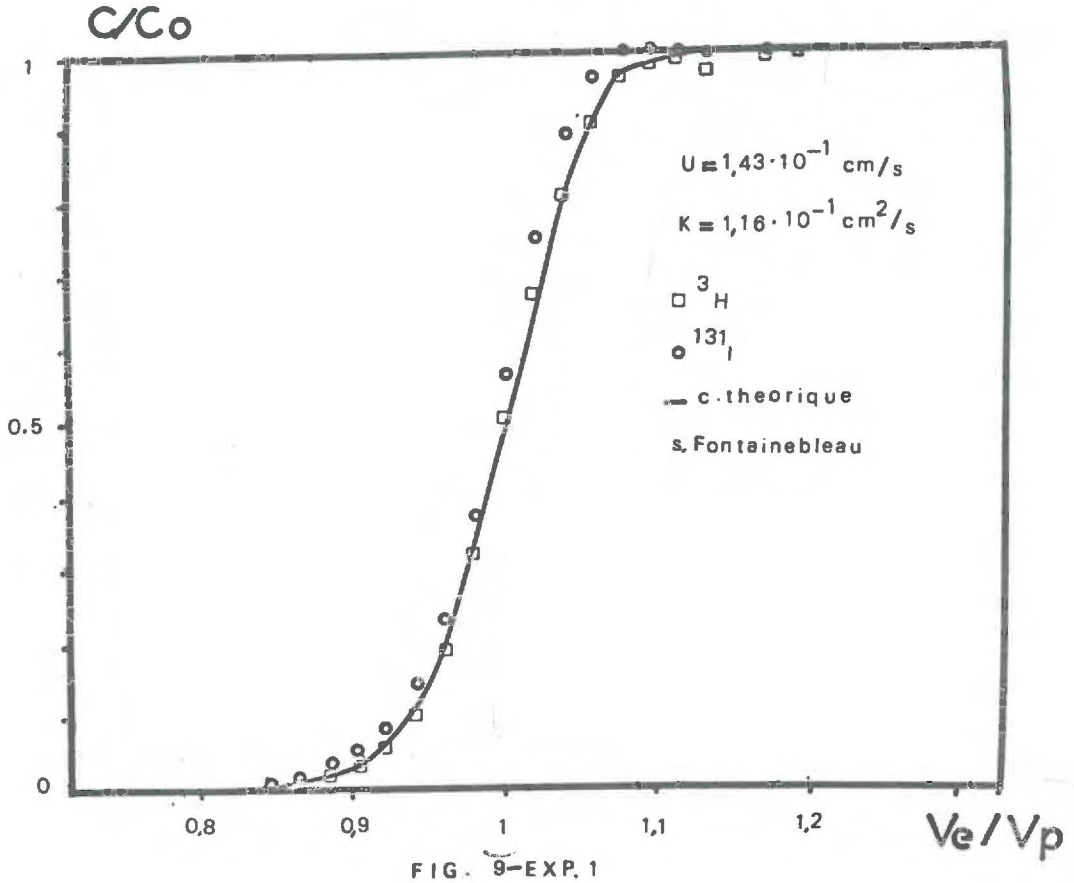


FIG. 9—EXP. 1

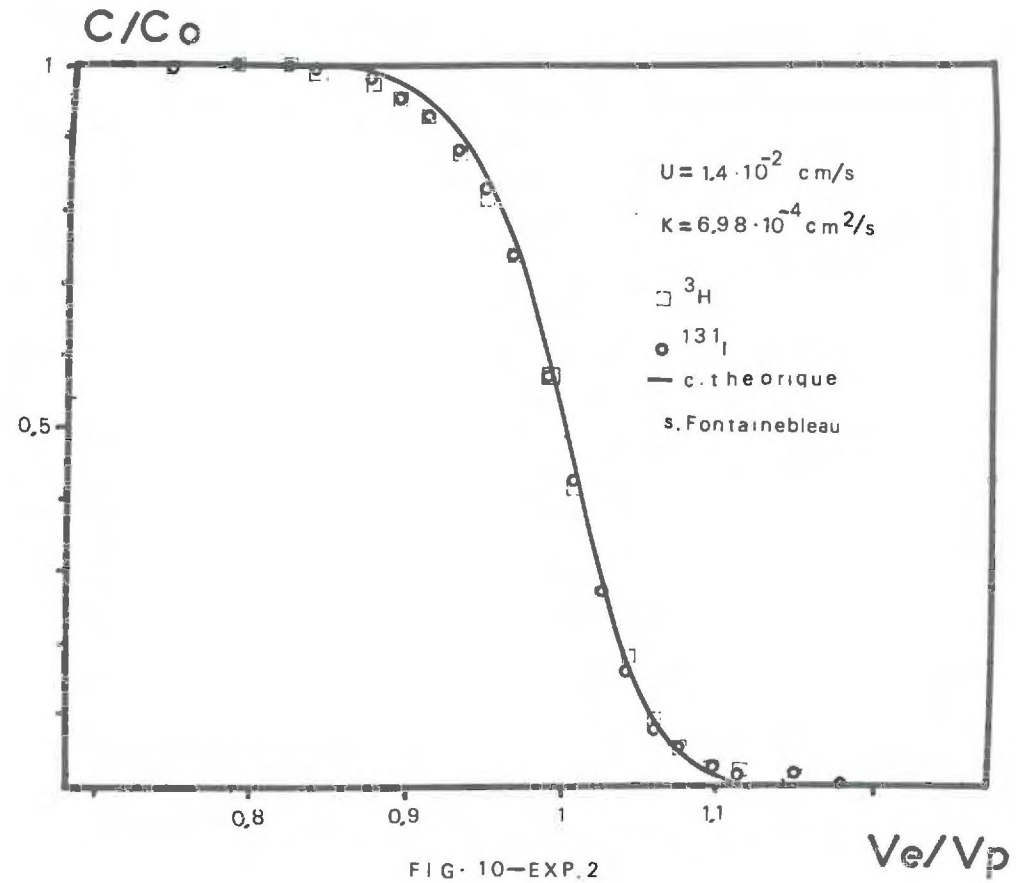


FIG. 10—EXP. 2

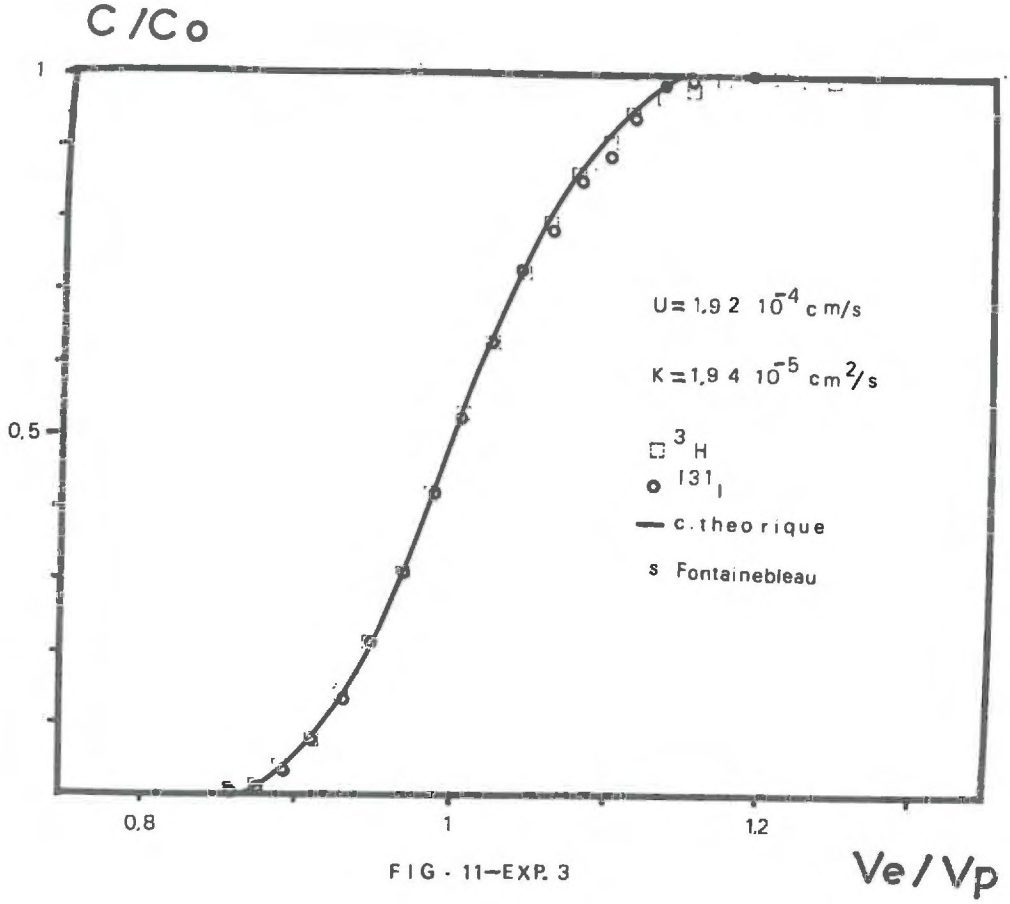


FIG - 11—EXP. 3

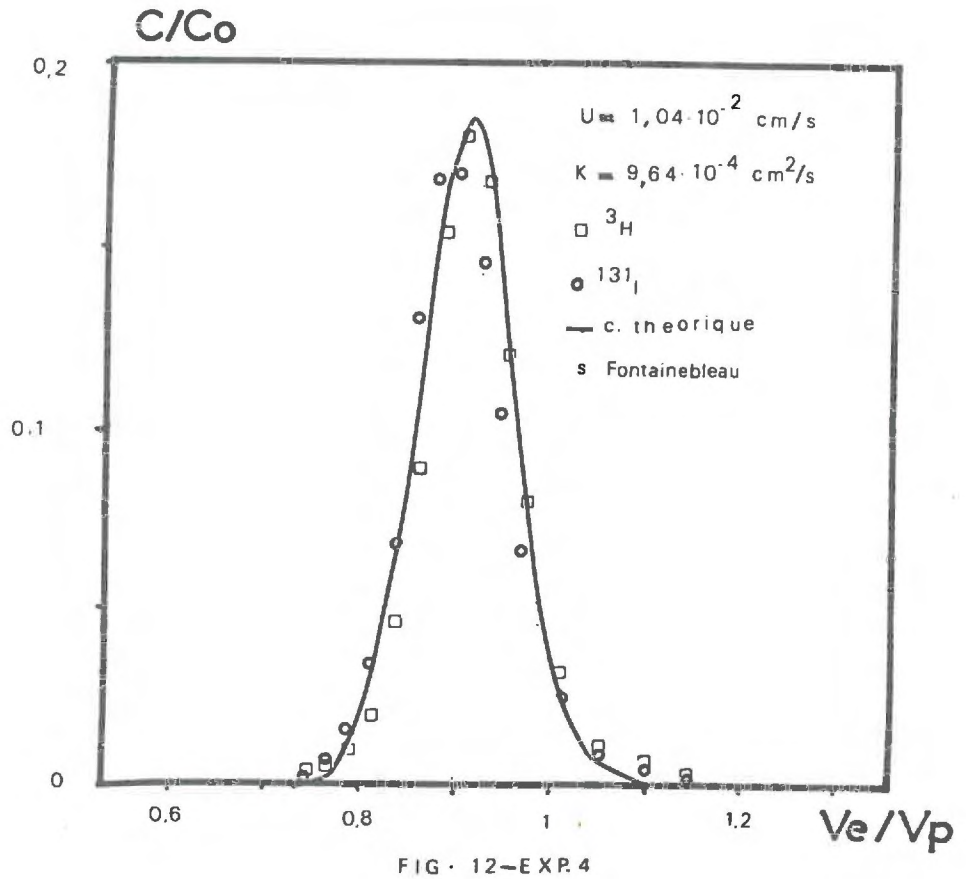


FIG · 12—EXP. 4

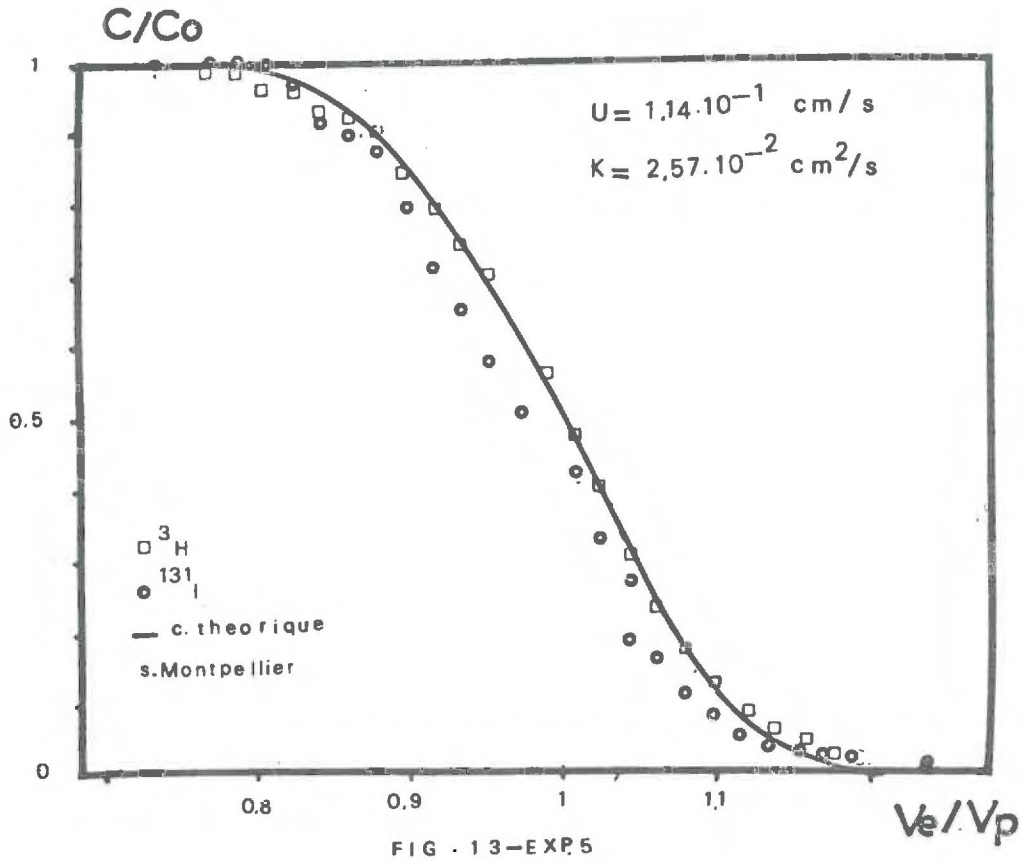


FIG · 13—EXP. 5

