

**Étude théorique et expérimentale du  
comportement biogéochimique de l'Américium-241  
en conditions rhizosphériques simplifiées.  
Application dans un sol agricole calcaire**

**THÈSE**

Présentée pour l'obtention du titre de  
Docteur de l'Université Henri Poincaré Nancy I  
Spécialité : Sciences du Sol et Géomicrobiologie

par

Thomas PERRIER  
ingénieur ENSG

Soutenue publiquement devant la commission d'examen  
le 15 Juin 2004 à l'INSTN Cadarache

**Composition du jury**

Pierre TOULHOAT	Rapporteur	Directeur de recherche CEA, ISA – Université de Lyon
Philippe VAN CAPPELLEN	Rapporteur	Professeur, Université d'Utrecht, Pays-Bas
Michel JAUZEIN	Examineur	Professeur, Université de Nancy
Arnaud MARTIN-GARIN	Examineur	Ingénieur de recherche, IRSN/DEI, Cadarache
Christian MUSTIN	Examineur	Chargé de recherche, CNRS – LIMOS, Nancy

Cette thèse a été rédigée sous L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X  
Distribution MiKTeX 2.2  
(<http://www.miktex.org/>)  
Éditeur WinEdt 5.3  
(<http://www.winedt.com/>)

*A mes parents,  
et à toi Grand-Père.*



# Remerciements

À l'issue de ces quelques années de doctorat, il est difficile de remercier chacune des personnes qui m'ont accompagné ou qui ont simplement croisé mon chemin. Aussi, pardon d'avance à ceux que j'oublie.

Le travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Radioécologie et d'Écotoxicologie du Service d'Études sur le Comportement des Radionucléides dans les Écosystèmes de l'IRSN à Cadarache, dirigé respectivement par JACQUELINE GARNIER-LAPLACE et JEAN-CHRISTOPHE GARIEL. Je voudrais les remercier tous deux pour la confiance et la patience qu'ils m'ont accordé et les moyens qu'ils ont mis à ma disposition au cours de ce travail. Je tiens également à remercier CORINNE LEYVAL, directrice du LIMOS (ex-CPB) de Nancy d'avoir accepté, malgré l'éloignement, de diriger cette thèse et de m'avoir fait une totale confiance quant à sa réalisation. Je voudrais bien entendu associer à ces remerciements CHRISTIAN MUSTIN, chargé de recherche au LIMOS et co-directeur de la thèse, pour avoir toujours montré de l'enthousiasme pour ce travail dont le sujet initial a été modifié, ce qui a malheureusement limité la réalisation des expériences au seul site de Cadarache. Merci encore pour la relecture pertinente et les améliorations de mon style parfois lourd !

Je tiens également à exprimer ma considération à messieurs PIERRE TOULHOAT, directeur de recherche CEA et actuellement professeur à L'ISA à l'Université Claude Bernard de Lyon, et PHILIPPE VAN CAPPELLEN, professeur à l'université d'Utrecht aux Pays-Bas, pour avoir accepté de rapporter ce mémoire de thèse.

Cette thèse a été initiée par JULIETTE RÉAL, SYLVIE ROUSSEL-DEBET et CLAUDE COLLE de l'IRSN Cadarache et je tenais à les remercier pour avoir attendu que je revienne sous le soleil de Provence d'une année parisienne les cheveux à 3 mm, et pour l'intérêt qu'ils ont en permanence porté au sujet tout au long de sa réalisation même après qu'il est passé entre d'autres mains.

Ces mains, ou plutôt cette barbe, sont celles d'ARNAUD MARTIN-GARIN qui a pris les rennes de la thèse dès son arrivée à Cadarache. Il ne le savait pas encore, quand nous nous sommes rencontrés pour la première fois sur la place d'armes du 121 RT de Montlhéry. La réalisation de ce travail, dont nous avons redéfini les contours par la suite, lui doit beaucoup. Il a su faire de moi un (presque) parfait homme de laboratoire, m'enseignant non seulement les ficelles de la chimie mais également la rigueur du travail en zone contrôlée. Si je ne suis pas encore l'expert de tous les développements analytiques, j'ai acquis grâce

à sa patience une autonomie sur nombre de techniques. Homme de paillasse par nature, il l'a abandonnée à maintes reprises pour assurer la gestion et le bon fonctionnement du laboratoire, me laissant la crème du gâteau à travers la réalisation des expériences. Je le remercie encore pour l'investissement qu'il a montré dans ce travail à tous les niveaux, pour toutes les relectures (soir et week-end!) et les remarques pertinentes sur des manuscrits qui n'étaient parfois que des brouillons! Encore merci!

Je remercie également JEAN-PAUL GAUDET, ingénieur de recherche au LTHE à Grenoble, MARIE LIBERT, ingénieur au CEA à Cadarache et DENISE STAMMOSE, ingénieur à l'IRSN à Fontenay-aux-Roses, d'avoir participé activement au comité de pilotage de cette thèse, apportant à la fois un soutien scientifique théorique mais aussi en mettant à ma disposition des outils développés dans leur laboratoire respectif. Enfin, un grand merci au soutien humain qu'ils m'ont apporté quand les orientations et les issues du travail paraissaient encore bien floues et lointaines.

Certaines personnes ont contribué à la mise en place de protocoles, souvent précédée par de nombreuses discussions amicales. Qu'elles soient ici remerciées et plus particulièrement DANIEL GARCIA, CÉCILE BERNE, THIERRY HEULIN, SANDRINE et STÉPHANIE SZENKNECT.

Écrire une thèse sous L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X simplifie la vie mais la complique fortement parfois! Merci donc à GUILLAUME, LAURENT et bien sûr MAXIME qui m'ont donné conseils et astuces avisés.

La partie analytique de la thèse n'aurait pu être menée à bien sans les mains expertes de MARCEL MORELLO et DANIELLE PONCET-BONNARD qui ont toujours été disponibles et ont continuellement amélioré les techniques de détection de l'<sup>241</sup>Am, ce qui m'a grandement facilité le travail. Merci pour avoir toujours su gérer "mes" priorités avec le sourire, malgré un empilement de rack de flacons Packard sur la table. Je voudrais aussi remercier toutes les autres personnes qui m'ont soulagé dans un certain nombre de dosages analytiques, en particulier HERVÉ, SÉBASTIEN, ISABELLE, BRIGITTE et VIRGNIE.

La liste ne serait bien sûr pas complète sans deux autres personnes : FRANÇOISE, qui m'a enseigné les rudiments de la microbiologie et qui j'espère ne m'en voudra pas pour les quelques surprises pimentées d'américium que je lui ai faites, sans oublier DANIEL, grand gourou Shimadzu et Dionex, dénicheur effréné de tables de cantine, dont la mailing liste a fait le tour de la terre. Dommage qu'il n'ait pas été possible de jouer ensemble sur la nouvelle DIONEX à "*C'est quoi donc cet acide organique ?*"

Rattacher mes remerciements pour LAURELINE uniquement à cette partie analytique serait restrictif. Il y a certes le partage de semaines entières devant l'électrophorèse et son fidèle compagnon Millenium, des séances mettant à profit sa maîtrise des fits MIM/CDE, mais il y a surtout la découverte des quatuors de violoncelles électriques finlandais ou de l'électro-didjeriddoo (eh oui ça existe!), des discussions sur les nanars du cinéma asiatique ou encore les mélodies de Magik Malik et des frères Belmondo. Qu'elle soit encore

remerciée pour ses conseils, ses commentaires et ses relectures toujours pertinentes. Grâce à elle, je n'étais pas le seul, certains jours au labo, à avoir du mal. Merci pour tout.

PIERRE a commencé cette thèse par une mémorable mission de prélèvements aux trois points cardinaux de la France, que nous n'avons continué par de longues journées de tamisage! Plus que les journées de labo avec lui, ce seront les discussions dans le bureau à refaire le monde et à écouter Mukta (ce bureau est prédestiné!) qui marqueront cette première année. Merci à toi et bon vent, Mr l'Ingénieur!

FRANK a débuté sa thèse quelques mois après moi. Quel choc d'arriver dans un pays où la bière se sert en demi, et où les boulangers ne tiennent pas l'alcool! Prférant les  $\Delta_g$  aux *Corbicula*, il a tenté d'améliorer mon niveau en chimie et mon anglais (vainement?). Merci Frank!

Et puis je n'oublie pas toute l'équipe du LRE, cette bande de jeunes qui s'est agrandie de jours en jours. En vrac et sans préférence, merci à : HÉLÈNE dont l'intérêt pour l'ornithologie (et les iguanes ultra-bizarres) n'a pas résisté longtemps au virus de la grimpe et de ses éphèbes, FRED à la gentillesse grande comme ÇA et RODOLPHE ou plutôt Super Roro (on trouvera du temps pour se ballader en Camargue!). La liste serait incomplète sans les jeunes et jolies mamans GAËLA et MAGALI, les deux bombes ASTRID et CATHY (je rigole!), JEAN-MARC le spécialiste des fêtes de l'olivier et des citrouilles provençales, MARIE qui nous est arrivée sur un air de Bohème, OLIVIER notre Matchistador national, ou encore DAMIEN, DAVID ("Dis petit, ces analyses, il faudra les retirer du rapport, tu comprends?"), THIERRY, PASCALE, CHANTAL, CHRISTIAN et tous les stagiaires : GUILLAUME, LISE, SEBASTIEN, VICTOR et la mémorable ANNE LAURE (tu sais faire du vélo depuis?). Je n'oublie pas bien-sûr ELODIE et LAÉTITIA : bon courage les filles pour la suite et la fin! Enfin une mention spéciale est attribuée à CLAUDINE pour son dévouement et sa corbeille toujours remplie de Carambar!

Ils n'ont pas été directement impliqués dans la thèse mais ils ont fait partie du voyage. Merci aux oiseaux de Provence, de Laponie et de Navarre, bariolés ou ternes, rares ou communs, grands voyageurs ou casaniers, capricieux ou coopératifs; aux dauphins, loutres, tritons ou orchidées qui ont croisé mon chemin pendant ces presque quatre années, me procurant de grandes émotions et des bouffées d'oxygène dans les moments difficiles. Merci à ceux sans qui ces moments n'auraient pu exister et être partagés : MANU et NATH, MAG et OLIVIER, LES BROTHERS, PASCAL et CHRISTIANE, FRANK, ARNAUD, AMINE et STEPH, THIERRY et NATH, et tous les autres.

Enfin, ces remerciements ne seraient rien sans celle qui a sacrifié beaucoup de ballades sous le soleil de Provence et nombre de jours de vacances pour rester avec moi dans les moments difficiles. A CHRISTINE, merci pour tout, et même plus, beaucoup plus. Je suis maintenant à toi pour continuer l'aventure...



# Table des matières

Remerciements	v
Table des matières	xv
Liste des figures	xx
Liste des tableaux	xxii
Nomenclature	xxiv
Glossaire & abréviations	xxvii
<b>Introduction générale</b>	<b>xxix</b>
<b>A Étude bibliographique</b>	<b>1</b>
<b>I L'américium – un radio-polluant de l'environnement</b>	<b>3</b>
1 Présentation de l'américium . . . . .	3
1.1 Radio-isotopes de l'américium et production . . . . .	4
1.2 Utilisations et origines de l'américium . . . . .	5
2 Contamination en américium des compartiments de l'environnement . . .	6
2.1 Contamination de l'ensemble des compartiments . . . . .	6
2.2 Contamination des sols . . . . .	6
3 Données sanitaires – Risques . . . . .	10
4 Propriétés chimiques de l'américium . . . . .	10
4.1 Propriétés électroniques et ioniques – Analogues . . . . .	10
4.2 Degrés d'oxydation – Am <sup>3+</sup> (III) . . . . .	11
<b>II La rhizosphère – une interface hétérogène et complexe</b>	<b>13</b>
1 Le sol – un milieu poreux structuré hétérogène . . . . .	14
1.1 Un milieu poreux à trois phases . . . . .	14
1.2 Texture, structure et porosité du sol . . . . .	14
1.3 L'eau du sol . . . . .	18
2 Une interface biologiquement active . . . . .	21

2.1	Le milieu rhizosphérique et son influence . . . . .	21
2.2	Les composés organiques de la rhizosphère . . . . .	22
2.3	Les microorganismes du sol et de la rhizosphère . . . . .	26
3	Des processus bio-physico-chimiques modifiant la mobilité des éléments . . . . .	28
3.1	Processus physico-chimiques . . . . .	29
3.2	Processus biologiques . . . . .	30
3.3	Influence de l'environnement rhizosphérique sur les processus bio-physico-chimiques . . . . .	32
4	Approche simplifiée de la rhizosphère . . . . .	33
4.1	Choix des exsudats : le citrate et le glucose . . . . .	33
4.2	Concentrations des exsudats . . . . .	34
<b>III</b>	<b>L'américium dans des conditions rhizosphériques calcaire simplifiées</b>	<b>35</b>
1	Spéciation et biodégradation du citrate et du glucose . . . . .	35
1.1	Spéciation du glucose et citrate . . . . .	35
1.2	Biodégradation du glucose et du citrate . . . . .	36
1.3	Cinétiques de la biodégradation et facteurs limitants . . . . .	39
2	Chimie de la rhizosphère d'un sol calcaire . . . . .	42
2.1	Sol calcaire et calcite . . . . .	42
2.2	Équilibres des carbonates . . . . .	44
2.3	Acidification par ajout de CO <sub>2</sub> ou de H <sup>+</sup> . . . . .	45
3	Spéciation en solution de l'américium . . . . .	46
3.1	Complexation avec des ligands inorganiques . . . . .	46
3.2	Complexation avec des ligands organiques . . . . .	47
4	Interactions de l'américium à l'interface phase solide - phase aqueuse . . . . .	49
4.1	Les mécanismes d'interaction à l'interface solide/liquide . . . . .	49
4.2	Les modèles d'interaction à l'interface solide/liquide . . . . .	51
5	Interactions Am-microorganismes . . . . .	54
5.1	Interactions directes . . . . .	54
5.2	Interactions indirectes . . . . .	55
<b>IV</b>	<b>Outils d'étude du transport de soluté en milieu poreux saturé ou in-saturé</b>	<b>57</b>
1	Écoulements en milieu poreux . . . . .	57
1.1	Loi de Darcy . . . . .	57
1.2	Conductivité hydraulique . . . . .	58
1.3	Vitesse de Darcy $q$ – vitesse de pore $v$ . . . . .	59
1.4	Processus impliqués dans le transport de solutés . . . . .	59
2	Caractérisation de l'écoulement par traçage . . . . .	61
2.1	Notion de traceur de l'écoulement . . . . .	61
2.2	Outils analytiques . . . . .	62
3	Modélisation du transfert d'un soluté non réactif en milieux poreux . . . . .	65
3.1	Modèle Convection-Dispersion simple : CDE . . . . .	65
3.2	Modèle Convection-Dispersion à deux régions d'eau : MIM . . . . .	66
3.3	Paramètres caractéristiques des modèles CDE et MIM . . . . .	67