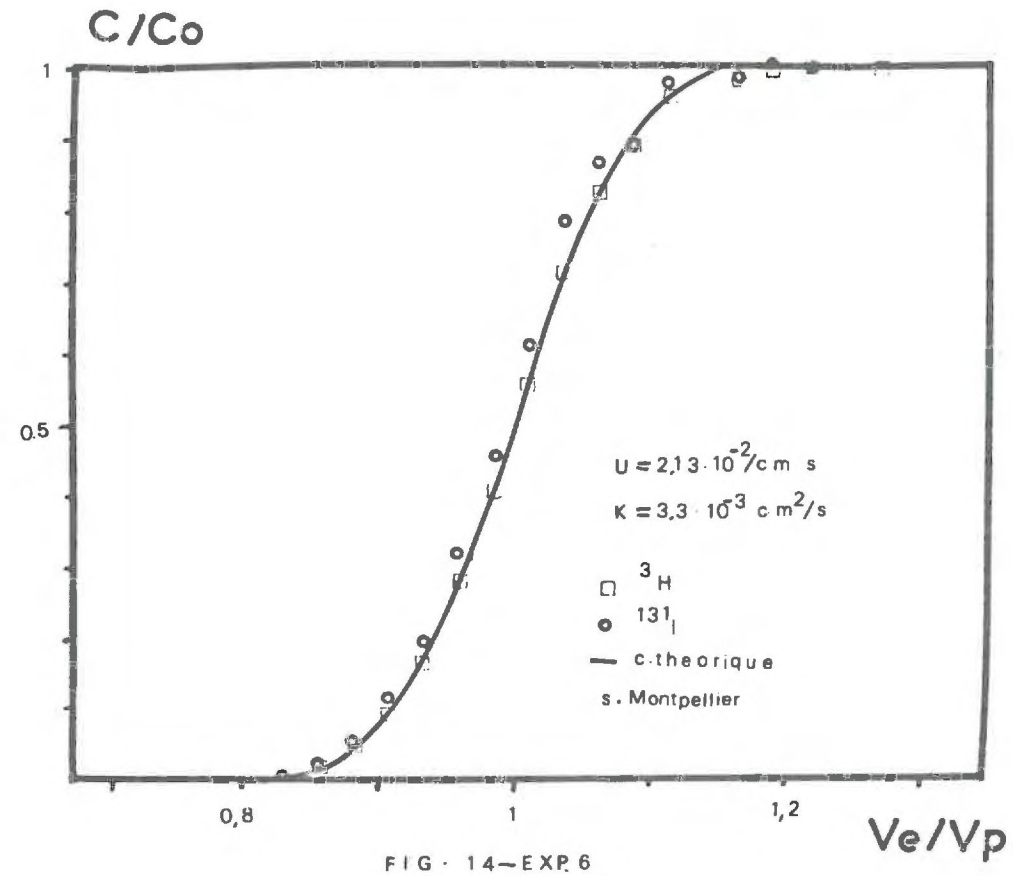


FIG · 14—EXP. 6

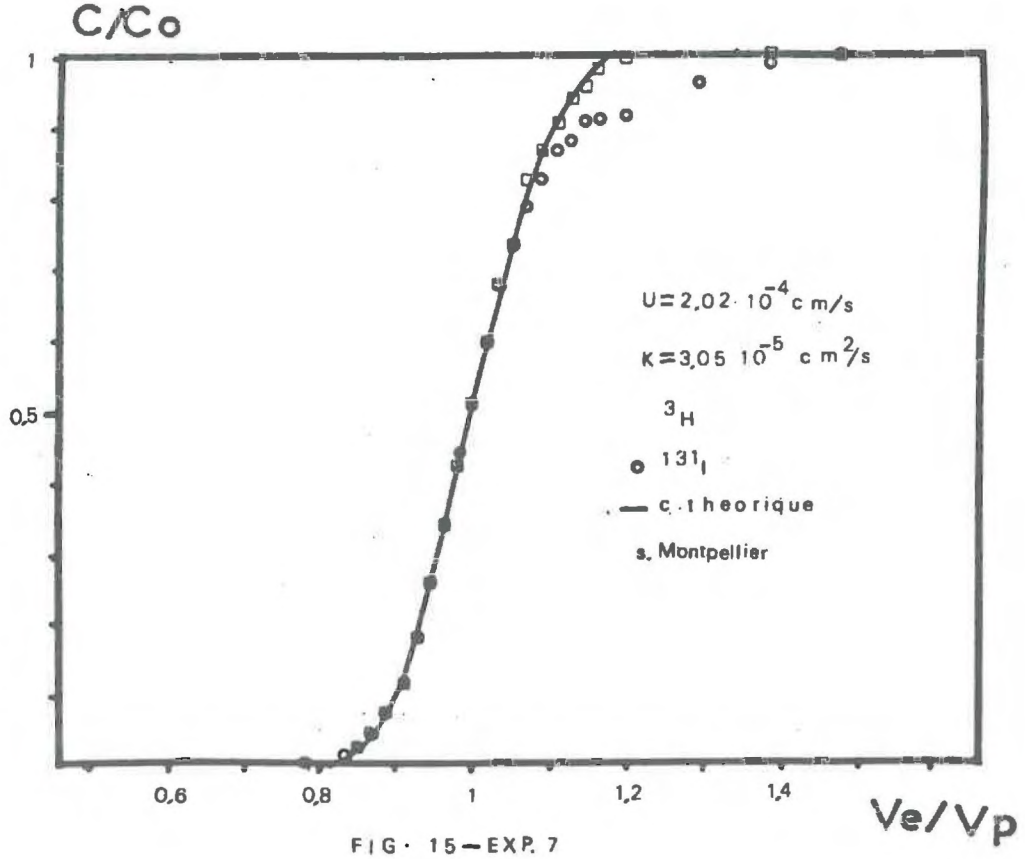


FIG. 15—EXP. 7

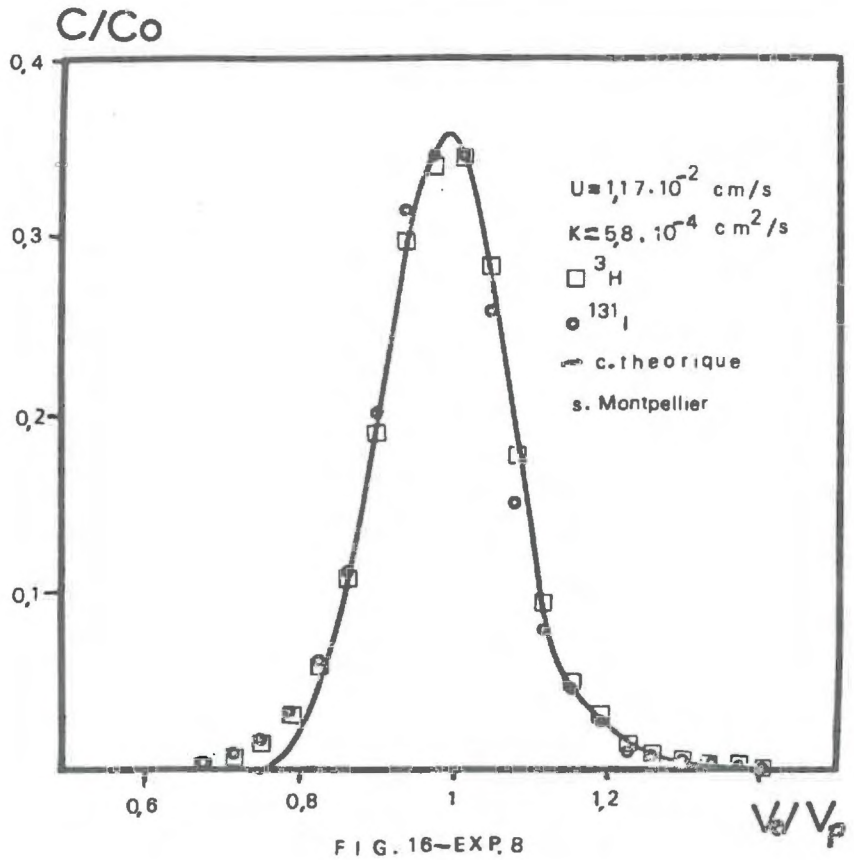


FIG. 16—EXP. 8

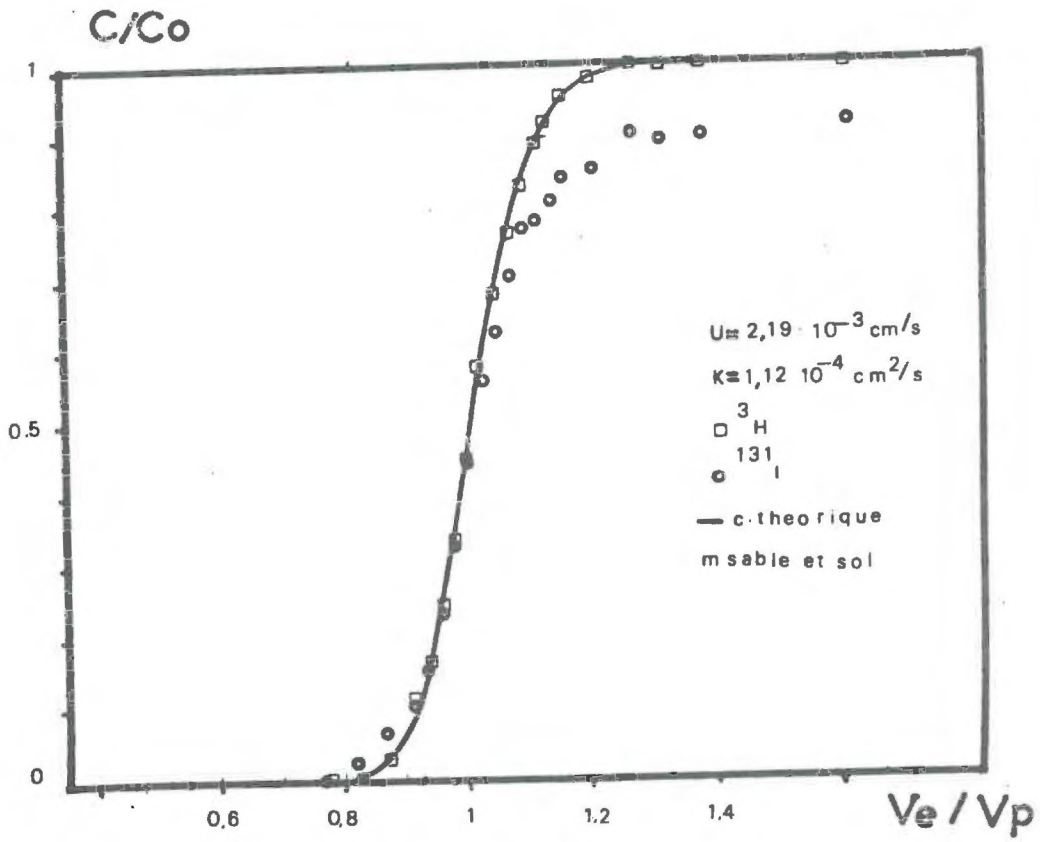

C/Co
1
0.5
0
0,6
0,8
1
1,2
1,4
Ve / Vp
U= 2,19 10⁻³ cm/s
K=1,12 10⁻⁴ cm²/s
□ ³H
○ ¹³¹I
— c.theorique
m sable et sol

FIG. 17-EXP. 9

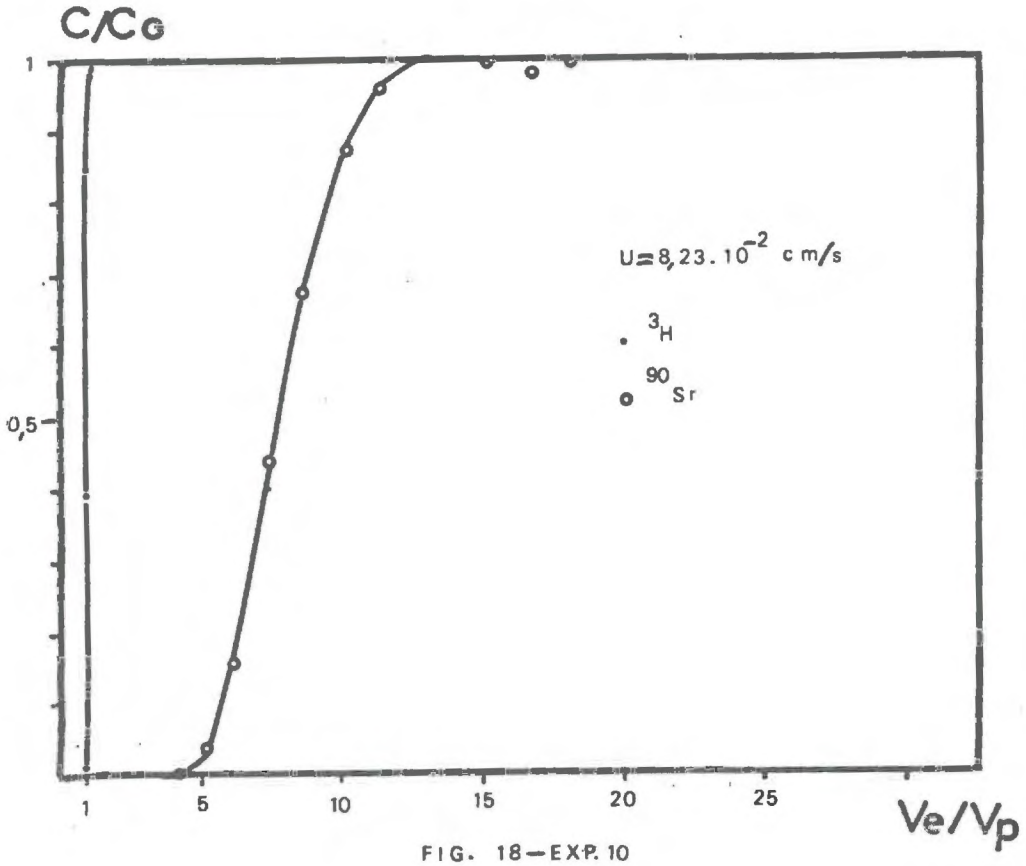


FIG. 18—EXP. 10

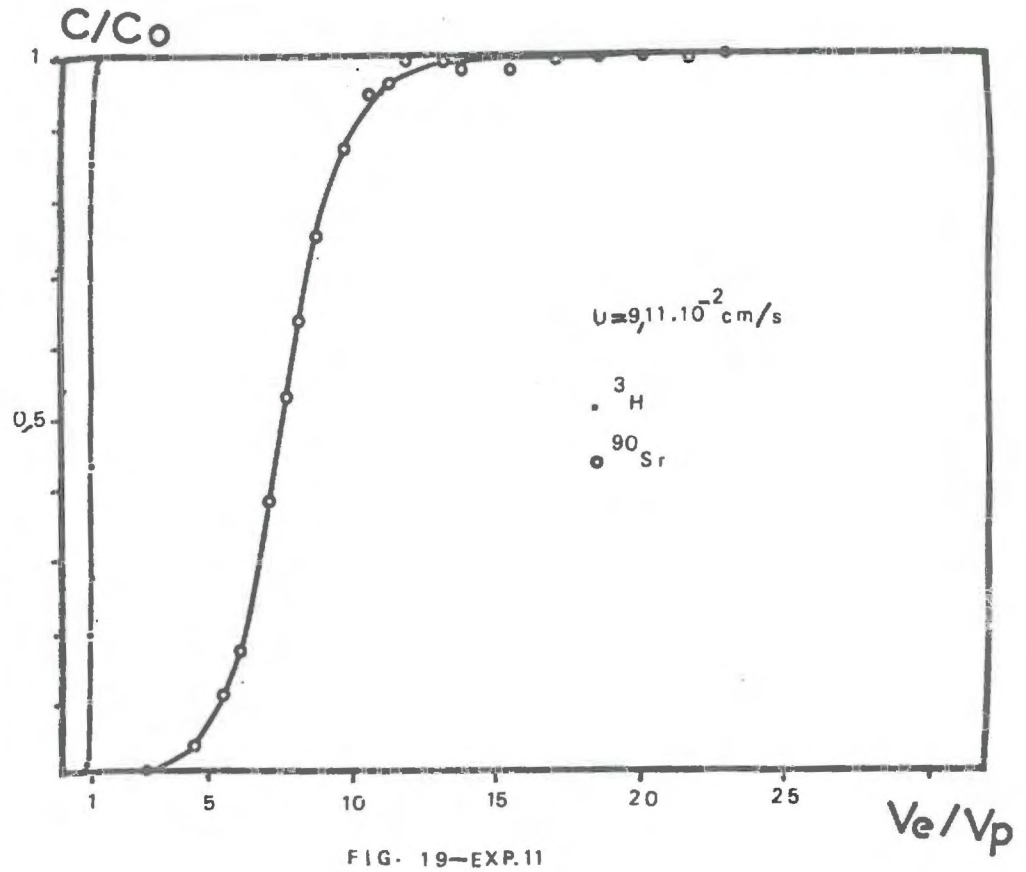


FIG. 19—EXP. 11

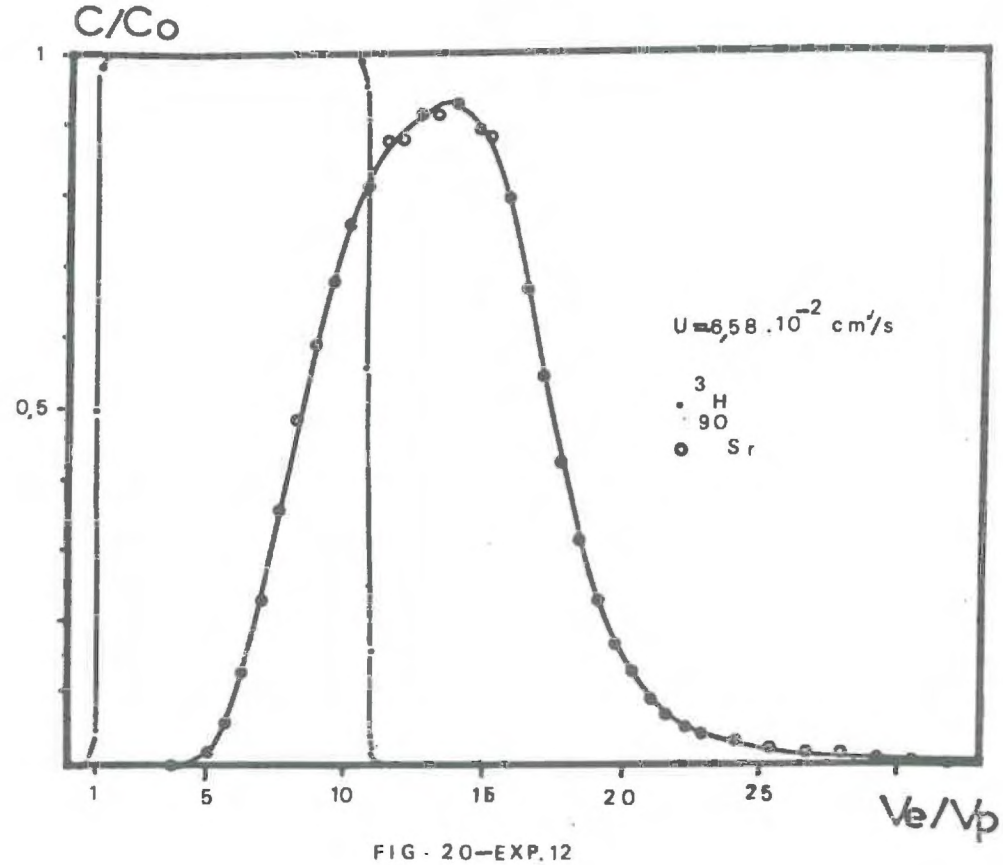


FIG - 20—EXP. 12

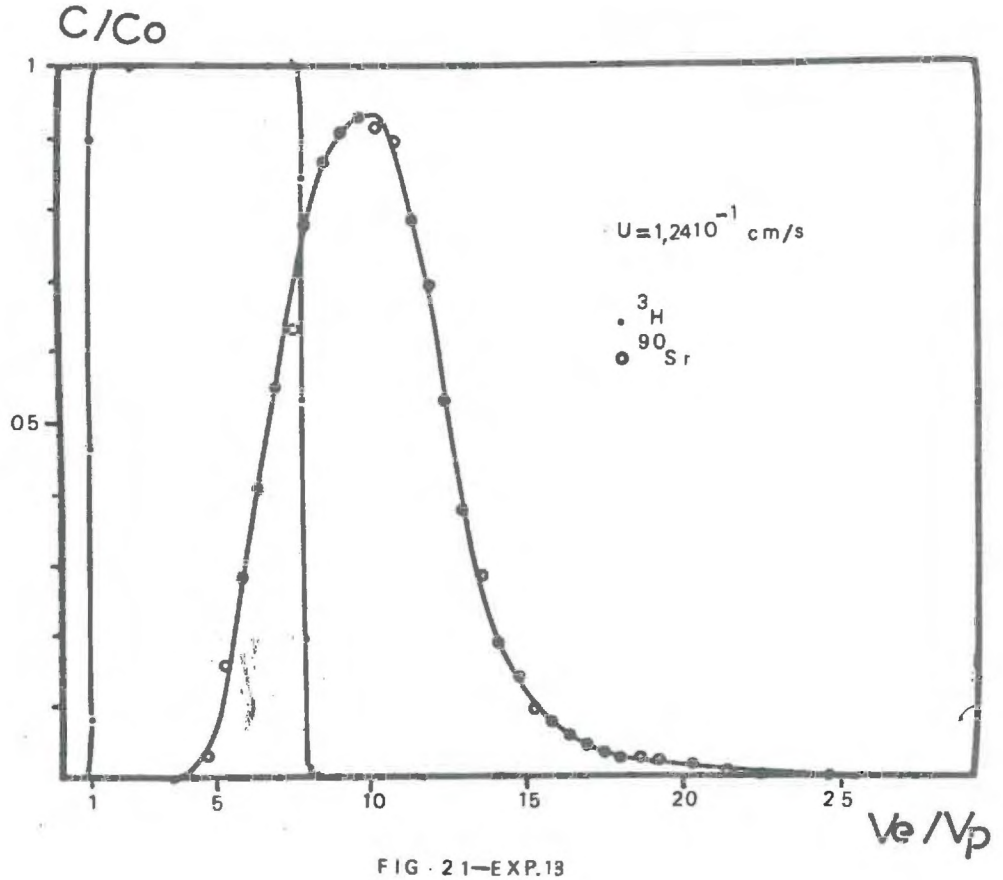


FIG - 21—EXP. 13

CHAPITRE QUATRIEME

ESSAI D'UN MODELE THEORIQUE DE PROPAGATION D'UN TRACEUR

L'objet de cette quatrième partie consiste à vérifier la possibilité d'utiliser la formulation mathématique des phénomènes de propagation proposée par Lapidus et Amudson (35) pour simuler le transport du strontium dans le sable de Montpellier.

4 - 1 LA THEORIE DE LAPIDUS ET AMUDSON - GENERALITES

Les travaux relatifs aux transports de produits échangeables en milieu poreux, et les plus proches de notre recherche, sont le fait d'agronomes. Ceux-ci s'intéressent essentiellement aux transports de cations dans les sols ; ils utilisent à cette fin les théories développées avant eux par des spécialistes de la chromatographie.

C'est ainsi que, parmi les différentes théories chromatographiques appliquées au problème qui nous intéresse, la théorie de Lapidus et Amudson occupe une place particulièrement importante. En effet, ces auteurs ont eu le mérite de proposer, dès 1952, une théorie tenant compte simultanément et de façon explicite de la dispersion et des phénomènes d'échanges.

La propagation d'un traceur est alors décrite, pour un déplacement unidimensionnel, par l'équation :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = K \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - U \frac{\delta C}{\delta x} - \rho \frac{1-\phi}{\phi} \frac{\delta n}{\delta t} \qquad (5)$$

qui n'est autre que l'équation de la dispersion corrigée par un terme supplémentaire qui rend compte des phénomènes d'échanges.

ϕ est la porosité du milieu poreux et n, la quantité de produit adsorbé par unité de poids de milieu poreux.

Remarque : Le terme d'adsorption est aussi rencontré sous la forme $\frac{1}{\phi} \frac{\delta n}{\delta t}$ lorsque n est défini comme la quantité de produit adsorbé par unité de volume de matériau adsorbant.

Une hypothèse essentielle,et sans doute celle qui limite de plus le champs d'application de la théorie, tient à ce qu'elle suppose que, à chaque instant, il y a équilibre des concentrations en traceur entre la phase liquide en écoulement et la phase solide immobile. Cette hypothèse peut encore s'exprimer en disant que n est uniquement fonction de C.

Ce modèle peut s'appliquer avec succès lorsque les phénomènes d'échanges entre phases sont suffisamment rapides devant la vitesse de circulation du fluide dans le milieu poreux. Comme le signalent Sung-Ho-Lai et Jurinak (27), la condition précédente peut être satisfaite lorsque l'on a affaire au transport d'un cation ; en effet, l'équilibre des échanges est généralement rapidement atteint dans ce cas, comme nous l'avons observé avec le strontium.

4 - 2 LE TERME D'ADSORPTION

Nous noterons au passage que la plupart des auteurs font abstraction des phénomènes d'hystérésis dans les réactions d'échanges entre phases. La relation entre n et C est alors généralement constituée par une isotherme d'adsorption déterminée à la suite d'essais statiques ou après déplacements dans une colonne de milieu poreux, selon les méthodes définies aux chapitres précédents.

Il y a plusieurs façons de traiter le modèle de Lapidus et Amudson selon l'expression mathématique de la relation expérimentale n (C). L'approche la plus simple consiste à assimiler l'isotherme d'adsorption à une relation linéaire (38) de la forme :

$$n = k_o + k_1 C$$

Le terme d'adsorption de l'équation (5) s'écrit alors :

$$\rho \frac{1-\varnothing}{\varnothing} \frac{\delta n}{\delta t} = \rho \frac{1-\varnothing}{\varnothing} \frac{\delta n}{\delta C} \frac{\delta C}{\delta t} = \rho \frac{1-\varnothing}{\varnothing} k_1 \frac{\delta C}{\delta t}$$

D'où l'équation de propagation devient :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = K \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - U \frac{\delta C}{\delta x} - \rho \frac{1-\phi}{\phi} k_1 \frac{\delta C}{\delta t}$$

ou encore :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \frac{K}{1+\rho \frac{1-\phi}{\phi} k_1} \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - \frac{U}{1+\rho \frac{1-\phi}{\phi} k_1} \frac{\delta C}{\delta x}$$

On est ainsi ramené à une équation du type de la dispersion soluble analytiquement et l'isotherme d'adsorption linéaire se traduit simplement par un retard dans la propagation du traceur et par une amplification de la zone de mélange entre l'eau non marquée et l'eau additionnée de traceur.

Les courbes d'adsorption caractéristiques rapportées dans la littérature (18) (33) sont généralement dissymétriques et présentent des trainées pour des concentrations C/Co proches de 1. Il apparaît alors qu'une approximation linéaire est insuffisante ; aussi peut-on proposer, avec Houghton (38) d'exprimer la non linéarité de l'isotherme d'adsorption par une relation polynomiale du type :

$$n = k_o + k_1 C + k_2 C^2 + k_3 C^3 + \ldots$$

De cette manière, si on se limite au terme du second degré, l'équation de propagation prend la forme :

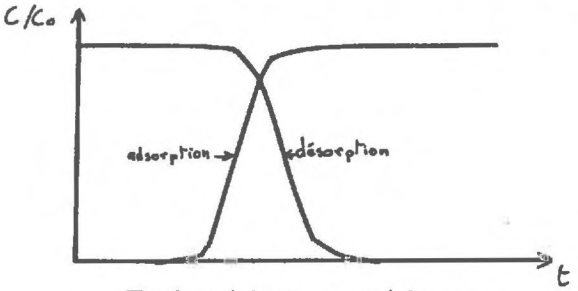
$$\frac{\delta C}{\delta t} = K \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - U \frac{\delta C}{\delta x} - \rho \frac{1-\phi}{\phi} (k_1 + 2k_2 C) \frac{\delta C}{\delta t}$$

ou encore : $$\frac{\delta C}{\delta t} \left(1+\rho \frac{1-\phi}{\phi} (k_1+2k_2 C)\right) = K \frac{\delta C}{\delta x^2} - U \frac{\delta C}{\delta x}$$

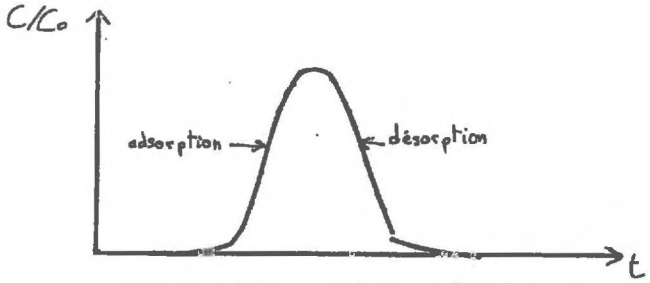
C'est cette formulation que nous avons retenue pour représenter la propagation du strontium dans le sable de Montpellier.

4 - 3 LE TERME DE DESORPTION

Comme nous l'avons déjà souligné, il est absolument indispensable de prendre en compte l'hystérésis dans les échanges entre phases si l'on veut représenter correctement la propagation du strontium dans le sable de Montpellier, dès lors que l'on considère une injection non continue de traceur.