3.4	Etude de sensibilité des paramètres adimensionnels $\beta$ , $\omega$ et $Pe$ . . .	69
3.5	Temps caractéristiques . . . . .	73
3.6	Limites du modèle MIM et perspectives de modélisation . . . . .	73
4	Modélisation du transfert d'un soluté réactif en milieux poreux . . . . .	75
4.1	Approche globale : exemple du modèle $K_d$ . . . . .	75
4.2	Approche couplée géochimie-transport . . . . .	76
<b>B</b>	<b>Matériel et méthodes</b>	<b>77</b>
<b>V</b>	<b>Matériaux de l'étude</b>	<b>79</b>
1	Le sol de Cadarache (CAD) : un sol agricole calcaire . . . . .	79
1.1	Choix du sol . . . . .	79
1.2	Site de prélèvement . . . . .	80
1.3	Conservation . . . . .	80
1.4	Caractéristiques minéralogiques du sol CAD . . . . .	80
1.5	Caractéristiques physico-chimiques du sol CAD . . . . .	81
1.6	Observation microscopique des phases minérales . . . . .	82
1.7	Isotherme d'adsorption BET – Surface spécifique du sol CAD . . .	85
1.8	Caractéristiques hydrologiques du sol CAD . . . . .	85
1.9	Biomasse du sol CAD . . . . .	86
2	Contamination artificielle en $^{241}\text{Am}$ du sol CAD . . . . .	86
2.1	Choix de la concentration de contamination . . . . .	86
2.2	Contamination sur sol humide par couches successives . . . . .	86
2.3	Interactions entre l'américium et les phases solides du sol CAD . .	86
3	Solutions de sol . . . . .	87
3.1	Solution naturelle du sol CAD . . . . .	87
3.2	Solution artificielle du sol CAD . . . . .	88
3.3	Solutions d'exsudats artificiels . . . . .	89
<b>VI</b>	<b>Études en réacteurs fermés – Batch</b>	<b>91</b>
1	Principe et méthode . . . . .	91
2	Protocole des batch $^{241}\text{Am}$ -sol CAD . . . . .	92
3	Limites générales de la méthode . . . . .	92
4	Conditions expérimentales testées en batch . . . . .	93
<b>VII</b>	<b>Études en colonnes de sol</b>	<b>95</b>
1	Colonnes : avantages et généralités . . . . .	95
2	Les colonnes de laboratoire en pratique . . . . .	96
2.1	Types de colonnes . . . . .	96
2.2	Remplissage . . . . .	97
2.3	Mise en eau des colonnes . . . . .	97
2.4	Dispositif expérimental des colonnes . . . . .	99
2.5	Types d'écoulements et débits de travail . . . . .	101
2.6	Arrêt et destruction des colonnes . . . . .	102

2.7	Limites . . . . .	102
2.8	Conditions expérimentales testées en colonnes . . . . .	103
3	Caractérisation expérimentale et modélisation des écoulements . . . . .	104
3.1	Analyse des courbes de percée . . . . .	104
3.2	Ajustement des modèles d'écoulement aux résultats expérimentaux	106
3.3	Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus en colonnes	107
<b>VIII Outils analytiques</b>		<b>109</b>
1	Analyses chimiques . . . . .	109
1.1	Mesure du pH, de la conductivité et de l'alcalinité . . . . .	109
1.2	Dosage de l'alcalinité par la méthode de Gran . . . . .	110
1.3	Dosage des cations et des acides organiques par électrophorèse capillaire . . . . .	111
1.4	Dosage des anions par chromatographie ionique liquide . . . . .	114
1.5	Dosage du glucose par colorimétrie . . . . .	115
1.6	Dosage du fer total par colorimétrie . . . . .	116
1.7	Dosage du carbone organique et inorganique par COT-mètre . . .	116
1.8	Dosage multiélémentaire par ICP–AES . . . . .	117
2	Analyses de l' <sup>241</sup> Am . . . . .	118
2.1	Dosage de l' <sup>241</sup> Am en solution par scintillation liquide $\alpha$ . . . . .	118
2.2	Dosage de l' <sup>241</sup> Am par spectrométrie $\gamma$ . . . . .	120
2.3	Mesure en ligne du tritium par scintillation liquide $\beta$ . . . . .	121
3	Minéralisation du sol CAD contaminé en <sup>241</sup> Am . . . . .	122
3.1	Protocole de minéralisation d'une tranche de sol en ballon à reflux	122
3.2	Problèmes éventuels . . . . .	123
4	Outils pour l'étude macroscopique de la réponse microbiologique du sol .	123
4.1	Évaluation de la biomasse par dénombrement sur boîtes de Pétri .	123
4.2	Évaluation de l'activité microbienne par respirométrie . . . . .	126
<b>C Résultats et Discussion</b>		<b>129</b>
<b>IX Revue critique et compléments des bases de données thermodynamiques</b>		<b>131</b>
1	Généralités sur la spéciation et les bases de données thermodynamiques utilisées . . . . .	131
1.1	Définition et importance de la spéciation . . . . .	131
1.2	Les bases de données thermodynamiques . . . . .	132
1.3	Les bases de données NEA et NAGRA/PSI . . . . .	133
1.4	Les bases de données IRSN_LRE et IRSN_LRE* . . . . .	134
2	Effet de l'incertitude des base de données sur la spéciation calculée de l'Am	135
3	Application au système Am – H <sub>2</sub> O – CaCO <sub>3</sub> – Cit . . . . .	137

<b>X</b>	<b>Hydrodynamique des colonnes de sol CAD</b>	<b>139</b>
1	Écoulement en colonnes saturées . . . . .	139
1.1	Reproductibilité des colonnes saturées . . . . .	139
1.2	Un écoulement saturé de type convection-dispersion . . . . .	141
1.3	Effet de la déstructuration des colonnes sur le type d'écoulement . . . . .	142
2	Écoulement en colonnes insaturées . . . . .	143
2.1	Reproductibilité des colonnes insaturées . . . . .	143
2.2	Ajustement des courbes de percée des colonnes insaturées . . . . .	144
3	Conclusions sur l'hydrodynamique des colonnes . . . . .	145
<b>XI</b>	<b>Réponse microbiologique du sol CAD</b>	<b>147</b>
1	Études préliminaires de l'activité microbienne du sol CAD en Oxitop® . . . . .	147
1.1	Limites du système de mesure Oxitop® . . . . .	147
1.2	Effet du conditionnement et de la conservation du sol CAD . . . . .	148
1.3	Vérification de la non-toxicité de l' <sup>241</sup> Am . . . . .	149
1.4	Réponse à un apport de substrat carboné . . . . .	150
1.5	Effet inhibiteur de NaN <sub>3</sub> . . . . .	154
1.6	Conclusion des expériences en Oxitop® . . . . .	155
2	Activité microbienne dans les colonnes de sol CAD . . . . .	155
2.1	Dynamique de la dégradation microbienne des substrats carbonés en colonnes . . . . .	155
2.2	Effets directs de la dégradation sur la chimie de la solution du sol . . . . .	158
2.3	Effets sur la biomasse bactérienne . . . . .	164
2.4	Pistes d'interprétation de la biodégradation du citrate et du glu- cose en colonnes . . . . .	165
<b>XII</b>	<b>Remobilisation de l'américium en conditions rhizosphériques – Ap- proche opérationnelle</b>	<b>169</b>
	Résumé de l'article accepté à Journal of Environmental Radioactivity . . . . .	169
	Abstract . . . . .	171
1	Introduction . . . . .	171
2	Materials and methods . . . . .	173
2.1	Soil . . . . .	173
2.2	Input solutions . . . . .	173
2.3	Batch experiments . . . . .	173
2.4	Column experiments . . . . .	174
2.5	Determination of <sup>241</sup> Am . . . . .	175
3	Results and discussion . . . . .	176
3.1	Batch experiments . . . . .	176
3.2	Columns experiments . . . . .	177
3.3	Critical review of the different experimental procedures . . . . .	183
4	Summary and conclusions . . . . .	183

<b>XIII Paramètres biogéochimiques gouvernant la remobilisation de l'américium en conditions rhizosphériques simplifiées</b>	<b>189</b>
1 Dissolution des phases porteuses de l' <sup>241</sup> Am . . . . .	189
1.1 Solubilité du sol CAD contaminé . . . . .	189
1.2 Dissolution de la calcite dans les conditions sans exsudats . . . . .	190
1.3 Dissolution de la calcite et des oxydes de fer induite par l'apport et la dégradation microbienne du glucose et du citrate . . . . .	192
1.4 Effets de la dissolution des phases porteuses sur la remobilisation de l' <sup>241</sup> Am . . . . .	198
2 Complexation Am-Citrate . . . . .	199
2.1 Spéciation de l'Am dans la solution de sol en présence de citrate . . . . .	199
2.2 Conséquences sur le transport . . . . .	200
3 Synthèse – des processus complexes et dynamiques . . . . .	201
3.1 Profils d' <sup>241</sup> Am, Ca, Fe et Al dans les colonnes . . . . .	202
3.2 Une composante dynamique complexe . . . . .	205
3.3 Un paramétrage simple forcément insuffisant ? . . . . .	208
 <b>Conclusion générale</b>	 <b>211</b>
 <b>Conclusions et perspectives</b>	 <b>213</b>
Conclusions . . . . .	213
Perspectives . . . . .	216
 <b>Bibliographie</b>	 <b>241</b>
 <b>Annexes</b>	 <b>243</b>
<b>A Sol de Cadarache</b>	<b>245</b>
1 Analyses pédologiques complètes du sol CAD . . . . .	246
2 Minéralogie déterminative par Diffractométrie des Rayons X . . . . .	248
3 Minéralogie descriptive par Microscopie Électronique à Balayage . . . . .	250
4 Isotherme d'adsorption BET – Surface spécifique du sol CAD . . . . .	255
5 Aperçu de la diversité bactérienne du sol CAD . . . . .	256
 <b>B Matériel et données analytiques</b>	 <b>257</b>
1 Caractéristiques de la source d' <sup>241</sup> Am utilisée . . . . .	258
2 Protocole de contamination du sol CAD . . . . .	259
3 Banc d'auscultation $\gamma$ . . . . .	260
4 Électrophorèse capillaire . . . . .	261
5 Chromatographie Ionique Liquide . . . . .	263

<b>C</b>	<b>Modélisation hydrodynamique</b>	<b>265</b>
1	Programme pour le calcul des moments de la DTS sous MathCad . . . .	265
2	Programme pour la résolution des modèles CDE et MIM sous MathCad .	265
<b>D</b>	<b>Base de données thermodynamiques IRSN-LRE*</b>	<b>275</b>
<b>E</b>	<b>Colonnes saturées en eau</b>	<b>279</b>
1	Conditions de référence . . . . .	280
2	Conditions sous saturée en $\text{Ca}^{2+}$ . . . . .	282
3	Conditions Glucose . . . . .	284
4	Conditions Citrate . . . . .	286
5	Conditions Glucose + Citrate (1) . . . . .	288
6	Conditions Glucose + Citrate (2) . . . . .	290
7	Conditions Glucose + Citrate (3) . . . . .	292
8	Conditions Glucose + Acide citrique (1) . . . . .	292
9	Conditions Glucose + Acide citrique (2) . . . . .	293
<b>F</b>	<b>Colonnes non saturées en eau</b>	<b>295</b>
1	Conditions de référence . . . . .	296
2	Conditions Glucose (1) . . . . .	298
3	Conditions Glucose (2) . . . . .	300



# Table des figures

I.1	Position de l'américium dans le tableau périodique des éléments. . . .	3
I.2	Chaîne de formation et de décroissance de $^{241}\text{Am}$ . . . . .	5
I.3	État d'oxydation de l'américium. . . . .	11
II.1	Différentes formes de pores dans un sol. . . . .	16
II.2	Valeur d'un paramètre en fonction de l'échelle d'observation. . . . .	17
II.3	Différents états de saturation d'un sol insaturé. . . . .	20
II.4	Répartition des différentes classes d'eau d'un milieu poreux avec les porosités et les capacités correspondantes. . . . .	20
II.5	Représentation schématique des échanges entre une racine et le sol. . .	22
II.6	Principaux flux et réservoirs d'acides organiques dans le sol. . . . .	25
II.7	Fonctionnement des microorganismes chimolithotrophes et chimioorganotrophes. . . . .	27
II.8	Interactions radionucléides/microorganismes. . . . .	31
II.9	Schéma récapitulatif des interactions bio-physico-chimiques dans la rhizosphère. . . . .	32
II.10	Formule chimique du glucose et de l'acide citrique. . . . .	34
III.1	Spéciation du citrate en solution. . . . .	36
III.2	Dégradation aérobie du glucose et cycle de Krebs. . . . .	38
III.3	Schéma de coordination du citrate et du lactate sur la surface d'oxydes ou d'hydroxydes de fer. . . . .	41
III.4	Spéciation de surface et en solution calculées dans le système $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ . . . . .	45
III.5	Les différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral. . . . .	50
IV.1	Schématization de différents phénomènes intervenant dans le transport de solutés dans les sols. . . . .	60
IV.2	Principaux facteurs de l'hétérogénéité des vitesses de pores à l'échelle microscopique. . . . .	61
IV.3	Signaux standards d'entrée et de sortie et réponses d'un système poreux. . . . .	63
IV.4	Exemples de courbes diagnostic d'anomalies de remplissage. . . . .	64
IV.5	Relation entre le Peclet $Pe$ et la dispersion $D_m$ en fonction de $\beta$ . . . .	71
IV.6	Etude de sensibilité des paramètres adimensionnels $\beta$ , $\omega$ et $Pe$ . . . . .	72