Injection continue

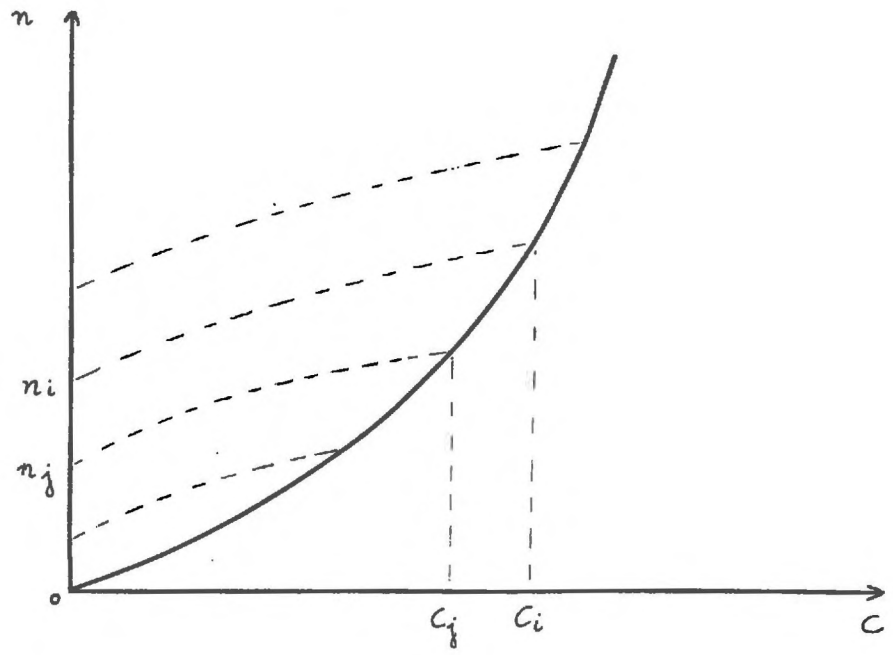


Injection discontinue

Au point de vue méthodologique, cette dernière proposition est importante puisque, d'une part, elle offre plus de généralité (l'injection continue constituant un cas particulier de l'injection discontinue) et que, d'autre part, l'introduction accidentelle de produits en solution dans les aquifères s'apparente à l'injection discontinue.

Ceci nous a conduit à compliquer sensiblement l'expression de l'équation de propagation puisque l'on se trouve en présence de plusieurs relations n(C) :

- une relation d'adsorption unique (on injecte une seule impulsion de traceur) donnée sous la forme d'une équation du second degré,
- une infinité de relations de désorption : à chaque section de la colonne de milieu poreux correspond une relation de désorption particulière. Soient C_i et C_j respectivement, les concentrations maximum atteintes par le traceur dans les sections (i) et (j) de la colonne de milieu poreux ; il leur correspond les courbes de désorption respectives indiquées sur le schéma suivant :



L'équation de propagation peut ainsi se mettre sous la forme :

$$\frac{\delta C}{\delta t}\left(1+\rho\frac{1-\varnothing}{\varnothing}(k_1+2k_2C)\right) = K\frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - U\frac{\delta C}{\delta x} \quad \text{pour} \quad \frac{\delta C}{\delta t} > 0$$

c'est-à-dire lorsque, à une section donnée, la concentration en traceur augmente, et :

$$\frac{\delta C}{\delta t}\left(1+\rho\frac{1-\varnothing}{\varnothing}(k'_1+2k'_2C)\right) = K\frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - U\frac{\delta C}{\delta x} \quad \text{pour} \quad \frac{\delta C}{\delta t} < 0$$

lorsque la concentration du traceur décroît.

4 - 4 SIMULATION NUMERIQUE

4-4.1 Principe de la simulation

L'absence de solution analytique simple des équations de propagation que nous utilisons, la nécessité de passer d'une équation à une autre dès que la dérivée première de la concentration est négative, et la perspective de prolonger ce travail dans des espaces non plus unidimensionnels, mais bi ou tridimensionnels, nous ont conduits naturellement à adopter un procédé de simulation numérique.

La programmation est effectuée selon le procédé CSMP (Continuous System Modeling Program) qui constitue un langage intermédiaire entre la programmation FORTRAN et la simulation analogique.

L'équation de propagation a été discrétisée de la façon suivante :

$$\left(\frac{dC}{dt}\right)_i = \frac{1}{1+\rho\frac{1-\phi}{\phi}(k_1+2k_2C)}\left[\frac{K}{24dx^2}(-2C_{i-2} + 32C_{i-1} - 60C_i + 32C_{i+1} - 2C_{1+2}) - \frac{U}{12dx}(C_{i-2} - 8C_{i-1} + 8C_{i+1} - C_{i+}\right.$$

Un test sur le signe de dC commande le choix entre le facteur $k_1 + k_2C$ ou $k'_1 + k'_2C$ suivant que l'on a affaire à une adsorption ou une désorption, respectivement.

La structure du programme de calcul et les détails de mise au point sont développés dans l'annexe 4.

4-4.2 Simulation de la propagation du strontium dans le sable de Montpellier

4-4.2.1 Simulation de la propagation du strontium 90 sans phénomène de désorption (injection continue)

Nous nous sommes servis du modèle numérique :

- pour vérifier la possibilité de représenter la propagation du traceur à partir d'une approximation,
- pour déterminer les coefficients k_1 et k_2 correspondants, ce que l'on peut encore exprimer en disant que l'on a "ajusté" les paramètres k_1 et k_2 sur les résultats des expériences n° 10 et 11. Le procédé de visualisation lié au CSMP facilite grandement cette opération, puisqu'il permet de faire apparaître simultanément sur un écran cathodique les résultats expérimentaux et ceux du calcul numérique. [Le coefficient de dispersion relatif à chaque déplacement a été calculé à partir de la courbe 4 K/Do = f (Ud/Do) définie au chapitre I en prenant pour le coefficient de diffusion moléculaire du strontium 90 la valeur de $0,8.10^{-5} cm^2/s$ rapportée par Frissel (37) et Jacobs(39).]

On voit sur les figures 22 et 23 que, pour les valeurs $k_1 = 1,65$ et $k_2 = 1,25.10^6$, issues du processus d'ajustement, les courbes expérimentales coïncident bien avec les courbes calculées.

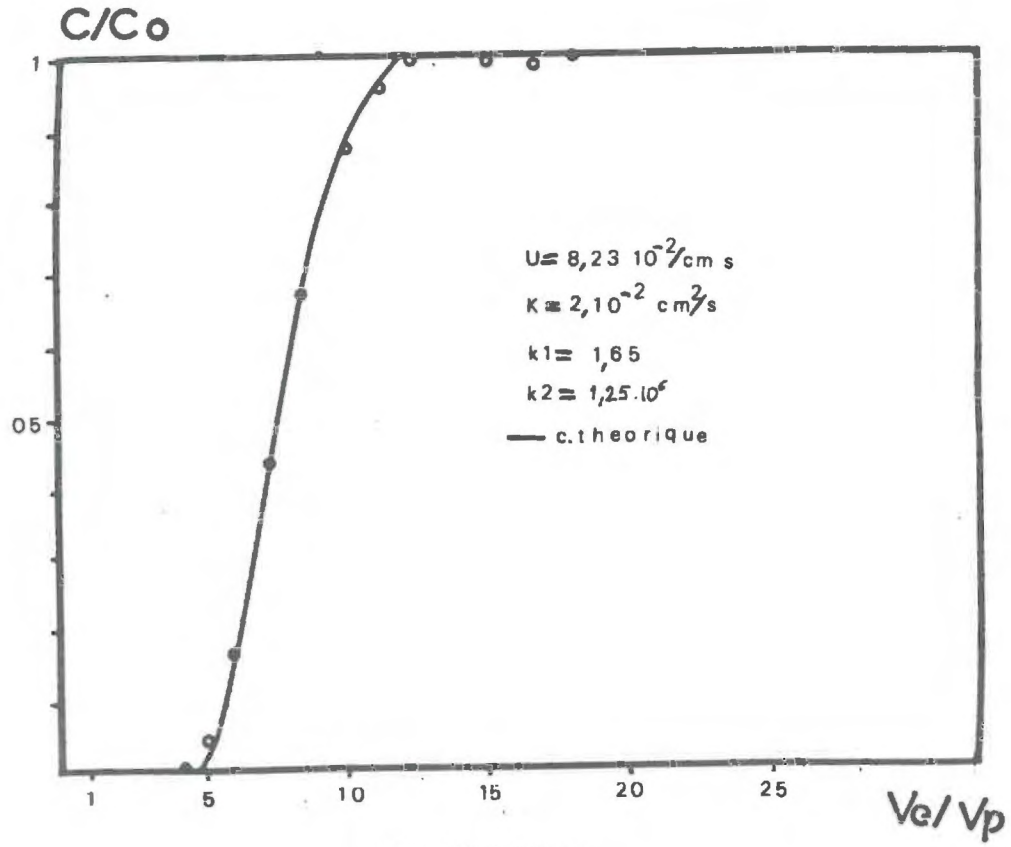


FIG. 22—EXP. 10

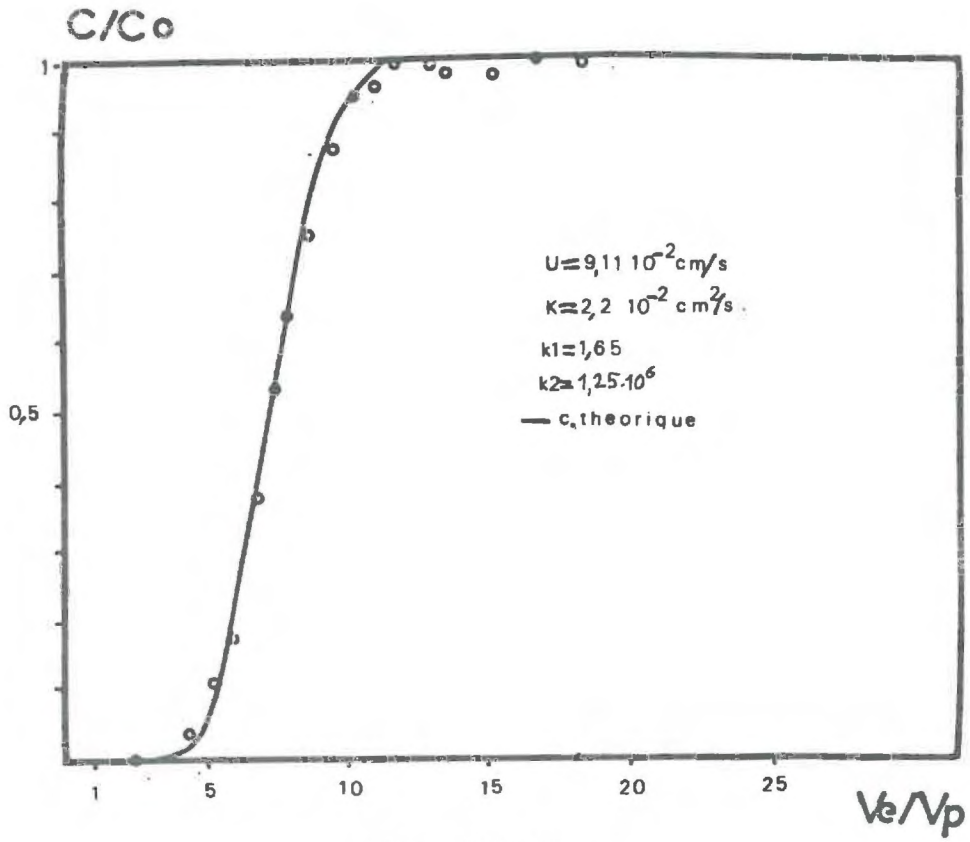


FIG. 23—EXP. 11

On peut alors tracer un isotherme d'adsorption correspondant aux résultats de l'ajustement numérique et constater sur la figure 26 qu'il est décalé d'environ 25 % vers une plus faible quantité de strontium fixée, par rapport à l'isotherme obtenu par les essais statiques.

Il est remarquable de constater que les valeurs de n en fonction de C, calculées à partir des expériences 10 et 11 (voir § 3-1.2) sont situées sur l'isotherme relatif aux résultats de la simulation. Il semble donc que les mesures d'adsorption obtenues au moyen d'essais dynamiques soient seules représentatives des échanges physico-chimiques entre le strontium et le sable de Montpellier. On peut toutefois espérer tirer parti des mesures effectuées en essais statiques en leur apportant la correction nécessaire due à la différence des surfaces d'échange entrant en jeu dans les deux types d'essais.

4-4.2.2 Simulation de la propagation d'une injection discontinue (adsorption et désorption)

Nous avons vu,en étudiant les relations d'échanges entre le strontium et le sable de Montpellier, que pour des concentrations supérieures à 10^{-7} mg/ml, on peut considérer que les constantes k'_1 et k'_2 sont identiques quelque soit le point à partir duquel la concentration dans la phase mobile commence à décroître. Ceci constitue une simplification importante car, le modèle n'utilisant que la dérivée de n en fonction de C, la constante ko disparaît et l'on peut alors caractériser toutes les courbes de désorption par les deux seuls paramètres k'_1 et k'_2.

De la même façon que précédemment, nous avons simulé les déplacements correspondant aux expériences 12 et 13 et ajusté les paramètres k_1, k_2, k'_1 et k'_2 dont les valeurs sont regroupées dans le tableau 5.

	k_1	k_2	k'_1	k'_2
expérience 12	1,65	$1,25.10^6$	2,2	$-4,17.10^5$
expérience 13	1,65	$1,25.10^6$	2,2	$-2,08.10^6$

Tableau 5

Rappelons que les expériences 12 et 13 ont été réalisées avec des solutions de strontium de concentration initiale de $4,8.10^{-7}$ mg/ml et $2,4.10^{-7}$mg/ml, respectivement. On peut voir sur les figures 24 et 25 la bonne coïncidence des courbes expérimentales avec les courbes calculées.

Les constantes k_1 et k_2 caractéristiques de l'adsorption sont identiques à celles obtenues en simulation d'une injection continue. L'injection continue est donc bien un cas particulier de l'injection discontinue.

En ce qui concerne les constantes caractéristiques de la désorption, on obtient une valeur unique de k'_1, soit 2,2 ; en revanche, les constantes k'_2 sont sensiblement différentes d'une expérience à l'autre.

A partir des isothermes calculés par le modèle, on peut évaluer le taux de rétention du S_r dans le sable après le passage de l'impulsion de traceur. Rappelons que ce taux k_o correspond à l'isotherme de désorption déterminé par la concentration maximum C_{max} en S_r atteinte par la phase mobile, soit, pour les expériences 12 et 13, une valeur comprise entre C_o et 0,95 C_o.

Le calcul de k_o s'effectue comme suit :

$$k_o = k_1 C + k_2 C^2 - (k'_1 C + k'_2 C^2)$$

avec $C = \overline{C_{max}} = 0,97\ C_o$

On obtient respectivement les valeurs suivantes :

Expérience	k_o(mg/g) d'après le calcul	k_o(mg/g) (mesuré, cf chap. III)
12	10.10^{-8}	8.10^{-8}
13	5.10^{-8}	4.10^{-8}

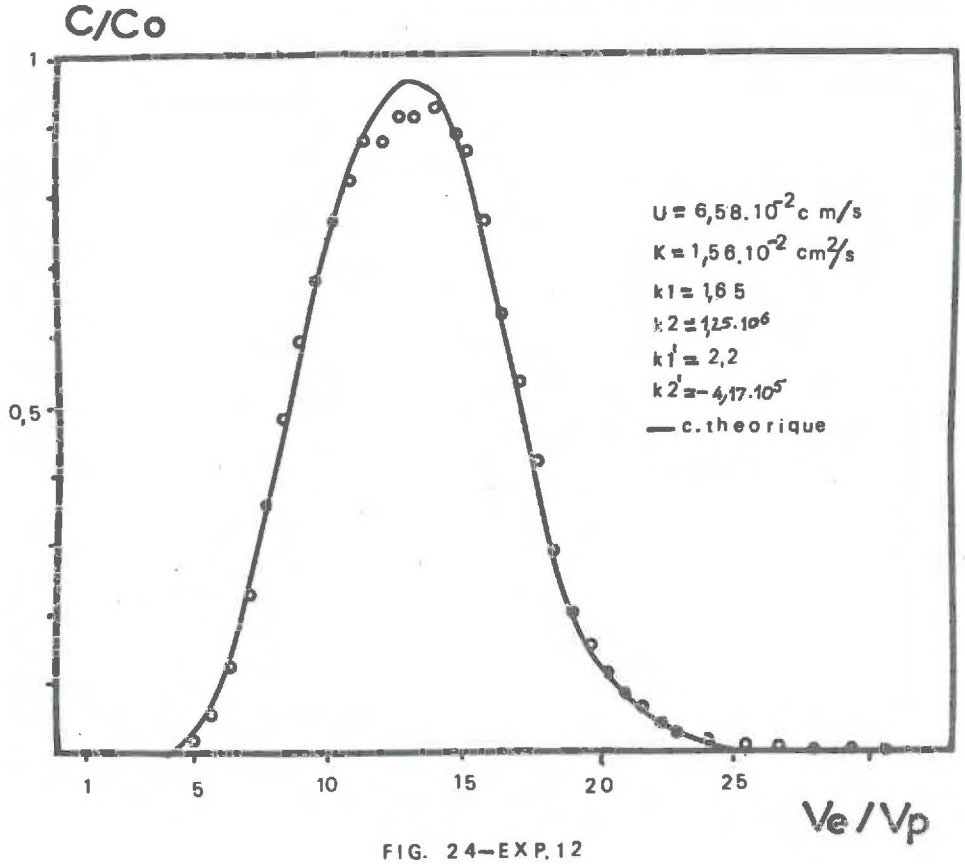


FIG. 24—EXP. 12

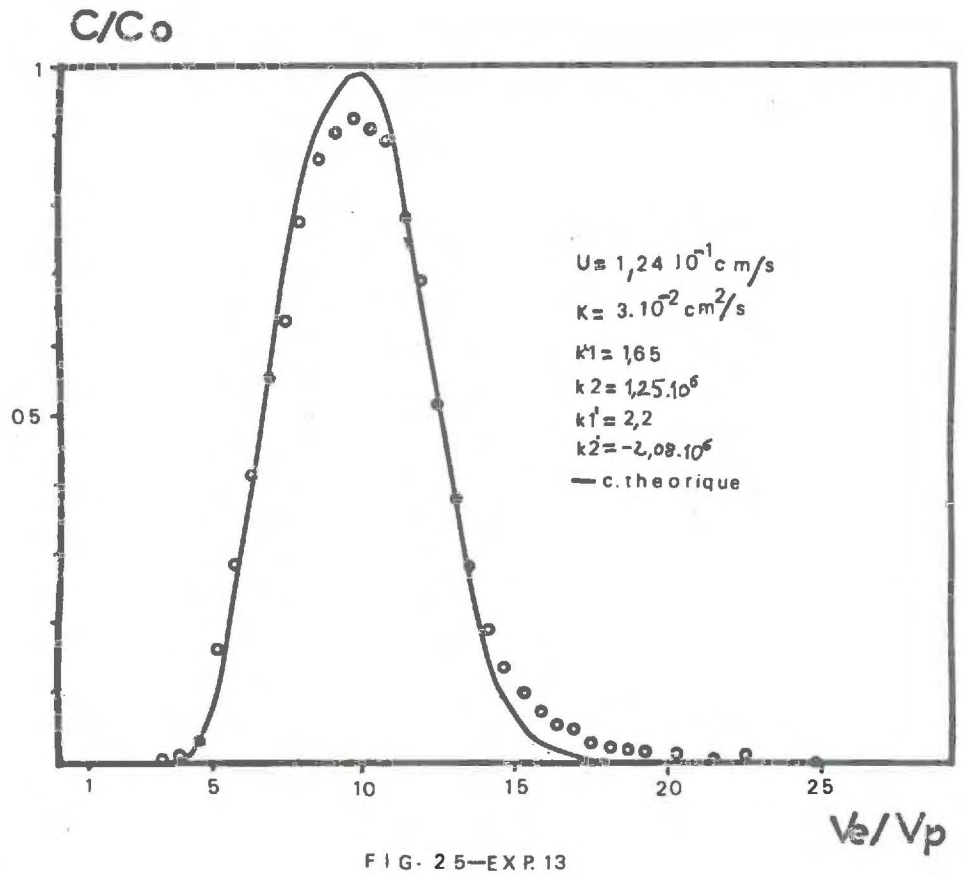


FIG. 25—EXP. 13

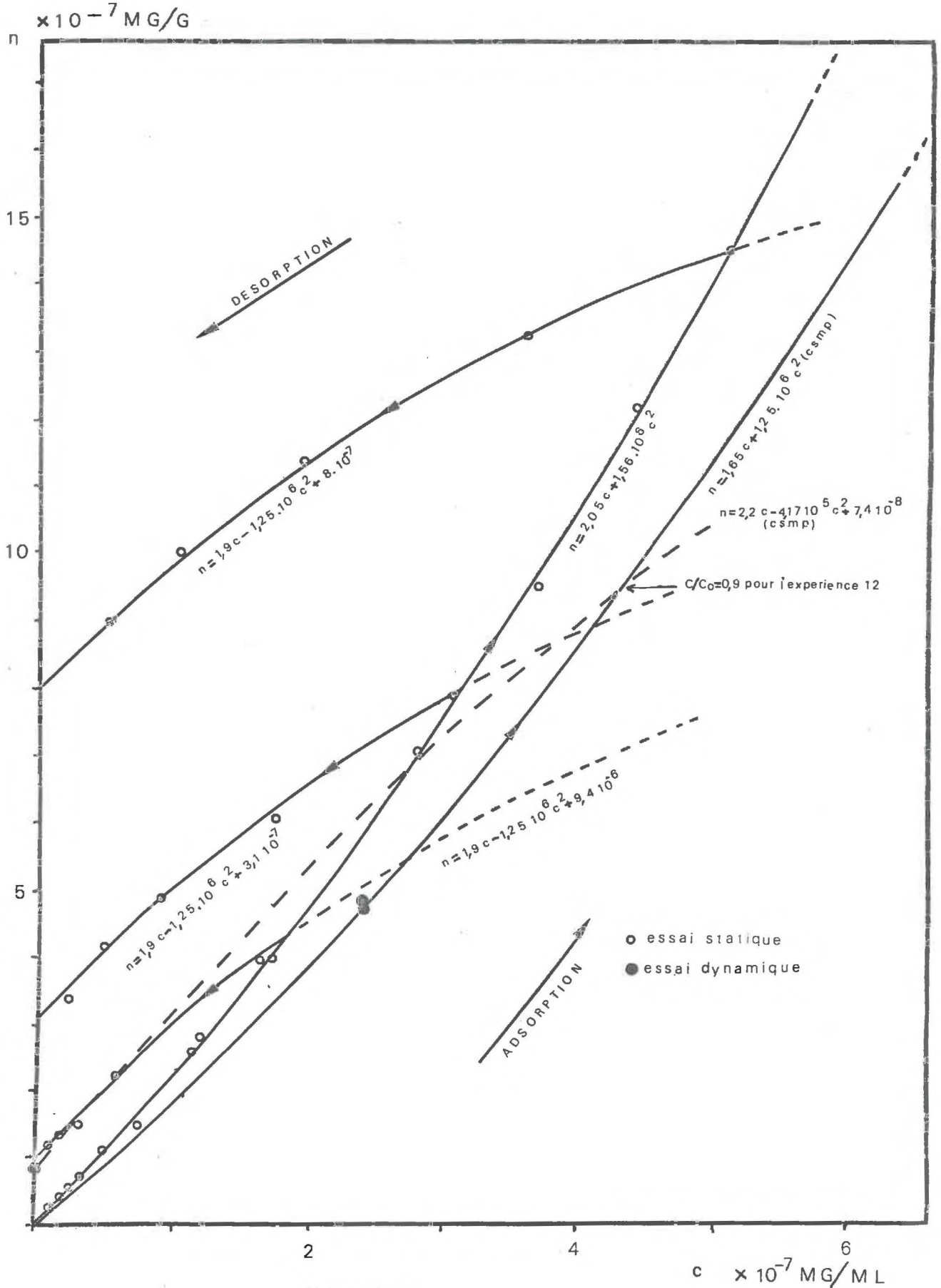

×10⁻⁷ MG/G
n
15
10
5
2
4
6
c ×10⁻⁷ MG/ML
DESORPTION
ADSORPTION
n=1,9c−1,25.10⁶c²+8.10⁻⁷
n=2,05c+1,56.10⁶c²
n=1,65c+1,25.10⁶c² (csmp)
n=2,2 c−41710⁵c²+7,4 10⁻⁸ (csmp)
C/C₀=0,9 pour l'experience 12
n=1,9 c−1,25,10⁶c²+3,1 10⁻⁷
n=1,9 c−1,25 10⁶c²+9,4 10⁻⁶
essai statique
essai dynamique

FIG. 26

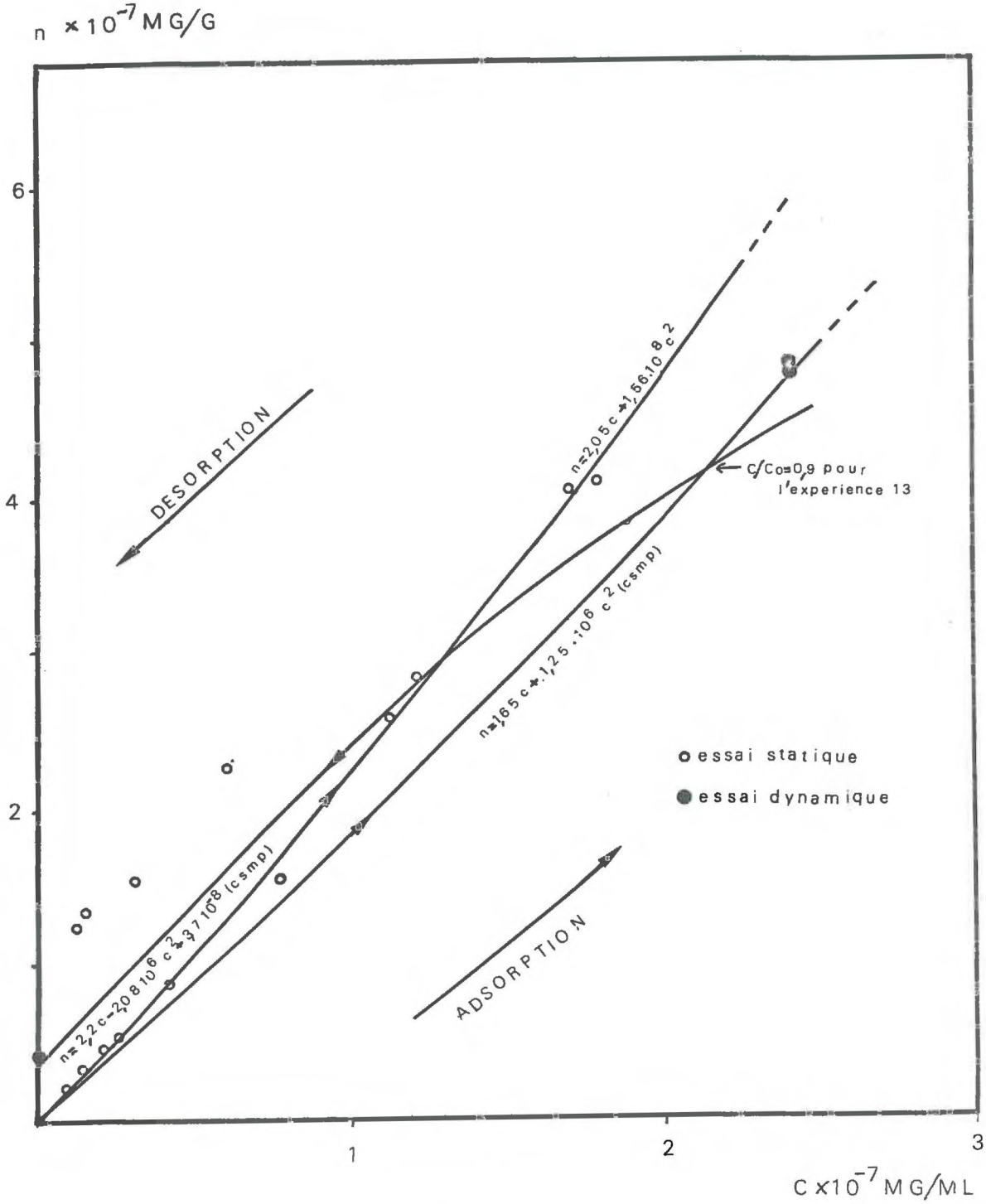

n ×10⁻⁷ MG/G
6
4
2
1
2
3
C ×10⁻⁷ MG/ML
DESORPTION
ADSORPTION
n=2,05 c+1,56.10⁸ c²
C/Co=0,9 pour l'experience 13
n=1,65 c+1,25 .10⁶ c² (csmp)
n= 2,2 c-2,08 10⁶ c²+3,7 10⁸ (csmp)
o essai statique
● essai dynamique

FIG. 27

Sur ce point particulier, on observe une concordance satisfaisante entre les taux de rétention calculésà partir du modèle numérique et ceux déduits des essais dynamiques.

4-4.2.3 Conclusion

Le modèle que nous avons adapté rend compte correctement des échanges physico-chimiques entre le sable de Montpellier et le strontium 90, dans les conditions d'expérience où nous sommes placés.

Les deux seules valeurs des paramètres k_1 et k_2 suffisent dans tous les cas à caractériser l'adsorption.

Dans nos expériences en injection discontinue, les concentrations en strontium, à l'issue de la colonne, atteignant des valeurs proches de C_o, nous n'avons utilisé qu'une très petite portion de l'ensemble des courbes de désorption : celles dont l'origine correspond à une concentration C_{max} comprise entre C_o et 0,95 C_o. Dans ces conditions, la simplification consistant à adopter un seul couple de valeurs des paramètres k'_1 et k'_2 pour la désorption nous a permis de simuler correctement les déplacements. Cependant, les différences entre les valeurs de k'_1 et k'_2 correspondant aux deux expériences réalisées avec des solutions de concentrations initiales différentes, montre que dans le cas où la concentration maximale atteinte par la solution varie sensiblement d'une extrêmité à l'autre de la colonne (forte dilution de l'impulsion), il faut prendre en compte plusieurs séries de valeurs des paramètres k'_1 et k'_2.