IV.7	Comparaison de courbes de restitution à partir de modèles par prédiction indépendante ou ajustement. . . . .	74
V.1	Localisation du site de prélèvement du sol CAD. . . . .	80
V.2	Méthodes d'extraction du Fer dans les sols et formes associées. . . . .	82
V.3	Vue d'ensemble MEB du sol CAD. . . . .	83
V.4	Différentes formes de calcite observées dans le sol CAD. . . . .	84
V.5	Phases comportant du Fe dans le sol CAD. . . . .	84
VI.1	Principe des expériences en réacteurs fermés « batch ». . . . .	92
VI.2	Récapitulatif des expériences réalisées en batch. . . . .	93
VII.1	Colonnes annulaires de sol utilisées. . . . .	97
VII.2	Suivi dans le temps par auscultation $\gamma$ du profil d'infiltration lors de la mise en eau d'une colonne insaturée. . . . .	98
VII.3	Schéma du dispositif expérimental en colonne. . . . .	100
VII.4	Récapitulatif des expériences réalisées en colonnes. . . . .	103
VII.5	Moments d'une courbe de réponse à un créneau. . . . .	106
VIII.1	Principe du dosage de l'alcalinité par la méthode de Gran. . . . .	111
VIII.2	Principe de l'électrophorèse capillaire. . . . .	112
VIII.3	Principe de la chromatographie ionique liquide. . . . .	114
VIII.4	Principe de la scintillation liquide. . . . .	119
VIII.5	Principe de la spectrométrie $\gamma$ . . . . .	121
VIII.6	Méthode de comptage sur boîtes de Pétri. . . . .	125
VIII.7	Principe des mesures de respiration des sols par Oxitop <sup>®</sup> . . . . .	127
IX.1	Diagramme des aires de prédominance et de solubilité calculées pour un système américium(III)-hydroxide-carbonate. . . . .	136
IX.2	Diagramme des aires de prédominance et de solubilité calculées pour un système américium(III)-hydroxide-carbonate-citrate. . . . .	137
X.1	Reproductibilité des essais de traçages entre colonnes saturées. . . . .	140
X.2	Ajustement de modèles CDE et MIM en colonnes saturées. . . . .	142
X.3	Dégradation progressive de la colonne <b>Sous Saturée en Ca<sup>2+</sup></b> . . . . .	143
X.4	Reproductibilité des essais de traçages entre colonnes insaturées. . . . .	144
X.5	Ajustement d'un modèle MIM. Colonne insaturée <b>Glucose (1)</b> . . . . .	144
XI.1	Effet du conditionnement et de la conservation sur l'activité microbienne du sol CAD. . . . .	149
XI.2	Comparaison des activités microbiennes respiratoires du sol CAD avec ou sans <sup>241</sup> Am. . . . .	150
XI.3	Activité microbienne après apport d'acide citrique ou de citrate de sodium à 0,11 g C · kg <sup>-1</sup> sol. . . . .	151
XI.4	Activité microbienne après apport d'acide citrique et/ou de glucose à 0,11 g C · kg <sup>-1</sup> sol et apport de glucose à 2 g C · kg <sup>-1</sup> sol. . . . .	152

XI.5	Activité microbienne comparée après un apport de glucose à 0,11 g C · kg <sup>-1</sup> sol ou à 2 g C · kg <sup>-1</sup> sol. Effet d'une aération des flacons. . . . .	153
XI.6	Effet de l'azide de sodium NaN <sub>3</sub> sur l'activité microbienne du sol CAD avec et sans apport de glucose. . . . .	154
XI.7	Dynamique de la dégradation du glucose dans les colonnes saturées et insaturées. . . . .	157
XI.8	Relation entre les quantités de glucose et de citrate consommées, la production d'acétate et de malate, le pH et la conductivité. . . . .	161
XI.9	Relations entre le pH et la quantité consommée de glucose et de citrate en conditions saturées et insaturées. . . . .	162
XI.10	Evolution de la quantité de glucose consommée, du pH et de la conductivité en fonction du nombre de volumes de pores écoulés. . . . .	163
XI.11	Relations entre la biomasse bactérienne et la quantité de calcium dissous ou la quantité d'exsudats consommés en colonnes. . . . .	164
XI.12	Biomasse bactérienne, quantité de calcium dissous et quantité d'exsudats consommés dans les colonnes. . . . .	166
XII.1	Experimental setup for water unsaturated column experiments. . . . .	175
XII.2	Envelope of the Am-breakthrough curves obtained for all S columns and a typical curve obtained for Na-citrate condition. . . . .	178
XII.3	Normalized <sup>241</sup> Am soil column final experimental profiles and total <sup>241</sup> Am desorbed as a function of the different inlet solutions. . . . .	182
XIII.1	Dynamique du relargage de Ca <sup>2+</sup> dans les colonnes sans exsudats. . . . .	191
XIII.2	Relation entre le Ca <sup>2+</sup> relargué et la concentration en Ca <sup>2+</sup> de la solution d'entrée dans les colonnes saturées et insaturées. . . . .	192
XIII.3	Relations entre le Ca <sup>2+</sup> produit par dissolution et le pH ou la quantité d'exsudats consommés. . . . .	193
XIII.4	Simulation de l'effet de la dégradation du glucose et de l'apport de citrate sur la dissolution de la calcite et le pH. . . . .	195
XIII.5	Relations entre le Fer total et le pH ou la quantité d'exsudats consommés. . . . .	196
XIII.6	Relations entre l' <sup>241</sup> Am et le Ca <sup>2+</sup> relargué et le Fe total. . . . .	198
XIII.7	Types de complexes possibles entre le citrate et l'Am <sup>3+</sup> . . . . .	201
XIII.8a	Profils comparés d' <sup>241</sup> Am, de calcium, de fer et d'aluminium total dans les colonnes saturées. . . . .	203
XIII.8b	Profils comparés d' <sup>241</sup> Am, de calcium, de fer et d'aluminium total dans les colonnes saturées (suite). . . . .	204
XIII.9	Evolution temporelle comparée entre les paramètres physico-chimiques et le relargage en <sup>241</sup> Am dans la colonne <b>Glucose + Na-Citrate (1)</b> . . . . .	206
XIII.10	Relations entre l' <sup>241</sup> Am et le pH. . . . .	208
A.1	Diffractogrammes RX du sol CAD. . . . .	249
A.2	Cartographie EDX d'une zone à calcite et quartz authigènes. . . . .	251
A.3	Cartographies EDX de zones à calcite tubulaire. . . . .	252
A.4	Cartographie EDX d'un réseau alvéolaire carbonaté. . . . .	253
A.5	Cartographie EDX d'un oxyde de fer. . . . .	254

A.6	Cartographie EDX d'une zone à quartz automorphe et argiles. . . . .	254
A.7	Isotherme de sorption BET au N <sub>2</sub> du sol CAD (80 °C – 900 min). . . . .	255
A.8	Aperçu de la diversité bactérienne du sol CAD. . . . .	256
B.1	Certificat d'étalonnage de la source d' <sup>241</sup> Am utilisée. . . . .	258
B.2	Principe de contamination de sol multi-couches avec diffusion. . . . .	259
B.3	Schéma du banc d'auscultation $\gamma$ . . . . .	260
B.4	Électrophorégramme typique d'une séparation des cations majeurs sur éluat de colonne réel par électrophorèse capillaire. . . . .	262
B.5	Électrophorégramme modèle d'une séparation d'acides organiques et anions par électrophorèse capillaire. . . . .	262
B.6	Chromatogrammes modèles d'une séparation d'anions et d'acides organiques par chromatographie ionique liquide. . . . .	263
B.7	Chromatogrammes typiques de séparations obtenues sur éluats de colonne réels. . . . .	264
E.1	Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée REF. . . . .	281
E.2	Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée en eau <b>Saturée</b> en Ca <sup>2+</sup> . . . . .	283
E.3	Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée <b>Glucose</b> . . . . .	285
E.4	Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée <b>Na-Citrate</b> . . . . .	287
E.5	Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée <b>Glucose + Citrate</b> (1). . . . .	289
E.6	Suivi bio-physico-chimique de la colonne <b>Glucose + Citrate</b> (2). . . . .	291
F.1	Suivi bio-physico-chimique de la colonne insaturée REF. . . . .	297
F.2	Suivi bio-physico-chimique de la colonne insaturée <b>Glucose</b> (1). . . . .	299
F.3	Suivi bio-physico-chimique de la colonne insaturée <b>Glucose</b> (2). . . . .	301

# Liste des tableaux

I.1	Caractéristiques radiologiques des principaux isotopes de l'américium.	4
I.2	Correspondances massiques et molaires pour le $^{241}\text{Am}$ .	4
I.3a	Concentrations en éléments transuraniens de sols contaminés. Partie I : les essais atmosphériques et les dépôts lointains de Tchernobyl.	8
I.3b	Concentrations en éléments transuraniens de sols contaminés. Partie II : les rejets accidentels.	9
I.4	Propriétés atomiques de l'Am et analogues recommandés.	11
II.1	Analyse des exsudats solubles à faible poids moléculaires des racines du maïs <i>Zea mays L.</i>	23
III.1	Spéciation des carbonates d'une solution de sol en contact avec du $\text{CO}_2$ et de la calcite, en système ouvert et fermé.	44
III.2	Compilation de valeurs de $K_d$ de l' $^{241}\text{Am}$ pour des phases pures ou des sols réels.	52
III.3	Action des microorganismes sur la mobilité dans la rhizosphère de l'américium.	55
IV.1	Plage de valeurs de porosités et de conductivités hydrauliques en fonction de la texture du milieu poreux.	58
V.1	Composition chimique de la solution naturelle du sol CAD.	88
V.2	Composition chimique de la solution artificielle de référence (REF).	89
V.3	Références des exsudats artificiels utilisés.	89
VII.1	Méthodes d'obtention des variables descriptives des colonnes de sol.	107
VIII.1	Gammes d'étalonnage types utilisées pour le dosage des cations et des acides organiques par électrophorèse capillaire.	113
VIII.2	Gammes d'étalonnage types utilisées pour le dosage des anions par chromatographie ionique.	115
X.1	Caractéristiques physiques et hydrodynamiques des colonnes saturées.	141
X.2	Caractéristiques physiques et hydrodynamiques des colonnes insaturées.	145
XI.1	Taux de dégradation des substrats carbonés glucose et citrate en Oxitop®.	153

XI.2	Taux de dégradation des substrats carbonés glucose et citrate dans les colonnes. . . . .	158
XII.1	Soil main chemical characteristics. . . . .	173
XII.2	Composition of the reference solution (REF). . . . .	174
XII.3	$^{241}\text{Am}$ remobilized during batch experiments. . . . .	176
XII.4	Physical and hydrodynamic properties of saturated and unsaturated soil columns. . . . .	177
XII.5	$^{241}\text{Am}$ in eluates during column experiments. . . . .	180
XIII.1	Spéciation en solution de l'Am dans différents scénarios de dégradation de glucose et d'apport en citrate. . . . .	200
XIII.2	Bilans de masse en $^{241}\text{Am}$ , $\text{Ca}_T$ , $\text{Fe}_T$ ( $\text{Fe}_L$ ) et $\text{Al}_T$ relargués dans les colonnes. . . . .	202
A.1	Analyses pédologiques complètes du sol CAD . . . . .	246
B.1	Conditions analytiques des dosages en électrophorèse capillaire. . . . .	261
D.1	Constantes de stabilité pour le système calco-carbonique. . . . .	276
D.2	Constantes de stabilité pour les ligands inorganiques de l'Am(III) présents dans les solutions de sols. . . . .	277
D.3	Constantes de stabilité pour le citrate. . . . .	278

# Nomenclature

$BM$	bilan de masse du traceur [-]
$C, C_l$	concentration de soluté dans la phase liquide [ $M \cdot L^{-3}$ ]
$C(t)$	signaux de concentration [ $M \cdot L^{-3}$ ]
$C_s$	concentration fixé sur la phase solide [ $M \cdot M^{-1}$ ]
$D$	coefficient de dispersion apparent [ $L^2 \cdot T^{-1}$ ]
$D_0$	diffusion moléculaire du soluté dans l'eau [ $L^2 \cdot T^{-1}$ ]
$D_m$	coefficient de diffusion-dispersion dans la fraction mobile (MIM) [ $L^2 \cdot T^{-1}$ ]
$E(t_s)$	distribution des temps de séjour [ $T^{-1}$ ]
$K$	constante de Henry [ $T^2 \cdot L^{-2}$ ]
$K$	constante de stabilité
$K(\theta), K_s$	conductivité hydraulique, conductivité hydraulique à saturation [ $L \cdot T^{-1}$ ]
$K_d$	coefficient de partage solide/liquide [ $L^3 \cdot M^{-1}$ ]
$K_{O_2}$	constante de Henry de l'oxygène [ $T^2 \cdot L^{-2}$ ]
$K_{s0}$	produit de solubilité
$L$	longueur de colonne [L]
$M$	quantité de substrat [M]
$m_s$	masse de sol sec [M]
$n_0$	quantité de traceur injecté [M]
$P$	pression partielle de gaz [ $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$ ]
$Pe$	nombre de Peclet [-]
$Q$	débit volumique [ $L^3 \cdot T^{-1}$ ]
$q$	vitesse de Darcy ou débit massique [ $L \cdot T^{-1}$ ]
$R$	facteur de retard [-]
$S$	surface d'entrée et de sortie de colonne [ $L^2$ ]