L'écart entre les isothermes d'adsorption obtenus respectivement par des essais dynamiques et des essais statiques est constant pour l'adsorption (25 %) mais très variable pour la désorption (60 % et 7,5 %). Il est intéressant à cet égard d'observer les résultats des mesures du coefficient de partage effectués par Dejonghe (25) et Jenning (24) : leurs essais statiques donnent des valeurs de rétention de 0,06 à 50 fois supérieures à celles des essais dynamiques. Il semble

donc que la différence de surface de contact entre les deux types d'essais ne soit pas le seul paramètre entrant en jeu et qu'une étude beaucoup plus approfondie soit nécessaire pour comprendre l'ensemble des phénomènes d'échange dans des gammes de concentrations étendues.

Les simulations que nous avons pu réaliser nous permettent toutefois de dire que seules les mesures effectuées en essais dynamiques sont représentatives des échanges physico-chimiques entre un élément et un milieu poreux dans lequel il transite.

CONCLUSION

L'étude précédente met en évidence le comportement différent de trois traceurs pendant leur transport en milieu poreux saturé :

- Nous avons vérifié que, dans les conditions expérimentales où nous sommes placés, le tritium se comporte comme un marqueur de l'eau.

- L'iode (un anion) ne manifeste pas d'adsorption appréciable en milieu purement siliceux, mais il n'en va plus de même dès que le milieu devient argileux. La cinétique des phénomènes d'échanges entre la phase mobile et le squelette solide est alors relativement lente et on aboutit, au bout de plusieurs jours de contact, à des taux d'adsorption importants.
- Le strontium (un cation) est retenu en quantité importante par tous les milieux poreux étudiés, y compris les milieux purement siliceux. Les taux d'adsorption s'accroissent avec la proportion d'argile. A la différence de l'iode, la cinétique des échanges est très rapide, de telle manière que, lors d'un déplacement à vitesse faible, on peut considérer que les concentrations en traceur dans les phases solide et liquide demeurent constamment en équilibre tout au long du déplacement.

D'autre part, nous avons pu montrer expérimentalement le caractère hystérétique des relations d'échange du strontium entre le fluide et le milieu poreux.

La rapidite des équilibres de concentration en strontium permet de tirer le meilleur parti de la théorie chromatographique de Lapidus et Amudson. En adoptant une représentation de l'isotherme d'adsorption-désorption par des polynomes du deuxième degré, nous avons pu simuler

numériquement, dans des conditions satisfaisantes, la propagation du strontium dans un sable argileux ; les expériences de référence sont constituées par des déplacements sur colonne comportant des injections continues et discontinues de traceur.

Le modèle, mis au point pour un cas particulier, doit pouvoir s'appliquer chaque fois que la cinétique des échanges est très rapide devant la vitesse de l'écoulement, qu'il s'agisse de prévoir la propagation d'un traceur ou à l'inverse, d'étudier le mouvement de l'eau dans le sol à partir d'expériences réalisées avec un traceur capable d'échanges avec le milieu poreux.

A N N E X E N° 1

PROPRIETES PETROPHYSIQUES DES MATERIAUX UTILISES

Les courbes granulométriques des trois sables sont reportées sur la figure 28.

1 - Sable de Fontainebleau

Le sable de Fontainebleau est exclusivement quartzeux et assez bien classé (coefficient d'uniformité : 1,29). La densité des grains est de 2,66 g/cm^3 et la porosité varie entre 35 % et 39 % suivant le tassement.

2 - Sable de Montpellier

Ce sable est un sable coquillier, donc très calcaire, et légèrement argileux (2 % environ). Coefficient d'uniformité: 1,44. Densité des grains : 2,60 g/cm^3. La porosité varie entre 40 % et 45 %.

3 - Mélange de sable de Fontainebleau et de sol du Château

Le sol du Château est un sol agronomique qui contient 23 % d'argiles : il y en a donc environ 7 % dans le mélange. Le coefficient d'uniformité est de 8,9 et la porosité varie entre 28 % et 32 %.

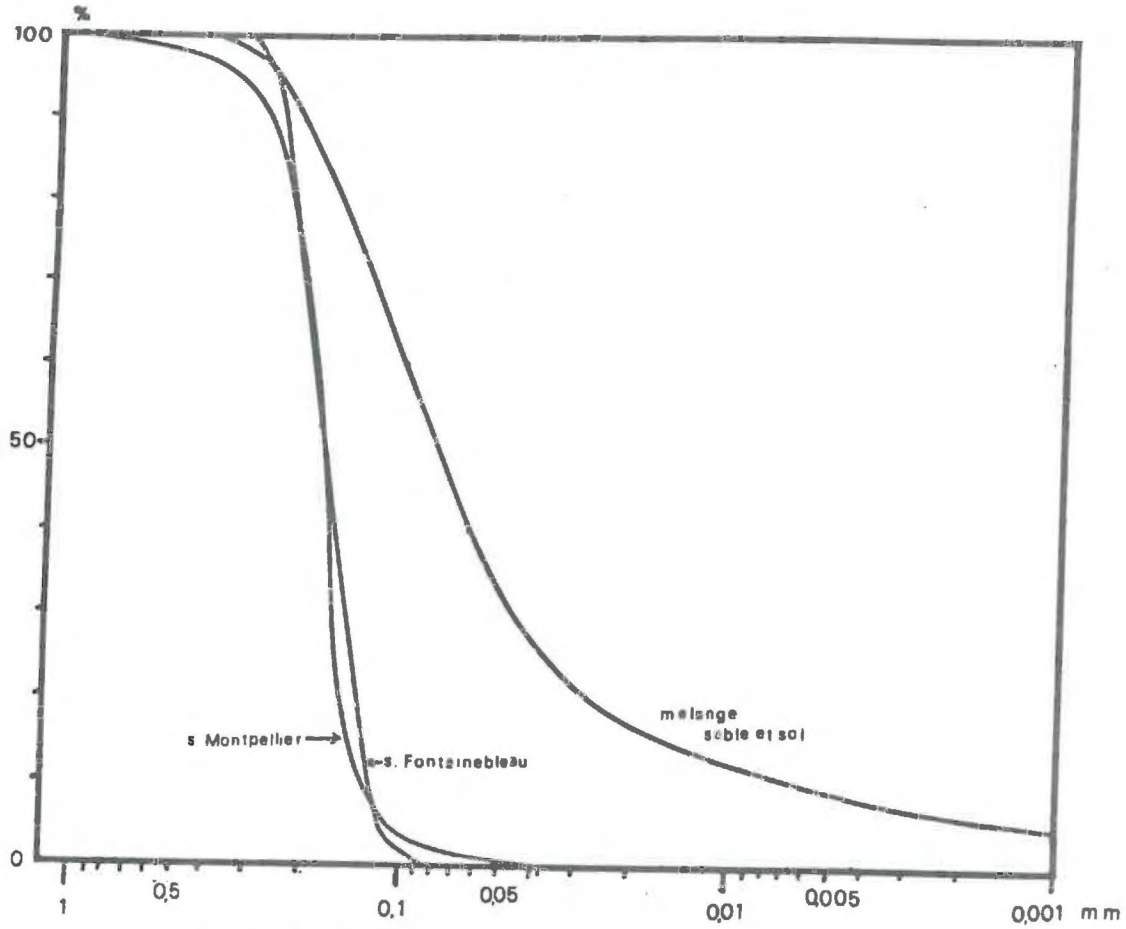


FIG. 28—COURBES GRANULOMETRIQUES.

A N N E X E N°2

METHODE D'INJECTION DES FLUIDES

Pour avoir des conditions initiales aussi bonnes que possible, c'est-à-dire un front de traceur perpendiculaire à la direction de la colonne et sans épaisseur, on utilise la méthode d'injection suivante:

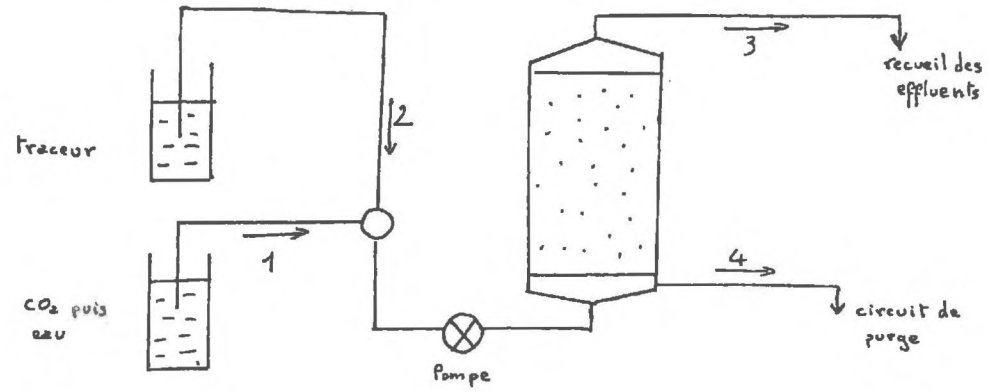


Schéma du dispositif expérimental

Soient 1, 2, 3 et 4 les différentes voies du dispositif.

- Après balayage avec du CO_2, le sable est saturé en eau (1 et 3 ouverts ; 2 et 4 fermés).
- On remplit le volume mort en amont de la colonne de traceur (fluide déplaçant) - (1 et 3 fermés ; 2 et 4 ouverts).
- On injecte alors le traceur dans le massif poreux (1 et 4 fermés ; 2 et 3 ouverts).
- Quand on désire injecter seulement un tampon de traceur, on doit purger à nouveau le volume mort à l'amont de la colonne avec de l'eau non marquée (2 et 3 fermés ; 1 et 4 ouverts).
- On peut ensuite remettre en route la circulation d'eau (2 et 4 fermés ; 1 et 3 ouverts).

A N N E X E N°3

PRECAUTIONS PARTICULIERES A PRENDRE POUR L'UTILISATION ET LE DOSAGE DU TRITIUM, DE L'IODE 131 ET DU STRONTIUM 90

1 - Protection

Le tritium, l'iode 131, et le strontium 90 sont tous trois émetteurs β (18, 747 et 546 Kev respectivement) mais l'iode 131 est également émetteur γ (637 Kev). Comme de plus on est obligé de travailler nettement au-dessus de la C.M.A., il convient de prendre les précautions nécessaires en vue de la protection.

	C.M.A. dans l'eau	Concentration utilisée
^{3}H	2.10^{-2} µCi/ml	10^{-1} µCi/ml
^{131}I	10^{-5} µCi/ml	"
^{90}Sr	10^{-6} µCi/ml	"

2 - Différence des périodes

Le tritium, l'iode 131 et le strontium 90 ont des périodes respectives de 12 ans, 8,05 jours et 28 ans. En double marquage tritium-iode 131, il convient donc d'analyser les échantillons dans un délai assez bref.

3 - Fractionnement différentiel dû à l'évaporation

L'iode 131 étant sous forme d'iodure, lorsqu'un échantillon doublement marqué au tritium et à l'iode 131 ou au strontium est soumis à une évaporation, il y a fractionnement différentiel. Le tritium se répartit entre la phase liquide et la phase vapeur, alors que l'iode et le strontium restent entièrement dans la phase liquide. Pour faire des mesures représentatives, il faut donc veiller à ce qu'il n'y ait pas évaporation entre la collection de l'échantillon et son analyse.

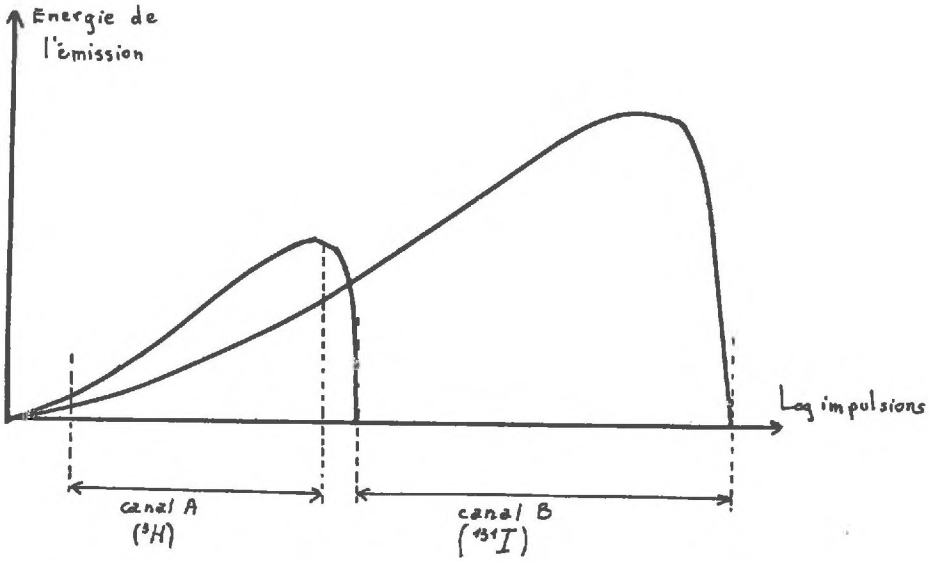
4 - Equilibre entre le strontium 90 et l'yttrium 90

Par émission β , le strontium 90 donne de l'yttrium 90 qui est également émetteur β (2,22 Mev) et qui a une période de 64,2 heures. Si l'on détruit l'équilibre entre le ^{90}Sr et le ^{90}Y, pour effectuer un comptage représentatif de l'activité en ^{90}Sr, il faut attendre un certain temps pour que se rétablisse l'équilibre. Environ 6 à 10 jours suivant la concentration initiale.

5 - Dosage des échantillons

Les trois radio-isotopes étant émetteurs β , on peut les compter par scintillation liquide. Les mesures par scintillation liquide nécessitent la préparation préalable des échantillons. On mélange un faible volume (nous avons pris 1 ml) de solution à analyser avec un mélange scintillant (nous avons utilisé du triton et du butyl PBD dissous dans du toluène). L'échantillon ainsi préparé dans une petite fiole est analysé dans un spectromètre à scintillation liquide (nous avons utilisé un SL 30 Intertechnique).

Le principe de la mesure est le suivant :
les particules du radio-élément à compter excitent les atomes des molécules du mélange scintillant qui reviennent à leur état initial en émettant de l'énergie lumineuse. Cette énergie lumineuse est recueillie par un photomultiplicateur et transformée en une tension discontinue (du fait de la discontinuité de l'émission), proportionnelle à l'énergie de la particule. Un sélecteur de canaux permet de discriminer les tensions plus ou moins importantes et donne, à l'intérieur d'une gamme de tensions ainsi délimitée, un nombre d'impulsions proportionnel à l'activité de l'échantillon.
Un élément donné émet des particules suivant un spectre qui lui est propre et, en double marquage, les spectres se superposent. Il convient donc d'effectuer un réglage adéquat des seuils de chaque canal et d'étudier la contribution des divers spectres à l'intérieur d'un canal déterminé.



- Exemple de réglage des canaux en double marquage ^{3}H - ^{131}I -

6 - <u>Fixation du strontium 90 sur divers matériaux de Laboratoire</u>

L'expérience montre que le strontium se fixe, quelquefois dans des proportions importantes, sur le polyéthylène et le verre ; nous avons vu, en effet, qu'il se fixe sur le sable de Fontainebleau exclusivement siliceux. Dans les cas les plus favorables, on a donc une précision des comptages de l'ordre de 3 - 4 %.

A N N E X E N° 4

MISE AU POINT DU MODELE DE PROPAGATION

Pour la mise au point de ce modèle, nous avons utilisé le procédé CSMP.

Le CSMP (Continous System Modeling Program) est un langage permettant la simulation sur IBM 360 d'un problème exprimé sous une forme très proche de la programmation analogique. Comme un calculateur analogique, le programme comprend un certain nombre de blocs fonctionnels (intégrateur, générateur de fonction, etc...), mais accepte aussi des instructions FORTRAN (IF, GO TO...). Le CSMP présente sur l'analogique l'avantage de ne pas nécessiter de mise à l'échelle des variables et sur le numérique de ne pas nécessiter de mettre en ordre les instructions du programme. Il présente, en outre, de grandes facilités pour obtenir des sorties sur listing ou tracé de courbes.

Pour résoudre le problème de la propagation d'un traceur, nous sommes partis de l'équation suivante :

$$\frac{\delta C}{\delta t}\left(1+\rho\frac{1-\phi}{\phi}(k_1+2k_2C)\right) = K\frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - U\frac{\delta C}{\delta x}$$

Dans un but de simplification, nous avons travaillé avec des concentrations réduites ($\bar{C} = C/C_o$, variant entre 0 et 1) et utilisé l'isotherme $n = k_o + k_1C + k_2C^2$ sous la forme $\bar{n} = \bar{k}_o + \bar{k}_1\bar{C}\ \bar{k}_2\bar{C}^2$, avec :

$\bar{n} = \frac{n}{C_o}$, $\bar{k}_o = k_o/C_o$, $\bar{k}_1 = k_1$ et $\bar{k}_2 = k_2 C_o$

Dans un premier temps, nous avons effectué une discrétisation en différences centrées du premier ordre en prenant les conditions aux limites suivantes :

- On maintient la concentration, dans une portion fictive, à l'entrée de la colonne, égale à 1 pendant un temps t_o, puis la concentration passe brutalement égale à 0.

- On fixe la concentration à l'extrêmité aval de la colonne à 0. On doit, alors, prolonger la colonne simulée d'un nombre de mailles d'espace fictives suffisant pour éviter toute influence de cette condition d'extrêmité. La concentration dans la colonne doit rester constamment comprise entre 0 et 1.

L'équation discrétisée est alors :

$$\left(\frac{d\bar{C}}{dt}\right)_i = \frac{\phi K}{\phi+\rho(1-\phi)(\bar{k}_1+2\bar{k}_2\bar{C}_i)}\left[\frac{\bar{C}_{i+1}+\bar{C}_{i-1}-2\bar{C}_i}{\Delta x^2}\right]\ldots$$

$$+\frac{\phi U}{\phi+\rho(1-\phi)(\bar{k}_1+2\bar{k}_2\bar{C}_i)}\left[\frac{\bar{C}_{i+1}-\bar{C}_{i-1}}{2\,\Delta x}\right]$$

Le fait que cette équation ne conduise pas à une conservation des bilans, nous a amené à supprimer les limites imposées à la concentration à l'intérieur et à l'issue de la colonne. On se donne donc une nouvelle condition d'extrêmité :

$C_n = C_{n-1}$.

Dans le cas où k_1 et k_2 sont nuls, la courbe obtenue avec une telle discrétisation est bien positionnée par rapport à la solution analytique mais le phénomène de dispersion semble écrasé par le choix d'un pas de discrétisation trop grand.

L'amélioration apportée par une réduction du pas de discrétisation en x étant réelle mais néanmoins restrictive au point de vue temps de calcul, nous avons été conduits à adopter une formule de discrétisation centrée du deuxième ordre.

$$\left(\frac{d\bar{C}}{dt}\right)_i = \frac{\phi}{\phi+\rho(1-\phi)(\bar{k}_1+2\bar{k}_2C_i)}\left[\frac{K}{24\,\Delta x^2}(-2\bar{C}_{i-2}+32\bar{C}_{i-1}-60\bar{C}_i+32\bar{C}_{i+1}-2\bar{C}_{i+2})\right.$$

$$\left.-\frac{U}{12\Delta x}(\bar{C}_{i-2}-8\bar{C}_{i-1}+8\bar{C}_{i+1}-\bar{C}_{i+2})\right]$$

On voit sur la figure 29 que la solution CSMP est identique à la solution analytique pour $\bar{k}_1$ et $\bar{k}_2$ nuls.

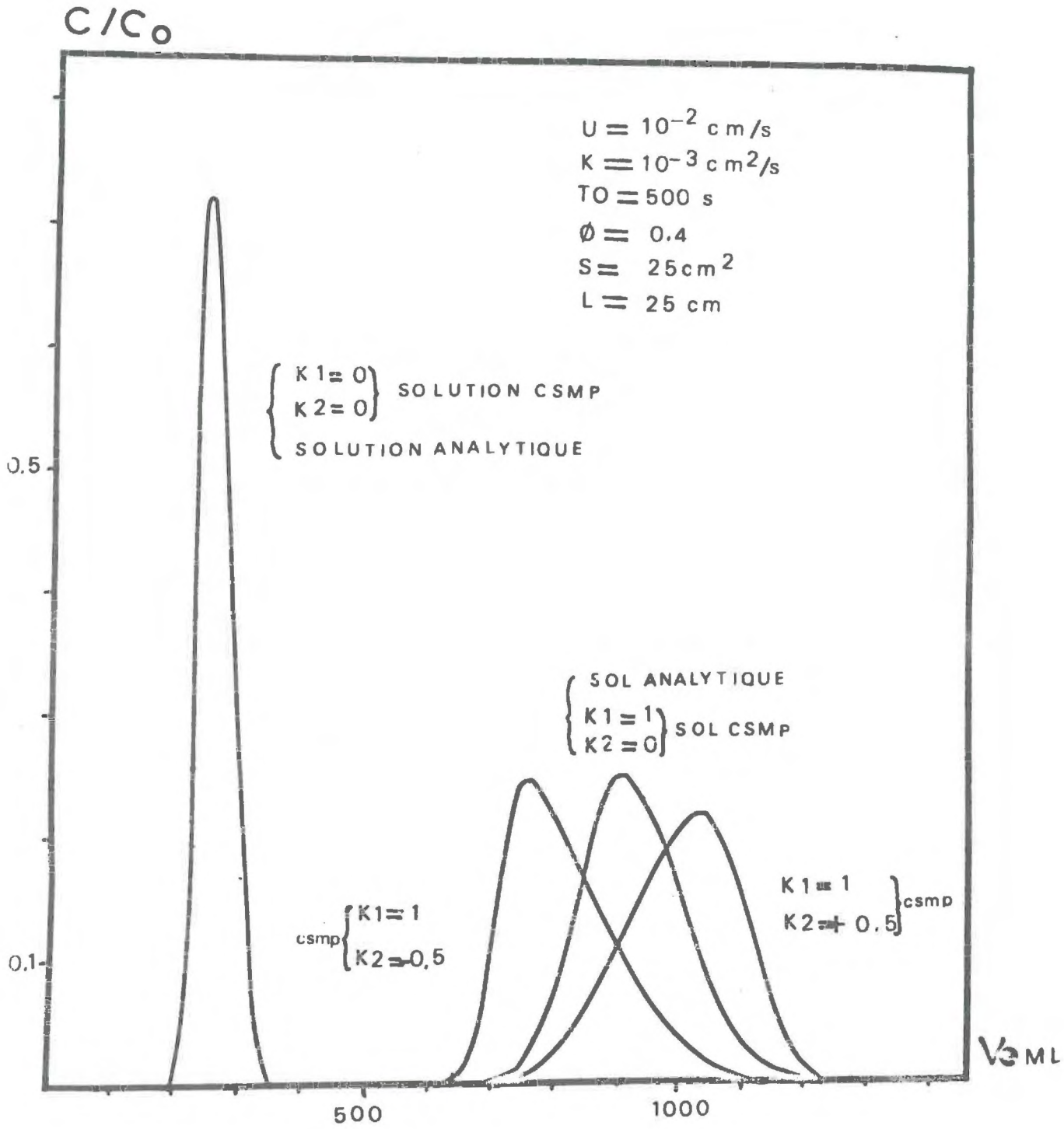

C/Co
U = 10⁻² cm/s
K = 10⁻³ cm²/s
TO = 500 s
Ø = 0.4
S = 25cm²
L = 25 cm
K1 = 0
K2 = 0
SOLUTION CSMP
SOLUTION ANALYTIQUE
0.5
SOL ANALYTIQUE
K1 = 1
K2 = 0
SOL CSMP
csmp K1 = 1 K2 = 0,5
K1 = 1
K2 = 0.5
csmp
0,1
Ve ML
500
1000

FIG-29

Lorsque $\bar{k}_2$ seul est nul, la solution CSMP est décalée vers un plus grand volume d'effluent. Le décalage est d'autant plus important que $\bar{k}_1$ est grand et la solution est encore identique à la solution analytique où l'on divise K et U par le facteur $1 + \bar{k}_1/\emptyset$, figure 29. Lorsque $\bar{k}_2$ n'est plus nul au décalage introduit par $\bar{k}_1$, se superpose une dissymétrie dans un sens ou dans l'autre, suivant le signe de $\bar{k}_2$.

Les figures 30 et 31 montrent l'évolution de la solution CSMP lorsque on fait varier respectivement le pas de discrétisation en x et le pas de temps.