$S_s$	surface spécifique [ $L^2 \cdot M^{-1}$ ]
$t$	temps [T]
$t_\alpha$	temps caractéristique d'échange [T]
$t_s$	temps de séjour [T]
$t_{conv}$	temps convectif moyen [T]
$V$	volume [ $L^3$ ]
$v$	vitesse de pore [ $L \cdot T^{-1}$ ]
$v_m$	vitesse de pore dans la phase mobile [ $L \cdot T^{-1}$ ]
$V_p$	volume de pore de la colonne [ $L^3$ ]
$V_t$	volume total apparent de sol [ $L^3$ ]
$w$	teneur en eau massique [ $M^3 \cdot M^{-3}$ ]
$x, z$	abscisse ou profondeur [L]
$\alpha$	coefficient cinétique d'échange [ $T^{-1}$ ]
$\beta$	fraction d'eau mobile [-]
$\lambda$	dispersivité [L]
$\mu'_k$	moment centré d'ordre $k$ de la DTS [ $T^k$ ]
$\mu_k$	moment d'ordre $k$ de la DTS [ $T^k$ ]
$\Omega$	indice de saturation [-]
$\omega$	nombre de Stanton [-]
$\Psi_{tot}$	potentiel énergétique total de la solution du sol [ $J \cdot mol^{-1}$ ]
$\rho_d$	masse volumique apparente [ $M \cdot L^{-3}$ ]
$\rho_w$	masse volumique de l'eau [ $M \cdot L^{-3}$ ]
$\sigma^2$	variance de la DTS [ $T^2$ ]
$\tau, \tau_{col}$	taux de dégradation [ $M \cdot M^{-1} \cdot T^{-1}$ ]
$\theta$	teneur en eau volumique [ $L^3 \cdot L^{-3}$ ]
$\theta_m, \theta_{im}$	teneur en eau mobile et immobile [ $L^3 \cdot L^{-3}$ ]
$\varepsilon$	porosité [-]

# Glossaire & abréviations

<b>ATP</b>	Adénosine Tri-Phosphate
<b>Alc</b>	Alcalinité
<b>BET</b>	Méthode de mesure de la surface spécifique d'un solide (du nom des auteurs)
<b>CAD</b>	Abréviation de Cadarache
<b>CBD</b>	Citrate-Bicarbonate-Dithionite (méthode de dosage du fer libre)
<b>CDE</b>	Modèle Convection-Dispersion
<b>CEC</b>	Capacité d'Échange Cationique
<b>CHESS</b>	Modèles géochimique
<b>DOC</b>	Carbone organique dissous (défini de manière opérationnelle comme $< 0,45 \mu\text{m}$ )
<b>DRX</b>	Diffraction des Rayons X
<b>DTS</b>	Distribution des temps de séjour
<b>EDX</b>	Energy Dispersive X-ray spectrometry
<b>EXAFS</b>	Extended X-ray Absorption Fine Structure
<b>GeHP</b>	Germanium Hyper Pur pour sa croissance et sa multiplication.
<b>HPLC</b>	High Pressure Liquid Chromatography
<b>HYTEC</b>	Modèle couplant géochimie et transport
<b>IAP</b>	Produit d'Activité Ionique
<b>IC</b>	Carbone Inorganique
<b>ICP-AES</b>	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry
<b>ILC</b>	Chromatographie Ionique Liquide
<b>IRSN-LRE</b>	Base de données thermodynamiques développée au Laboratoire de Radioécologie et d'Ecotoxicologie de l'Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire
<b>MEB</b>	Microscope Électronique à Balayage
<b>MIM</b>	Modèle eau Mobile-Immobile
<b>NEA</b>	Nuclear Energy Authority
<b>OECD</b>	Organisation Économique pour le Commerce et le Développement
<b>PC</b>	Polycarbonate
<b>P<sub>CO<sub>2</sub></sub></b>	Pression partielle de CO <sub>2</sub>

<b>PES</b>	Polyethersulfone
<b>PHREEQC</b>	Modèle couplant géochimie et transport
<b>PSI</b>	Paul Sherrer Institut
<b>REF</b>	Solution/conditions de référence
<b>TC</b>	Carbone Total
<b>TOC</b>	Carbone Organique Total
<b>TSA</b>	Tryptic Soy Agar
<b>TRLFS</b>	Time Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy
<b>UFC</b>	Unité Formant Colonies
<b>VER</b>	Volume Élémentaire Représentatif

# Introduction générale



# Introduction générale

La fin du XIX<sup>ème</sup> et le début du XX<sup>ème</sup> siècle ont vu apparaître pour la première fois dans l'histoire de la planète, une pollution généralisée de l'ensemble des compartiments de l'environnement résultant du développement des activités anthropiques. Cette pollution, induite par un ensemble de substances plus ou moins toxiques, a pris une autre dimension à partir de la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle avec le développement de l'énergie nucléaire. Utilisé à des fins civiles ou militaires et de tout temps très réglementé, le nucléaire n'a pas seulement modifié profondément les équilibres géopolitiques et énergétiques de la planète, il a également généré de nouveaux atomes dont une majorité est fortement (radio)toxique et présente des temps de résidence importants dans l'environnement. Parmi eux les actinides transuraniens, comme par exemple l'américium et son isotope <sup>241</sup>Am, constituent l'une des familles d'éléments les plus problématiques en termes sanitaires, à la fois pour l'homme mais aussi pour les espèces animales et végétales (Delacroix *et al.*, 1994 ; Galle, 1997).

Les sols, interfaces privilégiées entre la géosphère, l'atmosphère, l'hydrosphère et la biosphère, représentent pour les différentes sources de pollutions un récepteur privilégié. Ainsi, les sols de surface constituent à l'heure actuelle avec les sédiments le compartiment qui concentre la majeure partie de l'<sup>241</sup>Am libéré dans l'environnement (UK Environment Agency, 2003). Les origines principales de l'<sup>241</sup>Am présent dans les sols de surface sont les essais nucléaires atmosphériques auxquels s'ajoutent pour l'Europe les retombées de l'accident de Tchernobyl (Perkins *et al.*, 1980 ; Kirchner *et al.*, 2002 ; Pourcelot *et al.*, 2003). A des échelles régionales et locales se retrouvent des concentrations significativement plus élevées, dont l'origine est généralement accidentelle comme les chutes d'avions militaires et de satellites (Irlweck *et al.*, 1999), l'explosion de réacteurs nucléaires (Agapkina *et al.*, 1995) ou des fuites à partir de sites de stockages (McCarthy *et al.*, 1998b ; U.S. DOE, 2000).

L'évaluation du risque que constitue un polluant comme l'<sup>241</sup>Am dans les sols passe par la caractérisation d'une part de sa biodisponibilité, c'est-à-dire sa capacité à être absorbé par les organismes vivants qui va conditionner sa présence dans la chaîne alimentaire, et d'autre part de sa mobilité dans le milieu géo-pédologique, qui va entraîner une éventuelle contamination des eaux souterraines et des eaux de surface. La biodisponibilité et la mobilité vont dépendre essentiellement des propriétés chimiques de l'élément, des conditions physico-chimiques et biologiques spécifiques du milieu étudié et de l'affinité des éléments minéraux, organiques et vivants constitutifs du milieu vis-à-vis du polluant.

En termes de mobilité, les conditions biogéochimiques spécifiques trouvées dans la rhizosphère (définie de manière globale comme l'horizon de sol de surface soumis à l'influence

des racines), sont favorables à la remobilisation d'un élément comme l' $^{241}\text{Am}$ , en réponse à une acidification et une complexation par des acides organiques exsudés par les racines et les microorganismes du sol (Cataldo *et al.*, 1987 ; Carlsen, 1989 ; Banks *et al.*, 1994a ; Burckhard *et al.*, 1995 ; Harvey *et al.*, 1997). Pourtant la majorité des recherches publiées porte uniquement sur des inventaires globaux et la détermination de la distribution de l' $^{241}\text{Am}$  dans les sols de surface entre phases liquide et solide (Bunzl *et al.*, 1995 ; Shabana *et al.*, 2001 ; Jia *et al.*, 1999 ; Michel *et al.*, 1999 ; Froidevaux *et al.*, 2000 ; Bossew *et al.*, 2004 ; Holgye *et al.*, 2004). En effet, si de nombreuses connaissances ont été acquises pendant les deux dernières décennies sur le comportement des actinides dont l' $^{241}\text{Am}$  dans le contexte de stockage profond des déchets à vie longue (Allard, 1984 ; Kim *et al.*, 1984 ; Moulin *et al.*, 1988 ; Kim *et al.*, 1994 ; Moulin *et al.*, 1995 ; Luhrmann *et al.*, 1998 ; Vejmelka *et al.*, 2001 ; Artinger *et al.*, 2002b ; Kienzler *et al.*, 2003 ; Schafer *et al.*, 2003), peu d'études ont essayé d'identifier et d'expliquer les processus gouvernant la mobilité de l' $^{241}\text{Am}$  dans les sols de surface (Kelly *et al.*, 1998 ; Bundt *et al.*, 2000 ; Morris *et al.*, 2002 ; Sokolik *et al.*, 2003). En particulier, les données concernant spécifiquement l'influence des exsudats racinaires et des microorganismes sur la mobilité de l'américium sont quasiment inexistantes (Roussel-Debet *et al.*, 2000 ; Keith-Roach *et al.*, 2002), même si la compréhension et la quantification de ces mécanismes spécifiques apparaissent cruciales dans les évaluations de sûreté. A l'heure actuelle, les modèles opérationnels d'évaluation des risques utilisent un unique paramètre, le coefficient de partition  $K_d$ , pour représenter l'ensemble des processus de fixation (sorption) et de relargage (désorption) du contaminant par la matrice solide, assimilée à un composé unique. Compte tenu des nombreux écarts constatés entre la prédiction de tels modèles et la réalité, il est indispensable de préciser les domaines de validité et les incertitudes associés aux grandeurs opérationnelles utilisées. Le cas échéant, il est nécessaire de compléter notre niveau de connaissance des processus réels impliqués afin de pondérer, si besoin est, ces grandeurs en fonction de facteurs influents, et/ou de proposer une meilleure description de ces phénomènes.

L'orientation générale de ce travail s'inscrit donc dans la compréhension du comportement de l'Am dans la zone rhizosphérique des sols agricoles, avec pour objectifs plus spécifiques :

- d'identifier et quantifier l'influence des paramètres physico-chimiques du sol et de la solution du sol et en particulier les effets des exsudats racinaires simples sur la remobilisation de l'américium,
- d'identifier et quantifier le rôle direct et indirect des microorganismes,
- d'intégrer si possible les résultats obtenus dans un modèle opérationnel d'évaluation des risques.

Afin de répondre au double objectif de quantification opérationnelle et de compréhension des processus, une méthodologie est développée s'appuyant sur des choix et des contraintes expérimentales spécifiques à l' $^{241}\text{Am}$ , mais qui reste cependant conçue de manière générique pour s'appliquer à un grand nombre de radionucléides. La méthodologie repose sur la mise en place d'expériences en laboratoire à l'échelle de la colonne de sol, couplées à l'utilisation de modèles numériques permettant de préciser les interprétations physiques et géochimiques. Les travaux doivent garantir un bon compromis entre simplification et contrôle des conditions imposées, avec un souci permanent de garantir la meilleure représentativité possible des situations réelles.

La lixiviation de colonnes de sol pré-contaminées en  $^{241}\text{Am}$ , par des solutions de compositions variées, constitue l'ossature de la démarche expérimentale. Celle-ci permet d'étudier spécifiquement la remobilisation de l' $^{241}\text{Am}$  dont la forte affinité pour la phase solide est reconnue (Carbol *et al.*, 1997 ; Jacquier *et al.*, 2001). Elle apporte simultanément plusieurs niveaux de réponse :

1. Une quantification simple de la remobilisation de l'Am dans les différentes conditions, se référant à la démarche recherchée lors de la mise en place des procédés industriels de dépollution de sols contaminés en actinides (Lu *et al.*, 1998 ; Maxwell III *et al.*, 1998 ; Felmy *et al.*, 2003) ;
2. Cette démarche expérimentale fournit également un ensemble de données bio-physico-chimiques qui permettent de mieux comprendre les interactions solide/liquide, d'étudier la spéciation des espèces, l'influence du compartiment biologique et d'envisager une modélisation de l'ensemble (Kim *et al.*, 1991b ; Artinger *et al.*, 1998 ; Luhrmann *et al.*, 1998 ; Marquardt, 2000 ; Vejmelka *et al.*, 2001 ; Artinger *et al.*, 2002b ; Kienzler *et al.*, 2003 ; Schafer *et al.*, 2003).

Un sol réel est utilisé pour prendre en compte la complexité physico-chimique mais aussi biologique des sols rencontrés sur le terrain. Ce choix se démarque de ce fait des études effectuées sur des phases isolées (acides humiques et fulviques (Moulin *et al.*, 1995 ; Ticknor *et al.*, 1996 ; Buckau, 1999), oxydes de fer et d'aluminium ou silice (Moulin *et al.*, 1992 ; Kim *et al.*, 2003), argiles (Degueldre *et al.*, 1994), calcite (Curti, 1999)) difficilement extrapolables à la complexité d'un sol naturel (Jacquier *et al.*, 2001). Le sol choisi est un sol agricole brun calcaire du sud de la France, type bien représenté sur le territoire français. Une approche simplifiée de la rhizosphère est utilisée, de type « physico-chimique », déjà retenue dans des études concernant l'influence de la végétation sur la remobilisation de métaux lourds contenus dans des résidus miniers (Banks *et al.*, 1994b ; Burckhard *et al.*, 1995). Elle met en œuvre des exsudats modèles (citrate, glucose) à différentes concentrations, mais ne fait pas intervenir directement de plante. Enfin, l'évaluation de l'importance du compartiment biologique sur l'ensemble des processus s'effectue d'une part par l'évaluation macroscopique de la biomasse bactérienne et de son activité et d'autre part par l'estimation des bilans de masses des différentes espèces chimiques introduites et dégradées dans le milieu en s'appuyant sur les équations théoriques de dégradation de ces espèces (Banaszak *et al.*, 1998a ; VanBriesen *et al.*, 2000).

Ce mémoire se divise en treize chapitres regroupés en trois parties.

- La première partie bibliographique présente le radioélément américium et plus particulièrement son isotope 241 en revenant sur son origine, ses principales propriétés et sa distribution dans les sols. La rhizosphère et ses spécificités biogéochimiques sont exposées et amènent à la définition d'une « rhizosphère simplifiée ». Le comportement général supposé de l'américium dans ces conditions rhizosphériques calcaires simplifiées est présenté en termes de spéciation liquide et solide et d'interactions potentielles avec les microorganismes. Enfin, les lois d'écoulement dans les sols et les modèles utilisés pour décrire le transport de solutés sont définis.

- La deuxième partie méthodologique regroupe la description du sol et des outils spécifiques employés pour étudier la remobilisation de l'américium en réacteurs fermés et en colonnes. Les conditions testées et l'ensemble des outils analytiques sont précisés, avec un point sur la base de données thermodynamiques utilisée.
- Les résultats sont présentés et analysés dans la troisième partie incluant la caractérisation des composantes hydrodynamiques et microbiologiques. La remobilisation de l'américium est analysée de façon opérationnelle, les processus biogéochimiques principaux mis en œuvre étant finalement identifiés et estimés semi-quantitativement.

Première partie  
Étude bibliographique



# A Chapitre I

## L'américium – un radio-polluant de l'environnement

L'AMÉRICIUM, élément artificiel, est un des contaminants les plus (radio)toxiques de la planète. Les activités anthropiques ont dispersé cet élément sur l'ensemble du globe. Ce chapitre d'introduction présente dans ses grandes lignes, l'origine et les concentrations en américium dans les différents compartiments de l'environnement, le compartiment sol étant abordé plus en détails. La problématique de la contamination des sols de surface en américium est développée.

### 1 Présentation de l'américium

L'américium, de symbole Am, est le 95<sup>ème</sup> élément de la classification périodique des éléments. Sixième membre de la famille des actinides, c'est un transuranien (voir Fig. I.1). Il a été produit pour la première fois en 1944 par Dr. Glenn Seaborg et son équipe dans un réacteur nucléaire à Chicago (Katz *et al.*, 1986). Ce dernier baptisa l'élément en 1946 en l'honneur du continent sur lequel il avait été découvert. C'est un élément totalement artificiel, tout radioisotope confondu. Sa présence dans l'environnement provient donc exclusivement de l'activité anthropique.

Lanthanides															
6	57 138.91 <b>La</b> LANTHANE	58 140.12 <b>Ce</b> CÉRIUM	59 140.91 <b>Pr</b> PRASÉODYME	60 144.24 <b>Nd</b> NÉODYME	61 (145) <b>Pm</b> PROMÉTHIUM	62 150.36 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 151.96 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.25 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.93 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.50 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.93 <b>Ho</b> HOLMIUM	68 167.26 <b>Er</b> ERBIUM	69 168.93 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.04 <b>Yb</b> YTTERBIUM	71 174.97 <b>Lu</b> LUTÉTIUM

Actinides															
7	89 (227) <b>Ac</b> ACTINIUM	90 232.04 <b>Th</b> THORIUM	91 231.04 <b>Pa</b> PROTACTINIUM	92 238.03 <b>U</b> URANIUM	93 (237) <b>Np</b> NEPTUNIUM	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIUM	95 (243) <b>Am</b> AMÉRICIUM	96 (247) <b>Cm</b> CURIUM	97 (247) <b>Bk</b> BERKÉLIUM	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIUM	99 (252) <b>Es</b> EINSTEINIUM	100 (257) <b>Fm</b> FERMIUM	101 (258) <b>Md</b> MENDELÉVIUM	102 (259) <b>No</b> NOBÉLIUM	103 (262) <b>Lr</b> LAWRENCIUM

FIG. I.1 – Position de l'américium dans le tableau périodique des éléments.

## 1.1 Radio-isotopes de l'américium et production

L'américium possède seize radioisotopes de masse 234 à 247 dont trois seulement sont d'importance pour les études environnementales :  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{242\text{m}}\text{Am}$ <sup>(1)</sup> et  $^{243}\text{Am}$ . Les demi-vies de ces trois isotopes s'échelonnent de 150 à 7400 ans, contre moins d'un jour pour les autres isotopes (Katz *et al.*, 1986). Les caractéristiques radiologiques des principaux isotopes de l'américium sont figurées dans le tableau I.1. L' $^{241}\text{Am}$  est de loin l'isotope le plus présent dans l'environnement, les deux autres ne représentant typiquement que quelques pourcents de l'inventaire total en américium. Les correspondances massiques et molaires pour le  $^{241}\text{Am}$  sont reportées dans le tableau I.2.

TAB. I.1 – Caractéristiques radiologiques des principaux isotopes de l'américium (Bé *et al.*, 2003).

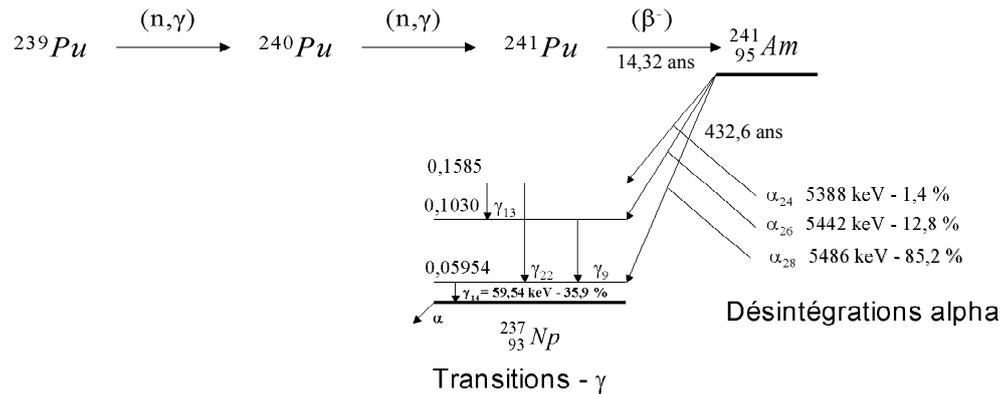
Isotopes	Période radioactive	Radiations principales (MeV)	
$^{241}\text{Am}$	$432,6 \pm 0,6$ ans	$\alpha$	5,486 (84,0 %)
			5,443 (13,1 %)
		$\gamma$	0,059 (35,7 %)
$^{242}\text{Am}$	$16,02 \pm 0,02$ h	$\beta^-$	0,667
		$\gamma$	0,042 faible
$^{243}\text{Am}$	$7370 \pm 20$ ans	$\alpha$	5,277 (88 %)
			5,234 (10,6 %)

L'américium est un produit dérivé du plutonium. Le  $^{239}\text{Pu}$  capture deux neutrons produisant du  $^{241}\text{Pu}$  qui se désintègre à son tour à 99,99755 % par émission  $\beta^-$  en  $^{241}\text{Am}$  avec une demi-vie relativement courte de 14,32 ans. La désintégration  $\alpha$  de  $^{241}\text{Am}$  de demi-vie 432,6 ans, donne 100 % de neptunium 237 ( $^{237}\text{Np}$ ) (voir Fig. I.2). Cette filiation explique l'augmentation constante du stock de  $^{241}\text{Am}$  car la décroissance radioactive du  $^{241}\text{Am}$  est plus lente que sa création par décroissance  $\beta^-$  du  $^{241}\text{Pu}$ . En prenant pour référence la situation actuelle, le maximum d'activité du  $^{241}\text{Am}$  est attendu autour des années 2070-2075 (U.S. DOE, 2000).

TAB. I.2 – Correspondances massiques et molaires pour le  $^{241}\text{Am}$ .

Isotope	Période (ans)	Masse molaire (g · mol <sup>-1</sup> )	Activité massique (Bq · g <sup>-1</sup> )	Masse / Bq (g · Bq <sup>-1</sup> )	Activité molaire (Bq · mol <sup>-1</sup> )	Moles / Bq (mol · Bq <sup>-1</sup> )
$^{241}\text{Am}$	432,6	241	$1,27 \cdot 10^{11}$	$7,87 \cdot 10^{-12}$	$3,06 \cdot 10^{13}$	$3,27 \cdot 10^{-14}$

1. *m* pour métastable

FIG. I.2 – Chaîne de formation et de décroissance de  $^{241}\text{Am}$ .

## 1.2 Utilisations et origines de l'américium

L'américium est uniquement utilisé pour ces propriétés radioactives dans les trois principaux domaines suivants : (1) la recherche et l'industrie (radiographie gamma, détecteurs de fumée, paratonnerres, etc.), (2) la production d'électricité nucléaire et (3) les applications militaires (fabrication de combustible militaire) (ANDRA, 2000). Les trois principales sources de rejets d' $^{241}\text{Am}$  et de  $^{241}\text{Pu}$  sont :

- A. les explosions nucléaires atmosphériques :** les retombées atmosphériques représentent environ 80 % des transuraniens présents dans l'environnement. Depuis les premiers essais d'armes nucléaires en 1945, environ  $3 \cdot 10^{11}$  Bq de  $^{241}\text{Am}$  ont été déposés par retombées atmosphériques, essentiellement dans l'hémisphère Nord (Roussel-Debet, 1999).
- B. les émissions par les installations nucléaires :** l'américium est produit artificiellement dans les réacteurs nucléaires. Les rejets dans l'environnement ont principalement lieu lors du retraitement des combustibles irradiés, les centrales nucléaires n'étant pas autorisées à rejeter des émetteurs  $\alpha$  dans leurs effluents liquides. Aucune trace d'américium n'a d'ailleurs été détectée dans l'environnement des centrales suisses (Albrecht, 1998). Les rejets de  $^{241}\text{Am}$  dans le milieu marin étaient de  $3,5 \cdot 10^9$  Bq en 1999 pour l'usine de retraitement de La Hague (France) et de  $5 \cdot 10^{10}$  Bq en 1997 pour l'usine de Sellafield (Grande Bretagne). Les rejets gazeux sont très inférieurs (d'un facteur 10 000 au moins)(Dallot, 2001).
- C. les rejets accidentels :** Ils sont de plusieurs types. Deux accidents d'avions B-52 ont provoqué une contamination locale de l'environnement à Palomares (Espagne, 1966) et à Thulé (Groenland, 1968). En ce qui concerne les installations nucléaires, des rejets accidentels ont eu lieu aux USA et en Oural (complexe de Tchéliabinsk). Il faut également noter l'accident du réacteur de Windscale (Sellafield, Grande Bretagne) en 1956, mais surtout celui de Tchernobyl (Ukraine) en 1986, au cours duquel la quantité de plutonium rejetée a été estimée à 50 kg (Roussel-Debet, 1999). La quantité de  $^{241}\text{Am}$  déposée sur la zone d'exclusion, à l'exception de la centrale et

des stockages de déchets, serait de  $1,8 \cdot 10^{13}$  Bq en 2000 (Kashparov *et al.*, 2003). Enfin, les fuites dans les stockages de surface peuvent contaminer localement mais de manière importante les sols de surface et les eaux de subsurface. Certains sites comme le célèbre site d'Hanford aux Etats-Unis sont étudiés depuis une vingtaine d'années, avec des procédures de remédiation déjà en place. Mais quelle est l'ampleur de la contamination dans des sites comme celui de Kychtym dans l'Oural et combien existe-t-il d'autres sites contaminés ailleurs dans le monde encore tenus secrets ?

L'américium mesuré dans l'environnement (principalement l'isotope 241) provient ainsi soit d'un rejet direct, soit de la décroissance du  $^{241}\text{Pu}$ .

## 2 Contamination en américium des compartiments de l'environnement

### 2.1 Contamination de l'ensemble des compartiments

Les concentrations en américium dans les différents compartiments de l'environnement sont très variables. L'américium présente en effet une forte affinité pour la phase solide (voir § III.4). Dans les environnements aquatiques, l'américium s'associe de préférence avec la matière en suspension qui se dépose et forme les sédiments. Dans les rivières et lacs, les coefficients de distribution solide/liquide ( $K_d$ ) mesurés sont de l'ordre de  $10^5$  à  $10^6$  L · kg<sup>-1</sup> (Matsunaga *et al.*, 1998). La concentration moyenne de  $^{241}\text{Am}$  dans les eaux douces (< 0,45 µm) est comprise entre 1,5 et  $3 \cdot 10^{-6}$  Bq · L<sup>-1</sup>. Dans le cas du Rhône, la concentration dans la fraction dissoute est de l'ordre de  $7,5 \cdot 10^{-6}$  Bq · L<sup>-1</sup> (IRSN, 2002). Dans les lacs et les rivières de la zone d'exclusion de Tchernobyl, les concentrations d' $^{241}\text{Am}$  dissous atteignent des valeurs comprises entre  $1,5 \cdot 10^{-5}$  Bq · L<sup>-1</sup> et  $7,3 \cdot 10^{-3}$  Bq · L<sup>-1</sup> (Matsunaga *et al.*, 1998). Les concentrations de  $^{241}\text{Am}$  les plus élevées sont retrouvées dans les sédiments. Elles sont de l'ordre de 0,5 Bq · kg<sup>-1</sup> dans les 10 premiers centimètres de sédiments du plateau continental méditerranéen espagnol (Gasco *et al.*, 2002). Dans les sédiments de la Mer d'Irlande, les concentrations mesurées sont de 320 Bq · kg<sup>-1</sup> (Schultz *et al.*, 1998). Enfin, certains sédiments peuvent atteindre de 1 à  $5 \cdot 10^5$  Bq · kg<sup>-1</sup> (IRSN, 2002).

### 2.2 Contamination des sols

Les sols contaminés en américium peuvent être classés en deux grands types : (1) les sols contaminés par les retombées depuis la haute atmosphère des tirs aériens et (2) les sols contaminés par des rejets locaux et/ou accidentels. Les tableaux I.3a et I.3b présente une liste non exhaustive de valeurs de sols contaminés en  $^{241}\text{Am}$  et plus généralement en transuraniens (TRU) pour les deux types de contaminations. Les concentrations sont calculées aux dates de référence mentionnées.