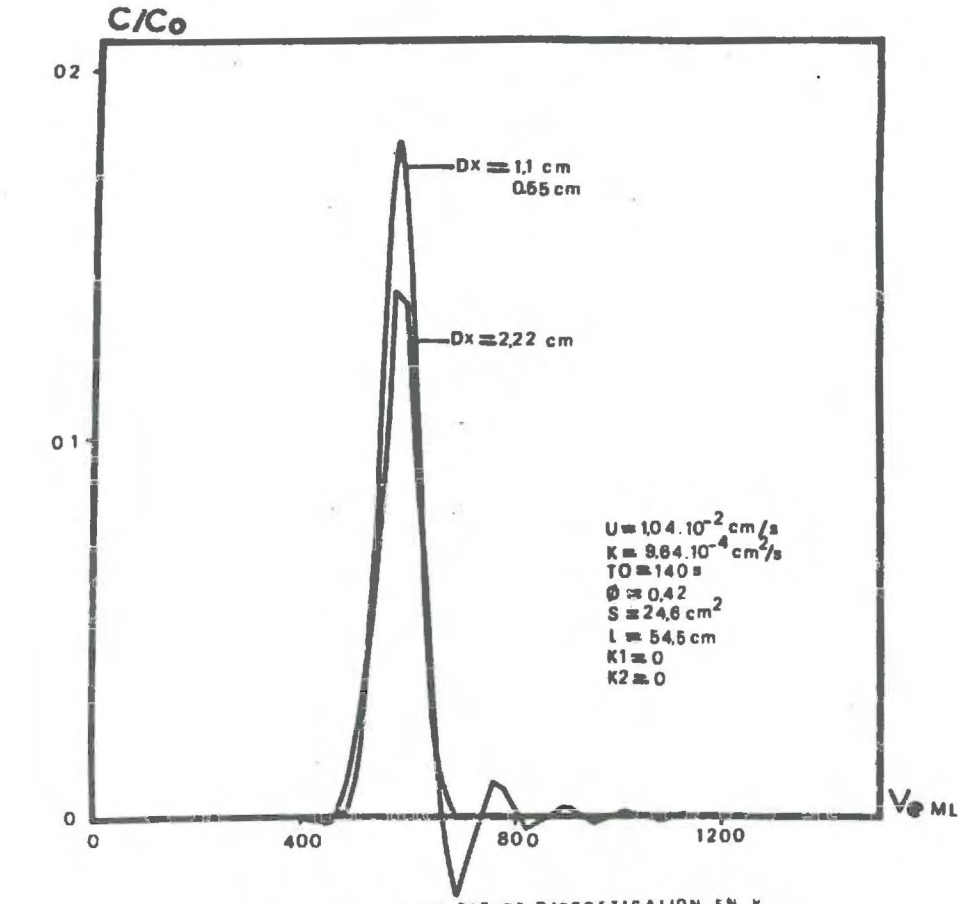


FIG 30— VARIATION DU PAS DE DISCRETISATION EN X

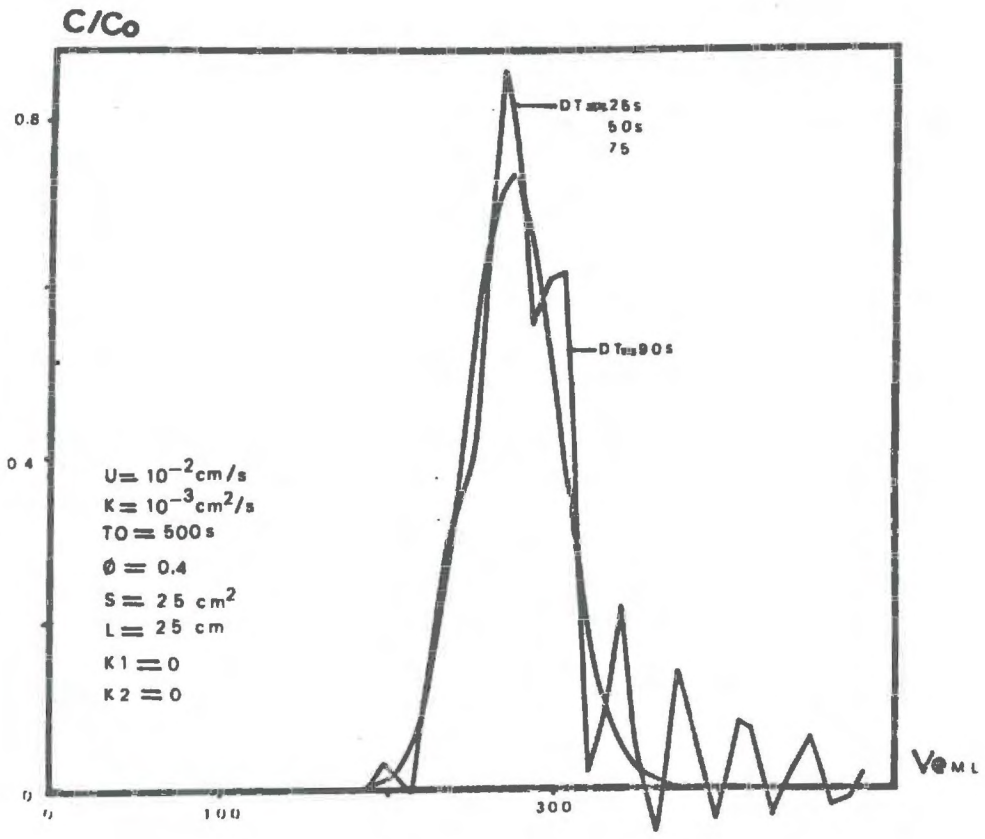


FIG 31—VARIATION DU PAS DISCRETISATION EN TEMPS

```
**********************************************************************
*
*            MODIS 1 - MODELE DE DISPERSION
*
*          AVEC 50 POINTS DE DISCRETISATION
*
**********************************************************************
TITLE MODIS1
*
FIXED I,N
FIXED NX1,NX2,NX3,NX4,NX5
STORAGE M(50),R(50),COEF(50)
*
*
INITIAL
*
NOSORT
PARAM K1M=1.65,K2M=.8,K1R=1.65,K2R=.8,A=.284
PARAM U=.0658
PARAM K=.0156
PARAM TO=3500.
PARAM S=7.07
PARAM AA=.43
PARAM ZA=25.
PARAM CMAX=1.
PARAM NX1=0,NX2=0,NX3=1,NX4=0,NX5=0
FUNCTION EXPER1=(700.,0.),(730.,0.01),(750.,.03),(800.,.12),...
      (840.,.25),(1000.,.88),(1050.,.94),(1100.,.94),(1150.,.925),...
      (1200.,.86),(1300.,.56),(1400.,.35),(1500.,.21),(1600.,.12),...
      (1700.,.07),(1800.,.04),(2500.,.05)
FUNCTION EXPER2=(200.,0.),(300.,.01),(350.,.03),(400.,.075),...
      (450.,.14),(500.,.225),(700.,.63),(800.,.78),(850.,.835),...
      (900.,.86),(1000.,.9),(1100.,.925),(1200.,.945),(1300,.955),...
      (1500.,.97)
FUNCTION EXPER3=(0.,0.),(300.,0.),(350.,.005),(400.,.015),...
      (450.,.06),(500.,.125),(550.,.23),(700.,.59),(800.,.755),...
      (850.,.815),(900.,.85),(950.,.88),(1000.,.91),(1050.,.92),...
      (1100.,.9),(1200.,.87),(1250.,.79),(1400.,.315),(1500.,.225),...
      (1600.,.125),(1700.,.07),(1800.,.04),(2000.,.02),(2500.,.0075)
FUNCTION EXPER4=(0.,0.),(250.,0.),(300.,.013),(350.,.038),...
      (400.,.087),(450.,.167),(700.,.772),(750.,.85),(800.,.9),...
      (850.,.925),(900.,.93),(950.,.89),(1000.,.78),(1200.,.285),...
      (1300.,.135),(1400.,.075),(1500.,.045),(1600.,.03),...
      (1700.,.02),(1800.,.015),(2000.,.0075),(2500.,.0025)
FUNCTION EXPER5=0.,0.,0.,0.
      N=0
      AK1M=A+K1M
      AK1R=A+K1R
      DO 1 I=1,50
      M(I)=1.
      R(I)=0.
    1 CONTINUE
      DZ=ZA/49.5
      KV=U*S*AA
      KK=K
      DZ2=DZ*DZ
      DZ12=12.*DZ
      DZ24=24.*DZ2
TABLE IC(1-50)=50*0.
SORT
*
DYNAMIC
*
      C=INTGRL(IC,DC,50)
PROCEDURE CE=BID2(TIME,TO,CMAX)
      IF(TIME.LE.TO)GO TO 20
```

```
      CE=0.
      GO TO 21
   20 CE=CMAX
   21 CONTINUE
 ENDPROCEDURE
 PROCEDURE DC=BID3(C,A,AK1M,AK1R,K2M,K2R,KK,DZ,DZ2,U,CE,M,R,TIME,TO)
    7 DO 2 I=1,50
      COEF(I)=M(I)*(A/(AK1M+2.*K2M*C(I)))+R(I)*(A/(AK1R+2.*K2R*C(I)))
 2 CONTINUE
      DC(1)=COEF(1)*((KK/DZ24)*...
     (30.*CE-60.*C(1)+32.*C(2)-2.*C(3))...
     -(U/DZ12)*(-7.*CE+8.*C(2)-C(3)))
      DC(2)=COEF(2)*((KK/DZ24)*...
     (-2.*CE+32.*C(1)-60.*C(2)+32.*C(3)-2.*C(4))...
     -(U/DZ12)*(CE-8.*C(1)+8.*C(3)-C(4)))
      DO 3 I=3,48
      DC(I)=COEF(I)*((KK/DZ24)*...
     (-2.*C(I-2)+32.*C(I-1)-60.*C(I)+32.*C(I+1)-2.*C(I+2))...
     -(U/DZ12)*(C(I-2)-8.*C(I-1)+8.*C(I+1)-C(I+2)))
    3 CONTINUE
      DC(49)=COEF(49)*((KK/DZ24)*...
     (-2.*C(47)+32.*C(48)-60.*C(49)+30.*C(50))...
     -(U/DZ12)*(C(47)-8.*C(48)+7.*C(50)))
      DC(50)=COEF(50)*((KK/DZ24)*...
     (-2.*C(48)+32.*C(49)-30.*C(50))...
     -(U/DZ12)*(C(48)-8.*C(49)+7.*C(50)))
      IF(TIME.LT.TO)GO TO 8
      IF(N.EQ.1)GO TO 8
      DO 4 I=1,50
      IF(DC(I).GE.0.)GO TO 4
      M(I)=0.
      R(I)=1.
      N=1
    4 CONTINUE
      IF(N.EQ.1)GO TO 7
    8 N=0
 ENDPROCEDURE
      VOLUME=KV*TIME
 PROCEDURE EXPER=FUNX6(NX1,NX2,NX3,NX4,NX5,VOLUME)
      IF(NX1.EQ.1)EXPER=AFGEN(EXPER1,VOLUME)
      IF(NX2.EQ.1)EXPER=AFGEN(EXPER2,VOLUME)
      IF(NX3.EQ.1)EXPER=AFGEN(EXPER3,VOLUME)
      IF(NX4.EQ.1)EXPER=AFGEN(EXPER4,VOLUME)
      IF(NX5.EQ.1)EXPER=AFGEN(EXPER5,VOLUME)
 ENDPROCEDURE
 PROCEDURE SOM=BID5(C)
      SOM=0.
      DO 5 I=1,100
      SOM=SOM+C(I)
    5 CONTINUE
 ENDPROCEDURE
 *
 *
 TERMIN
 TIMER FINTIM=36000.,PRDEL=250.,OUTDEL=250.
 PRINT VOLUME,C(1-50),EXPER,SOM
 DISPLAY C(2)=(0.,1.),C(50)=(0.,1.),EXPER=(0.,1.),VOLUME
 PREPARE CE,C(1-50),VOLUME,SOM,EXPER
 END
 STOP
 ENDJOB
 /*
```

SIGNIFICATION DES TERMES DE PROGRAMMATION

Programme	Texte	
K1M K2M K1R K2R	$\bar{k}_1$ $\bar{k}_2$ $\bar{k}'_1$ $\bar{k}'_2$	Constantes caractérisant les isothermes d'adsorption et de désorption.
A		$\phi/(\rho(1-\phi))$
U	U	Vitesse moyenne à l'intérieur des pores
K	K	Coefficient de dispersion
C	$\bar{C}$	Concentration (C/C_o)
TO	t_o	Temps d'injection du traceur
S	S	Section de la colonne
AA	ϕ	Porosité
ZA	L	Longueur de la colonne
CMAX		Concentration maximale (= I)
TIME	t	Temps
VOLUME	V_e	Volume d'effluent recueilli à l'issue de la colonne
SOM		Somme des concentrations à l'intérieur de la colonne

B I B L I O G R A P H I E

(1) T.K. PERKINS & O.C. JOHNSON - 1963

"A review of diffusion and dispersion in porous media"
S.P.E. Journal, March, pp 70 à 84.

(2) H.O. PFANNKUCH - 1963

"Contribution à l'étude de déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux"
Revue de l'I.F.P., vol. XVIII, n°2, pp215 à 270.

(3) G. BLANC - 1967

"Contribution à l'étude des déplacements miscibles ; dispersion transversale"
Thèse, Toulouse.

(4) J.J. FRIED & M.A. COMBARNOUS - 1971

"Dispersion in porous media"
Advances in hydroscience, Ed. Ven Te Chow, Vol.VII
Academic Press, pp 169 à 282.

(5) C. MARLE - 1972

"Les écoulements polyphasiques en milieux poreux"
Cours de production de l'ENSPM, Ed TECHNIP.

(6) L.J. KLINKENBERG - 1957

"Pore size distribution of porous media and displacement experiment with miscible liquids"
J. Petrol. Technol. Vol 210, pp 366 à 369.

(7) P. DEFRENNE & C. MARLE - 1960

"La description mathématique du déplacement de fluides miscibles dans un milieu poreux"
Rapport IFP, réf. 5433.

(8) P.G. SAFFMAN - 1960

"Dispersion due to molecular diffusion and microscopic mixing in flow through a network of capillaries"
J.Fluid Mech., Vol. 7 N°2, pp 194 à 208.

(9) A.E. SCHEIDEGGER - 1963

"The physics of flow through porous media"
Univ. of Toronto press.

(10) J.C. COREY & J.H. HORTON - 1968

"Movement of water tagged with ^{2}H, ^{3}H and ^{18}O through acidic kaolinitic soil"
Soil Sci. Amer. Proc., Vol 32,pp 471 à 475.

(11) L. ZILLIOX & P. MUNTZER - 1971

"Etude sur modèles physiques du mécanisme de la pollution des eaux souterraines par liquides miscibles" La Houille Blanche N°8 Pp 723 à 728.

(12) K.H. COATS & B.D. SMITH - 1964

"Dead end pore volume and dispersion in porous media". S.P.E.J., Vol 4, N°1, March, pp 73 à 86.

(13) J.A. FAUCHER & H.C. THOMAS - 1955

"Exchange between heavy water and clay minerals" J. Phys. Chem. Vol 59, pp 189 à 191.

(14) C.D. MC AULIFFE, N.S. HALL, L.A. DEAN & B.S. HENDRICKS - 1948

"Exchange reactions between phosphates and soils : hydroxylic surfaces of soils minerals" Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol 12, pp 119 à 123.

(15) E. HALEVY - 1964

"The exchangeability of hydroxyl groups in kaolinite" Geochim. et Cosmochim. Acta, Vol 28, pp 1139 à 1145.

(16) A. LALLEMAND - 1968

"Essais en laboratoire de douze traceurs radioactifs. Modalités de leur utilisation pour des études hydrogéologiques" Rapport BRGM - 68SGL 171 BGA, Oct 1968.

(17) J.C. COREY, D.R. NIELSEN & J.W. BIGGAR - 1963

"Miscible displacement in satured and unsatured sandstone" Soil Sci. Soc. Proc., Vol 26, pp 216 à 221.

(18) D.R. NIELSEN & J.W. BIGGAR - 1962

"Miscible displacements : III Theorical considerations" Soil Sci. Soc. Proc, Vol 26, pp 216 à 221.

(19) JUI HSIN WANG, C.V. ROBINSON & J.S. EDELMAN - 1952

"Self diffusion and structure of liquid water III. Measurement of the self diffusion of liquid water with ^{2}H, ^{3}H, and ^{18}O as tracers"

J. Amer. Chem. Soc., Vol 75, pp 466 à 470.

(20) J. RAMODIHARILAFY & Ph. COUCHAT - 1973

"Application du marquage au tritium et à l'oxygène 18 à l'étude des phénomènes de dispersion en sols saturés et non saturés" A I E A Vienne, Oct. 1973

(21) J.M. MARTIN - 1961

"Déplacements miscibles dans les milieux poreux naturels de grande extension" Revue de l'IFP, Vol 26, n°2, pp 1065 à 1075.

(22) A. HAMID & B.P. WARKENTIN - 1967

"Retention of I used as tracer in water-movement studies" Soil Sci., Vol 104, n°4, pp 279 à 282.

(23) E.HALEVY, A. NIR, Y. HARPAZ, S. MANDEL - 1958

"Laboratory and field experiments on the suitability of various tracers"
Conf. Geneve 1958, Vol. 20, P/1613, pp.158 à 161.

(24) A.R. JENNINGS & M.C. SCHROEDER - 1968

"Laboratory evaluation of selected radioisotopes as ground - water tracers"
Water resources research, Vol 4, n° 4, August, pp. 829 à 838.

(25) P. DEJONGHE, L. BAETSLE, W. MAES & P. STANER - 1962

"Etat d'avancement du programme d'études sur le mouvement de radioéléments dans le sol au C.E.N. à Mol".
Colloque International sur la régention et la migration des ions radioactifs dans les sols, C.E.N. Saclay/PUF, pp 25 à 40.

(26) D. RANCON - 1972

"Utilisation pratique du coefficient de distribution pour la mesure de la contamination radioactive des minéraux, des roches, du sol et des eaux souterraines"
Rapport C.E.A. - R.- 4274.

(27) Sung - HO - LAI & J.J. JURINAK - 1972

"Cation adsorption in one dimensional flow through soil : a numerical solution"
Water Research, Vol. 8, n°1, pp 99 à 107.

(28) D.W. HENDRICKS - 1972

"Sorption in flow through porous media"
Fundamentals of transport phenomena in porous media, IAHR, Elsevier Publishing company, pp 384 - 392.

(29) P.R. SYERS, M.G. BROMAN, G.W. SMILLIE & R.B. COREY - 1973

"Phosphate sorption by soils evaluated by the Langmuir adsorption equation"
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol 37, pp 358 à 363.

(30) H. DON SCOTT & R.E. PHILLIPS - 1972

"Diffusion of selectes hercides in soils"
Soil Sci. Soc. Proc. Vol 36, pp 714 à 719.

(31) D.D. WARNCKE & S.A. BARBER - 1973

"Diffusion of zinc in soils : III, Relation to zinc adsorption isotherm"
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., Vol 37, pp 355 à 358.

(32) J.H. WANG & J.W. KENNEDY - 1950

"Self-diffusion coefficients of sodium ion and iodide ion in aqueous sodium iodide solutions"
J. Amer. Chem. Soc., Vol 72, pp 2080 à 2083.

(33) D.R. NIELSEN & J.W. BIGGAR - 1963

"Miscible displacement : V. Exchange processes"
Soil Sci. Soc. Proc., pp 623 à 627.

(34) VAN WAUME - 1962

Communication privée.

(35) L. LAPIDUS & N.R. AMUDSON - 1952

"Mathematics of adsorption in beds. VI - The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns"
J. Phys. Chem., Vol 56, pp 984 à 988.

(36) M.J. FRISSEL & P.POELSTRA - 1967

"Chromatographic transport through soils. I - Theorical evaluations"
Plant and soil, Vol 26, n°2, pp 285 à 302.

(37) M.J. FRISSEL & P. POELSTRA - 1967

"Chromatographic transport through soils. II - Column experiments with Sr and Ca isotopes"
Plant and soil, Vol. 27,n°1, pp 20 à 32.

(38) G. HOUGHTON - 1963

"Band shapes in non linear chromatography with axial dispersio
J. Phys. Chem. Vol 67, pp 84 à 88.

G. HOUGHTON - 1964

"The additivity of rate and diffusion phenomena in continuous chromatography"
Journal of chromatography, Vol 15, pp 5 à 8.

(39) D.G. JACOBS - 1962

"Ion exchange in the deep-weel disposal of radioactive wastes"
Colloque international sur la rétention et la migration des ions radioactifs dans les sols, CEN Saclay/PUF , pp 43 à 54.