Les valeurs relevées dans les sols contaminés par les retombées lointaines des tirs aériens sont de l'ordre de quelques dixièmes de Bq · kg<sup>-1</sup> de sol sec (Bunzl *et al.*, 1995 ; Jia *et al.*, 1999 ; Michel *et al.*, 1999 ; Froidevaux *et al.*, 2000 ; Rubio Montero *et al.*, 2001 ; Shabana *et al.*, 2001 ; Michel *et al.*, 2002 ; Outola, 2002 ; Pourcelot *et al.*, 2003)

et constituent un bruit de fond relativement homogène. Argonne National Laboratory (2001) propose une valeur moyenne de contamination en  $^{241}\text{Am}$  des sols de la planète de l'ordre de  $0,37 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ . En plus de la situation géographique, la topographie du lieu de dépôt joue un rôle important avec des valeurs un peu plus élevées et moins homogènes sur les stations d'altitude liées aux précipitations, notamment de neige et à des zones de concentrations (Froidevaux *et al.*, 2000). Pourcelot *et al.* (2003) relèvent même dans une cuvette du Mercantour (Alpes françaises) une valeur de  $16 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Les activités surfaciques reportées sont de l'ordre de quelques dizaines de  $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2}$ . En règle générale plus de 90 % de l'activité est cantonnée aux premiers centimètres, décroissant jusqu'à une profondeur de 20 cm. Au delà de 40 cm, aucune activité n'est en général retrouvée. Les valeurs rencontrées dans les sols cultivés sont en général cinq fois moindres que celles des sols non cultivés, compte-tenu de l'action d'enfouissement et de dispersion des radionucléides engendrée par le travail du sol (Jia *et al.*, 1999). Il est à noter qu'aucune activité radioactive du  $^{241}\text{Am}$  liée aux retombées de l'accident de Tchernobyl (Ukraine) en 1986 ne peut être décelée aujourd'hui en Europe de l'Ouest. Michel *et al.* (1999) en trouvent la trace dans les premiers centimètres de sols biélorusses échantillonnés à environ 140 km de Tchernobyl. Enfin, une étude effectuée sur le territoire suisse montre qu'aucune activité supplémentaire, liée à la présence de centrales nucléaires, n'est détectable (Froidevaux *et al.*, 2000).

A l'opposé de ces contaminations relativement faibles, diffuses et uniformément réparties, il existe des sols dont la contamination est d'une toute autre ampleur (voir Tab. I.3b). Ces concentrations élevées sont locales et se retrouvent à proximité de zones d'activité (anciennes zones de tirs, usines de retraitement) ou dans les zones d'accidents.

Près du centre de retraitement de Sellafield (UK), des valeurs de  $2650 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  en  $^{241}\text{Am}$  sont reportées dans un sol glaiseux des berges de la rivière Esk (Livens *et al.*, 1991). En Polynésie française sur les atolls de Mururoa et Fangatofa où ont été effectués des essais aériens dans les années 60 et 70, le sol corallien montre des contaminations allant de  $0,5$  à  $100 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Irlweck *et al.*, 1999).

Dans la zone d'exclusion de Tchernobyl différents auteurs relèvent des concentrations en  $^{241}\text{Am}$  dont l'hétérogénéité est le résultat du dépôt de particules chaudes (Mboulou *et al.*, 1998). Elles varient de quelques centaines à plusieurs milliers de  $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ , atteignant même sur certaines stations des concentrations de  $2$  à  $8 \cdot 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Agapkina *et al.*, 1995 ; Bunzl *et al.*, 1998 ; Mboulou *et al.*, 1998). Le crash d'un B-52 à Palomares (Espagne) en 1966 et l'explosion de son artillerie nucléaire a contaminé une zone de  $1$  à  $2 \text{ km}^2$ . Les concentrations relevées sur le site en 1997 dans la tranche de surface sont très hétérogènes et s'étalent de  $6$  à  $17100 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ , cette dernière valeur correspondant probablement à une contamination de sol par des particules chaudes (Irlweck *et al.*, 1999). Un dernier type d'accident qui entraîne des contaminations élevées est la fuite d'effluents contaminés à partir des cuves stockages de surface ou de subsurface, les relargages à partir de containers enterrés dans des tranchées ou des puits ou encore les essais de surface d'armes nucléaires. Un rapport du Département de l'Énergie américain (U.S. DOE, 2000) estime le volume des fuites des cuves de stockages des sites américains à  $2,3 - 5 \cdot 10^6 \text{ L}$ , soit 1 % du volume total stocké. Or le seul site d'Hanford concentre dans ses cuves  $\sim 5,4 \cdot 10^{15} \text{ Bq}$  de  $^{241}\text{Am}$  (NEA, 1997). Le volume total de sol contaminé par les transuraniens sur l'ensemble des sites américains est estimé à  $32000 \text{ m}^3$ . L'activité correspondante est estimée à  $9,6 \cdot 10^{14} \text{ Bq}$ ,

TAB. I.3a – Concentrations en éléments transuraniens (dont  $^{241}\text{Am}$ ) de sols contaminés. Partie I : les essais atmosphériques et les dépôts lointains de Tchernobyl (– = non déterminé et TRU = transuraniens).

site	date	type de sol	profondeur (cm)	TRU ( $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2}$ )	TRU ( $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$^{241}\text{Am}$ ( $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$^{241}\text{Am}$ ( $\text{Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	références
• <i>Retombées des essais atmosphériques – Europe de l'Ouest</i>								
Lake district (UK) <sup>a</sup>	1998	Brun non cultivé	–	144,5	–	39	–	Michel <i>et al.</i> (2002)
Mercantour (France)	1999	Ranker d'altitude	0 - 7	–	–	40 - 100	1,1 - 16	Pourcelot <i>et al.</i> (2003)
Tabernas (Espagne) <sup>b</sup>	2001	–	0 - 5	–	< 1,74	–	< 0,9	Rubio Montero <i>et al.</i> (2001)
Suisse	2000	en plaine/en altitude	0 - 5	–	–	–	0,04 - 0,23/ 0,20 - 0,76	Froidevaux <i>et al.</i> (2000)
Marche (Italie) <sup>b</sup>	1999	non cultivé/cultivé	0 - 20	–	0,98/0,20	–	0,24/0,05	Jia <i>et al.</i> (1999)
Taxöldener Forst (Allemagne)	1995	Podzol forestier	0 - 5	–	–	21,4	–	Bunzl <i>et al.</i> (1995)
Harjavalta (Finlande)	2002	Forestier	0 - 20	–	–	17 - 23	–	Outola (2002)
• <i>Retombées des essais atmosphériques – Autres lieux géographiques</i>								
Gomel (Biélorussie) <sup>c</sup>	1996	Podzol	0 - 5	–	3,3 - 17,2	–	0,29 - 1,3	Michel <i>et al.</i> (1999)
Arabie Saoudite <sup>b</sup>	2001	Désert	–	–	< LD - 1	–	<LD - 0,49	Shabana <i>et al.</i> (2001)
WIPP, NM (USA)	1999	Sable	0 - 2	–	–	–	0,017 - 0,257	Kirchner <i>et al.</i> (2002)
Rocky Flats, CO (USA)	1998	–	0 - 5	–	–	150 - 300	0,04 - 1,3	Hulse <i>et al.</i> (1999)

<sup>a</sup> TRU =  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239-240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$

<sup>b</sup> TRU =  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239-240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$

<sup>c</sup> TRU =  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239-240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  et  $^{243-244}\text{Cm}$ . Le  $^{243-244}\text{Cm}$  représente  $\approx 55\%$  de l'activité

<sup>†</sup> activités massiques calculées en considérant une masse volumique sèche des grains de sol  $\rho_s = 2650 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

TAB. I.3b – Concentrations en éléments transuraniens (dont  $^{241}\text{Am}$ ) de sols contaminés. Partie II : les rejets accidentels (– = non déterminé et TRU = transuraniens).

site	date	sol	profondeur (cm)	volume (m <sup>3</sup> )	TRU (Bq · m <sup>-2</sup> )	TRU (Bq · kg <sup>-1</sup> )	$^{241}\text{Am}$ (Bq · m <sup>-2</sup> )	$^{241}\text{Am}$ (Bq · kg <sup>-1</sup> )	références
ZONES D'ACTIVITÉ ET D'ESSAIS									
• <i>Polynésie Française – 1966-1974 – essais atmosphériques</i>									
Mururoa (Colette)	1997	Corail	0 – 1	–	–	4941	–	100	Irlweck <i>et al.</i> (1999)
Mururoa (Faucon)	1997	Corail	–	–	–	133 – 296	–	1.8 – 3.5	Irlweck <i>et al.</i> (1999)
Fangatofo	1997	Corail	–	–	–	15 – 132	–	0.49 – 6.39	Irlweck <i>et al.</i> (1999)
• <i>Usine de Sellafield (UK) – 1950-encore en activité – rejets liquides continus</i>									
River Esk	1991	Gley	–	–	–	–	–	2650	Livens <i>et al.</i> (1991)
ZONES D'ACCIDENTS									
• <i>Tchernobyl - Zone d'exclusion (Ukraine) – 1986 – explosion d'un cœur de centrale</i>									
Novosheplitchi <sup>a</sup>	1995	Podzol	1 – 4,5/ 4,5 – 5,5	–	–	8,4 – 11,3 · 10 <sup>4</sup> / 580	–	3,2 – 3,6 · 10 <sup>4</sup> / 80	Agapkina <i>et al.</i> (1995)
Tchernobyl <sup>a</sup>	1998	Podzol/ Tourbe	0 – 5	–	–	3390 – 54000/ 4,2 – 21 · 10 <sup>4</sup>	–	1300 – 21000/ 1,7 – 8,3 · 10 <sup>4</sup>	Bunzl <i>et al.</i> (1998)
Köpacki <sup>b</sup>	1994	Sol agricole	0 – 6/ 0 – 1	–	–	2,2 · 10 <sup>5</sup> / 1,7 · 10 <sup>5</sup>	–	†1377 / 6375 13700 / 9800	Mboulou <i>et al.</i> (1998)
• <i>Palomares (Espagne) – 1966 – accident d'un B-52</i>									
Palomares	1997	–	–	–	–	–	–	37 – 131700	Irlweck <i>et al.</i> (1999)
Palomares <sup>a</sup>	2001	–	0 – 5	–	–	–	–	1 – 1446	Rubio Montero <i>et al.</i> (2001)
• <i>Stockages et essais américains – 1940s-2006 ? – fuites de stockages</i>									
Rocky Flats <sup>c</sup>	1998	Sableux	0 – 15	–	–	–	–	2,0 – 63550	Lu <i>et al.</i> (1998)
Rocky Flats	1998	–	0 – 3	–	–	–	–	1,3 – 5300	Hulse <i>et al.</i> (1999)
Rocky Flats <sup>d</sup>	2000	–	–	100000	–	< 3,7 · 10 <sup>5</sup>	–	–	U.S. DOE (2000)
Hanford <sup>d</sup>	2000	–	–	32000	–	> 37 · 10 <sup>5</sup>	–	–	U.S. DOE (2000)
Nevada Test Site <sup>d</sup>	2000	–	–	4800	–	3,7 – 37 · 10 <sup>5</sup>	–	–	U.S. DOE (2000)
Los Alamos <sup>d</sup>	2000	–	–	162 / 6840	–	> 37 · 10 <sup>5</sup> / 3,7 – 37 · 10 <sup>5</sup>	–	–	U.S. DOE (2000)

<sup>a</sup> TRU =  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239-240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$

<sup>b</sup> TRU =  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239-240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243-244}\text{Cm}$  et  $^{241}\text{Pu}$ . Le  $^{241}\text{Pu}$  (demi-vie de 14,4 ans et émetteur  $\beta^-$ ) représente  $\approx 82\%$  de l'activité

<sup>c</sup> TRU =  $^{239-240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$

<sup>d</sup> TRU = somme des transuraniens de demi-vie supérieure à 20 ans + isotopes de l'uranium +  $^{241}\text{Pu}$  +  $^{244}\text{Cm}$   
† activités massiques calculées en considérant une masse volumique sèche des grains de sol  $\rho_s = 2650 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

uniquement pour les transuraniens, soit 3 % de l'activité totale stockée. Le site de Hanford concentre à lui seul l'essentiel de la contamination (U.S. DOE, 2000). Quoiqu'il en soit il reste difficile d'estimer l'extension réelle de cette contamination d'autant qu'elle peut être transportée sur plusieurs centaines de mètres, associée par exemple à des colloïdes (Artinger *et al.*, 1998 ; McCarthy *et al.*, 1998a,b).

En conclusion, des sols de surface contaminés en américium existent aujourd'hui, certains connus, d'autres inconnus ou encore secrets, certains faiblement et d'autres très fortement. L'éventualité de nouvelles contaminations est loin d'être exclue dans le cas d'accidents futurs intervenant sur des installations et/ou des stockages. Cependant, théoriquement, l'arrêt des essais nucléaires (signature du Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires TICE) et le ralentissement conséquent de la filière nucléaire militaire (signature du Traité de Non-Prolifération) devraient limiter les volumes de nouveaux déchets et donc cantonner les risques futurs aux risques déjà existants.

### 3 Données sanitaires – Risques

L' $^{241}\text{Am}$  appartient au groupe de radiotoxicité 1 (très forte) au sens du décret 88-521 du 18/04/88. (Delacroix *et al.*, 1994). L'américium n'est un danger pour la santé qu'en cas d'incorporation dans le corps. Les principales voies d'exposition sont l'ingestion de nourriture ou de liquides contenant de l'américium ainsi que l'inhalation de poussières contaminées. En règle générale, la voie d'exposition principale est l'ingestion. Cependant l'américium étant incorporé plus facilement par inhalation (présence d'une source proche de poussière contaminée), les deux voies d'exposition sont importantes. Le principal effet sur la santé concerne des tumeurs résultant des radiations ionisantes émises par l'américium qui se dépose principalement à la surface des os et du foie ainsi que dans les gonades (Argonne National Laboratory, 2001). A ce titre, il a un comportement proche de ceux des autres éléments transuraniens. Il se distingue toutefois du plutonium par un temps de rétention dans les organes moins important et une toxicité moins prononcée. La Commission Internationale de Protection contre les Rayonnements (CIPR) retient une période d'élimination biologique de 20 ans ; cependant cette valeur correspond à une moyenne obtenue à partir d'expérimentations animales et ne résulte pas de données réelles observées chez l'homme (IRSN, 2002).

## 4 Propriétés chimiques de l'américium

### 4.1 Propriétés électroniques et ioniques – Analogues

Les propriétés électroniques et ioniques de l'américium sont présentées dans le Tab. I.4 ainsi que les analogues correspondants pour chaque catégorie. Le bilan montre une très forte analogie pour la série des lanthanides et plus particulièrement pour l'euprium, son équivalent dans la série. Ces analogies de structure se traduisent par des analogies de comportement chimique (Villarreal *et al.*, 1995 ; Warwick *et al.*, 1996 ; Vitorge, 1999). Les constantes d'équilibre de l'américium et de l'euprium sont ainsi très semblables (Hummel *et al.*, 2002). Elles justifient l'utilisation de données obtenues avec l'euprium pour

compléter les données manquantes sur l'américium.

TAB. I.4 – Propriétés atomiques de l'Am et analogues recommandés (Villarreal *et al.*, 1995).

	Am <sup>0</sup>	Am <sup>3+</sup>	analogues
structure électronique	5f <sup>7</sup> s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup>	Eu <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup>
rayon ionique (Å)	1,84	1,07	Lanthanides, Y <sup>3+</sup>
chimie des carbonates <sup>†</sup>			Lanthanides, Y, éléments du groupe II, Fe, Co
formation des complexes <sup>†</sup>			Sm, Eu, Gd
⇒ Analogues recommandés =			Eu <sup>3+</sup> , Sm <sup>3+</sup> , Ln, Y <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup>

<sup>†</sup> voir § III.3

## 4.2 Degrés d'oxydation – Am<sup>3+</sup>(III)

Les degrés d'oxydation de l'américium s'étendent de (II) à (VII), bien qu'il n'existe en solution que les degrés (III), (IV), (V) et (VI), le (III) étant de loin le plus stable (Silva *et al.*, 1995). Dans les conditions de pH et d'oxydo-réduction rencontrées dans les eaux naturelles, on ne retrouve que la forme trivalente (voir Fig. I.3). En effet, les ions Am<sup>3+</sup>(III), AmO<sub>2</sub><sup>2+</sup>(VI) sont stables dans des solutions d'acide dilué. L'AmO<sub>2</sub><sup>+</sup>(V) se dismute très lentement en AmO<sub>2</sub><sup>2+</sup>(VI) et Am<sup>3+</sup>(III). Les espèces produites par radiolyse de l'eau par les particules α (peroxyde d'hydrogène et radicaux libres HO<sub>2</sub>) ont de plus tendance à réduire les hauts états d'oxydation de l'américium au bénéfice de Am(III). Compte tenu de la grande instabilité des ions AmO<sub>2</sub><sup>+</sup>(V) et AmO<sub>2</sub><sup>2+</sup>(VI), seul l'ion Am<sup>3+</sup>(III) est donc retenu (Silva *et al.*, 1995). Il constitue l'état d'oxydation de l'espèce de base de l'américium présent dans la base de données.

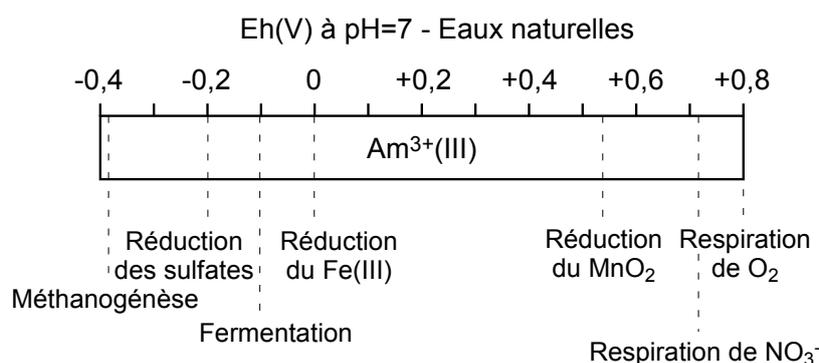


FIG. I.3 – État d'oxydation de l'américium en fonction du potentiel standard de réduction dans une eau à pH 7 à l'équilibre avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique. Les potentiels d'oxydo-réduction des principaux couples microbiens d'accepteurs d'électrons sont reportés. D'après Keith-Roach *et al.* (2002).



## **A** Chapitre II

# La rhizosphère – une interface hétérogène et complexe

LES SOLS sont des milieux poreux créés à la surface de la terre par des processus d'altération dérivés de phénomènes biologiques, géologiques, géochimiques et hydrologiques. Les sols sont ainsi des systèmes biogéochimiques à quatre phases : une phase solide, une phase liquide, une phase gazeuse et une phase vivante. Interfaces par excellence, lieux d'échange entre la biosphère, l'atmosphère et l'hydrosphère, ils se caractérisent par une variabilité importante, aussi bien dans l'espace que dans le temps. Les sols présentent une stratification verticale marquée, fruit d'une action permanente de l'eau de percolation et des organismes vivants. Au sommet de cette stratification se trouve l'horizon superficiel, de première importance dans un contexte de contamination. Cet horizon constitue la première barrière physique et possède des spécificités à la fois biologiques, physiques et chimiques déterminées par la présence des plantes et de leurs racines. Cette observation a amené Hiltner en 1904 à définir le terme de « rhizosphère » (*rhiza* = racine, *sphair* = ce qui est autour) qui correspond au volume de sol influencé par l'activité racinaire (Hinsinger, 1998a). Cette définition assez simple convient au contexte opérationnel et macroscopique de cette étude où la densité racinaire dans l'horizon superficiel est supposée suffisamment élevée. Le terme « rhizosphère » désignera donc l'horizon superficiel du sol soumis dans son ensemble à l'influence des racines.

Ce chapitre présente de manière globale les principales propriétés et interactions à l'intérieur de la rhizosphère. La rhizosphère étant avant tout un sol, la notion de milieu poreux est introduite avec ses principales propriétés et les paramètres fondamentaux de physique du sol qui en dérivent. Les spécificités chimiques et (micro)biologiques propres à la rhizosphère sont décrites ensuite, ainsi que les principales interactions entre compartiments physiques, chimiques et biologiques qui se déroulent en son sein.

# 1 Le sol – un milieu poreux structuré hétérogène

## 1.1 Un milieu poreux à trois phases

Le sol est un milieu poreux granulaire non consolidé. Il comporte trois phases, une solide et deux fluides (Sposito, 1989 ; Duchaufour, 1997) :

- *la phase solide ou matrice* qui représente la moitié à deux tiers du volume. Elle est constituée à plus de 90 % par des phases inorganiques primaires (quartz, feldspaths, micas, calcite) ou secondaires (argiles, etc.). La matière organique constitue les 10 % restants, formée de composés plus ou moins dégradés (humine, acides humiques, acides fulviques). Malgré sa faible proportion, la matière organique est une composante fondamentale des sols, tant du point de vue biologique que chimique, qui joue sur les propriétés et la dynamique des horizons de sol à court, moyen et long terme.
- *la phase gazeuse ou air du sol*, qui a une composition proche de l'air atmosphérique<sup>(1)</sup>. Dans les sols la concentration en O<sub>2</sub> est de 180 – 205 mL · L<sup>-1</sup> pour un sol bien aéré mais ce chiffre peut descendre à 100 mL · L<sup>-1</sup> à 1 m sous la surface après une pluie, voire à 120 mL · L<sup>-1</sup> dans certains micro-environnements proche des racines. De la même manière, la fraction volumique de CO<sub>2</sub> est de l'ordre de 3 – 30 mL · L<sup>-1</sup> mais peut atteindre 100 mL · L<sup>-1</sup> à 1 m de profondeur au contact des racines ou après une inondation du sol. Cet enrichissement notable de l'atmosphère des sols en CO<sub>2</sub> par rapport à l'air atmosphérique a un impact significatif à la fois sur l'acidité et sur la chimie des carbonates (Sposito, 1989). En conditions anaérobies d'autres gaz produits par les micro-organismes peuvent contribuer de manière importante à la composition de l'air du sol (NO, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>).
- *la phase liquide ou solution du sol* qui contient des solides et des gaz dissous, ainsi que des particules en suspensions (colloïdes, etc.). Les principaux ions en solution sont : Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Le terme « eau du sol » est couramment employé pour désigner la solution du sol.

Les phases fluides occupent l'espace poral et c'est l'arrangement de cet espace qui gouverne les mouvements de l'eau et les échanges gazeux. Les trois phases sont donc intimement imbriquées conférant au milieu poreux un caractère complexe et hétérogène à l'échelle microscopique.

## 1.2 Texture, structure et porosité du sol

### Texture

La notion de texture d'un sol est directement liée à sa composition granulométrique qui donne le pourcentage massique de 5 fractions minérales inférieures à 2 mm<sup>(2)</sup>. On peut ainsi distinguer les argiles (< 2 μm), les limons fin (2 – 20 μm), les limons grossiers

1. 781 mL N<sub>2</sub>, 209 mL O<sub>2</sub>, 9,3 mL Ar, 0,31 mL CO<sub>2</sub> dans 1 L d'air

2. une représentation graphique en diagramme triangulaire, « le triangle des textures », est communément utilisée.

(20 – 50  $\mu\text{m}$ ), les sables fins (50 – 200  $\mu\text{m}$ ) et les sables grossiers (200 – 2000  $\mu\text{m}$ )<sup>(3)</sup>. La texture permet de distinguer les sols sur la base d'une répartition des grains solides en fonction de leur géométrie (volume et forme) sans considération de nature et de composition (Baize, 2000). Enfin, la texture est le principal facteur qui détermine le volume des (ultra)micropores (voir § 1.2).

## Structure

L'agencement tridimensionnel des vides et de la matrice du sol définit sa structure. Elle détermine sa cohésion et sa résistance mécanique mais aussi ses propriétés hydrodynamiques car elle contrôle le volume et la distribution des macropores et des mésopores (voir § 1.2). Elle résulte de processus physiques et mécaniques mais aussi chimiques et biologiques. La formation de complexes argilo-humiques qui résulte de l'association de particules argileuses avec de la matière organique est un processus fondamental dans la structuration des sols (Duchaufour, 1997). Ce processus est à l'origine de la création d'agrégats de différentes tailles (micro-agrégats  $\varnothing < 250 \mu\text{m}$ , macro-agrégats  $\varnothing > 250 \mu\text{m}$ ) qui constituent autant d'environnements imbriqués (« agrégats hiérarchisés ») aux propriétés spécifiques (stabilité à l'eau, porosité, etc.) (Pallud, 2000, pour synthèse). La structure est très variable dans l'espace et dans le temps, avec un impact prépondérant de la bioturbation induite par la micro- et la macro-faune du sol mais aussi par les racines des arbres et des plantes (Oades, 1993 ; Gobat *et al.*, 1998). En pratique, les études en laboratoire se font principalement sur des sols remaniés, c'est-à-dire déstructurés ou plus précisément présentant une structure différente de leur structure naturelle. En effet rares sont les études en conditions parfaitement contrôlées sur des sols ayant gardés leur structure naturelle (structure in-situ). Des études sur lysimètre ou sur site existent (Schoen *et al.*, 1999 ; Netto *et al.*, 1999 ; Albrecht *et al.*, 2002, 2003) mais il se pose également des problèmes de représentativité et/ou d'échantillonnage.

## Porosités

Plusieurs types de porosités peuvent être distingués dans les sols sur des critères de taille, de forme et d'organisation spatiale. Ces différences associées à d'autres propriétés comme la connectivité du réseau poral influent directement sur les propriétés du milieu poreux notamment sur les caractéristiques hydrauliques et les processus à l'interface solide/liquide.

**Critère de taille** Trois classes de pores sont définies en fonction du diamètre équivalent de taille de pore : les macropores ( $> 1000 \mu\text{m}$ ), les mésopores (10 – 1000  $\mu\text{m}$ ) et les micropores ( $< 10 \mu\text{m}$ ) parfois scindés en deux avec les ultramicropores de diamètre inférieur à  $< 0,2 \mu\text{m}$ , inaccessibles aux bactéries (Luxmoore, 1981). Les tailles de pores dans un sol peuvent ainsi couvrir plus de six ordres de grandeur, du nanomètre avec les pores entre les feuillets d'argiles au millimètre pour les trous de vers ou les fentes de retraits. Atten-

---

3. les termes d'« argile », de « limon » et de « sable » sont ici des termes granulométriques et non des termes décrivant une nature minéralogique.

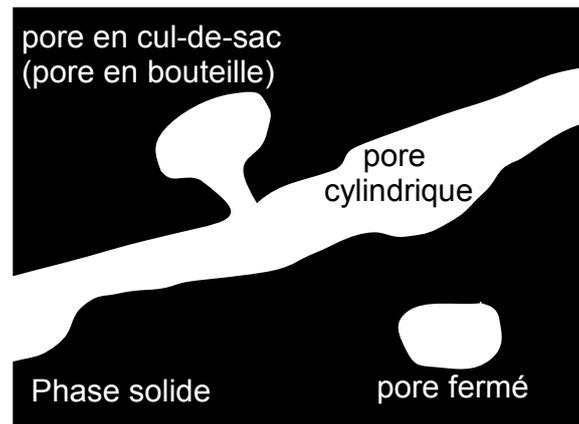


FIG. II.1 – Différentes formes de pores dans un sol : pore cylindrique, pore en cul-de-sac (pore en bouteille), pore fermé.

tion, dans les domaines d'études de l'adsorption sur milieu dispersé les mêmes termes sont employés qui définissent des classes de tailles tout-à-fait différentes (voir § V.1.7).

**Critère de forme** Plusieurs formes de pores sont reconnues dans les sols dont les principaux sont les pores cylindriques, les pores en bouteille (ou cul-de-sac) ou encore les pores fermés (voir Fig. II.1) (De Marsily, 1986). La répartition des différents types de pores dans le milieu poreux n'est pas aléatoire (pédogenèse, processus microbiens, etc.) et correspond (au moins partiellement) à des localisations spécifiques. Les pores de type fermés sont ainsi essentiellement présents au cœur des agrégats, les pores à une seule ouverture en périphérie des agrégats et les espaces qui séparent les agrégats correspondent à des pores cylindriques (Pallud, 2000).

### Variables descriptives du sol

Les propriétés du sol sont quantifiées de manière globale par des variables descriptives mesurées à une échelle adaptée aux études. Elles correspondent aux spécificités propres des diverses phases dont le sol est constitué (caractéristiques intrinsèques) et de leur distribution relative dans le sol (caractéristiques relatives) (Musy *et al.*, 1991).

### Notion d'échelle - le Volume Élémentaire Représentatif ou l'échelle locale macroscopique

Le sol est un milieu poreux naturel et hétérogène. Les propriétés utilisées pour le décrire (porosité, conductivité, etc.) présentent une variation dans l'espace qui dépend du degré d'homogénéité du matériau et de la propriété caractérisée. A l'échelle microscopique, les valeurs des paramètres présentent une dispersion importante. Elles tendent vers une valeur moyenne lorsque la taille de l'échantillon physique considéré augmente. La taille pour laquelle les valeurs mesurées sont presque semblables définit le *Volume Élémentaire Représentatif* (VER ou EVR en anglais) (Banton *et al.*, 1997). Le VER, qui

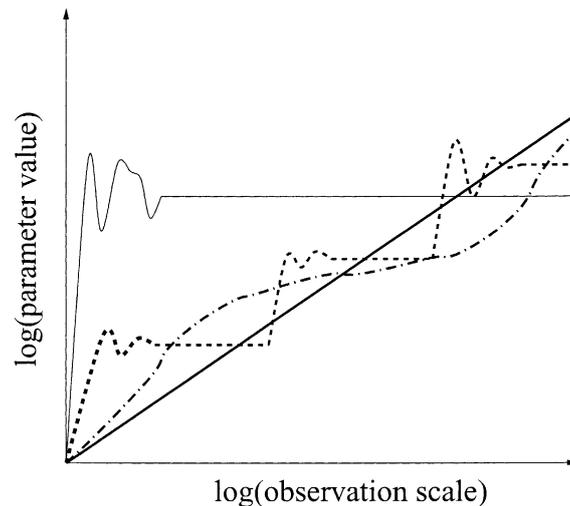


FIG. II.2 – Dépendance de la valeur d'un paramètre imaginaire en fonction de l'échelle d'observation, en considérant différents concepts d'hétérogénéités spatiales : homogénéité macroscopique (—) où le concept de VER est valable; hiérarchie discrétisée (- -), hiérarchie continue (- · -) et fractale (—) (Vogel *et al.*, 2003).

dépend de la propriété investie, représente l'échelle d'observation où les hétérogénéités locales se moyennent pour fournir une information macroscopique exploitable. En pratique un volume maximum enveloppe des différentes propriétés est choisi. Il correspond à *l'échelle locale macroscopique*, de l'ordre de  $10^{-2}$  à  $10^{-1}$  m. L'idée est qu'il est possible de déduire un comportement en vraie grandeur à partir d'une intégration appropriée du comportement à l'échelle locale macroscopique. Ces extrapolations restent délicates car pour des échelles d'observation supérieures au mètre (champ, aquifère, etc.), de nouvelles hétérogénéités apparaissent (changement de matériau, degré de mélange, compaction, etc.). Enfin la réalité peut être encore plus complexe. Les unités structurales peuvent être hiérarchisées et dans ce cas la valeur mesurée n'a de sens que pour un niveau hiérarchique donné. Enfin les unités structurales peuvent être entrelacées. Dans ce cas, aucune disparité claire n'est observée et il est improbable de trouver des propriétés du matériau significativement indépendantes de l'échelle d'observation (Vogel *et al.*, 2003). On parle alors de hiérarchie continue ou d'hétérogénéités variables. On retrouve ces différents concepts illustrés Fig. II.2.

Les paramètres utilisés pour décrire les propriétés physiques du sol et de la solution du sol correspondent à l'échelle locale macroscopique de la colonne, en considérant une homogénéité macroscopique.

**Masse volumique apparente sèche  $\rho_d$**  La masse volumique apparente sèche  $\rho_d$  [ $M \cdot L^{-3}$ ] est une propriété relative du sol définie par :

$$\rho_d = \frac{M_s}{V_t} \quad [M \cdot L^{-3}] \quad (\text{II.1})$$

avec  $M_s$  [M] la masse de sol sec et  $V_t$  [ $L^3$ ] le volume total apparent du sol.

**Porosité  $\varepsilon$**  La porosité  $\varepsilon$  [-] est une propriété relative du sol définie par :

$$\varepsilon = \frac{V_v}{V_t} = \frac{V_a + V_w}{V_t} \quad [-] \quad (\text{II.2})$$

avec  $V_v$  le volume des vides composé de  $V_a$  le volume occupé par l'air et de  $V_w$  le volume occupé par l'eau,  $V_t$  le volume total apparent du sol.

La porosité peut aussi s'exprimer de la manière suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad [-] \quad (\text{II.3})$$

avec  $\rho_d$  [ $\text{M} \cdot \text{L}^{-3}$ ] la masse volumique apparente sèche du sol et  $\rho_s$  [ $\text{M} \cdot \text{L}^{-3}$ ] la masse volumique réelle sèche, une propriété intrinsèque du sol difficilement calculable sur un sol réel (milieu poreux multi-phases). En pratique une valeur moyenne de  $\rho_s = 2,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  est utilisée qui correspond à la masse volumique du quartz, la densité des particules de la plupart des sols étant compris entre 2,60 et 2,65  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Les sols sableux ont une masse volumique apparente sèche de l'ordre de 1,4 – 1,7  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  qui est plus faible dans les sols argileux 1,0 – 1,5  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (Musy *et al.*, 1991).

### 1.3 L'eau du sol

L'eau du sol ou plus exactement la solution du sol est caractérisée physiquement à la fois par sa quantité dans le sol (ou son volume) et par son état énergétique (ou potentiel). Ces paramètres définissent les propriétés de l'eau dans le sol pour des conditions saturées et insaturées.

#### Variables descriptives de l'eau du sol

**Teneur en eau volumique  $\theta$**  La teneur en eau volumique  $\theta$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ ] est définie comme le rapport entre le volume de la phase liquide  $V_w$  [ $\text{L}^3$ ] et le volume total apparent du sol  $V_t$  [ $\text{L}^3$ ]. En colonne,  $V_t$  est directement égal au volume de la colonne.

$$\theta = \frac{V_w}{V_t} \quad [\text{L}^3 \cdot \text{L}^{-3}] \quad (\text{II.4})$$

La teneur en eau volumique varie généralement entre la teneur en eau résiduelle  $\theta_r$  et la teneur en eau à saturation  $\theta_s$ . En conditions naturelles  $\theta_s$  est toujours inférieure à la porosité  $\varepsilon$  car de l'air reste piégé dans le sol, notamment dans certains pores en cul-de-sac.

**Teneur en eau massique  $w$**  La teneur en eau massique  $w$  [ $\text{M} \cdot \text{M}^{-1}$ ] est définie comme le rapport entre la masse de la phase liquide  $M_w$  [ $\text{M}$ ] et la masse de sol sec  $M_s$  [ $\text{M}$ ].

$$w = \frac{M_w}{M_s} \quad [\text{M} \cdot \text{M}^{-1}] \quad (\text{II.5})$$

La teneur en eau massique des sols minéraux varie généralement entre 5 et 40 %. Elle peut cependant dépasser les 100 % pour les sols organiques tels que les tourbes (Musy *et al.*, 1991).

Si  $w$  est plus facile à déterminer expérimentalement,  $\theta$  est généralement plus utilisée car mieux adaptée aux applications pratiques (bilans hydriques). Les deux expressions sont reliées par la formule suivante :

$$\theta = w \cdot \frac{\rho_d}{\rho_w} \quad [L^3 \cdot L^{-3}] \quad (\text{II.6})$$

avec  $\rho_d$  [ $M \cdot L^{-3}$ ] la masse volumique apparente sèche du sol et  $\rho_w$  [ $M \cdot L^{-3}$ ] la masse volumique de l'eau du sol.

### État énergétique de l'eau du sol

La dynamique de la phase liquide résulte de l'action des divers champs de forces auxquelles elle est soumise : forces de gravité, de capillarité, d'adsorption, etc. Il est commode de garder ce type de description pour différencier les types d'eau dans les sols (voir § 1.3) même s'il crée des discontinuités arbitraires. Pour conserver la continuité et les dynamiques des diverses fractions de la phase liquide, une approche thermodynamique est utilisée où l'état énergétique de la phase liquide se traduit en termes de potentiels (Musy *et al.*, 1991). Cette approche ne sera pas détaillée dans ce travail.

### Type d'eau du sol

L'eau dans les sols peut être répartie en plusieurs formes en fonction de son degré de liaison à la phase solide, de sa mobilité et de sa réactivité chimique. On peut définir 3 grandes formes, représentées Fig. II.3 et définies de la manière suivante (De Marsily, 1986 ; Duchaufour, 1997 ; Banton *et al.*, 1997) :

- **l'eau gravitaire** : Elle s'écoule sous la seule force de la gravité. Contenue dans des pores de taille  $\gtrsim 10 \mu\text{m}$ , elle est mobile et participe seule à la dynamique de transport. Elle caractérise la porosité efficace ou porosité de drainage du milieu poreux. Par ailleurs, l'eau gravitaire présente une faible surface de contact avec le solide et les réactions à l'interface sont limitées ;
- **l'eau capillaire et pelliculaire** : Contenue dans les pores fins d'une taille de  $\approx 0,2 - 10 \mu\text{m}$  l'eau capillaire (dans les pores) et pelliculaire (à la surface des solides) n'est déplaçable que par centrifugation ou par succion. L'eau capillaire qui forme des ménisques entre les particules de sols est faiblement mobile mais est absorbable par les racines. Elle a une surface de contact avec le solide moyenne à élevée et les réactions à l'interface peuvent être importantes ;
- **l'eau liée** : Elle correspond au contenu résiduel. L'eau liée, contenue dans les pores de taille  $\lesssim 0,2 \mu\text{m}$  est adsorbée aux solides et fortement liée à ceux-ci. Elle présente des caractéristiques particulières (densité de 1,25 à 1,5, viscosité élevée) en raison du réarrangement des molécules sous l'effet des forces d'adsorption. Non mobile, elle présente une surface de contact avec le solide très élevée et les réactions à l'interface y sont très importantes et proches de l'équilibre. Les échanges avec l'eau capillaire et pelliculaire se font par diffusion uniquement.

La répartition des différents types d'eau avec les porosités, les capacités et les mobilités correspondantes est représentée Fig. II.4. Cette répartition reste conceptuelle, notamment

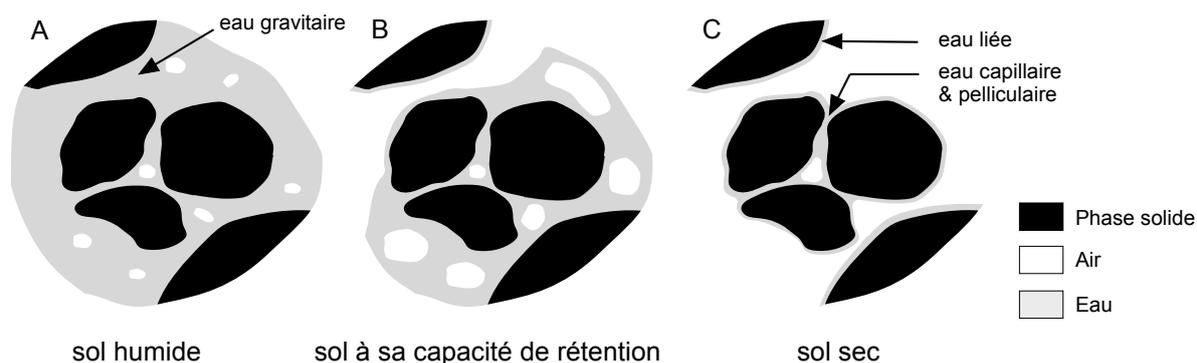


FIG. II.3 – Différents états de saturation d'un sol insaturé. A) Sol humide proche de la saturation : la phase liquide est continue et circule par gravité ; la phase gazeuse est discontinue et ne circule pas, pouvant atteindre 10-15% de la porosité. B) Sol à sa capacité de rétention capillaire : la phase liquide est encore continue mais ne circule pas par gravité. Le sol atteint ce que les agronomes appellent sa « capacité au champ » ; la phase gazeuse est continue mais ne circule généralement pas. C) Sol faiblement saturé : l'eau forme un film fin autour de chaque grain mais la phase liquide reste continue, les films étant reliés entre eux par des ménisques d'eau ; la phase gazeuse est continue mais généralement immobile. D'après De Marsily (1986).

avec la notion d'eau mobile et d'eau immobile. Le contenu en eau mobile définit la porosité dite « cinématique » qui correspond aux eaux gravitaires et capillaires ainsi qu'à une partie plus ou moins importante des eaux pelliculaires (Banton *et al.*, 1997). L'eau non mobile contenue dans des pores particuliers dits « en bouteille » ou en « cul-de-sac », ou bien certains milieux poreux à porosité non connectée nuance encore cette notion. Sans être de l'eau liée, cette eau ne participe pas à l'écoulement et n'entre donc pas dans la porosité cinématique (De Marsily, 1986). La détermination de la porosité cinématique s'effectue par traçage (voir § IV.3.2).

Eau du sol Porosité totale		
Eau gravitaire Porosité efficace (ou) de drainage	Eau de rétention Capacité de rétention (ou) au champ	
	Eau capillaire	Eau pelliculaire
		Eau adsorbée (ou) liée
Eau mobile Porosité cinématique	?	Eau immobile
Potentiel hydrique $\Psi = 1000$ (pF = 3)		Potentiel hydrique $\Psi = 10^5$ (pF = 5)
Déplacement par la gravité	Déplacement par centrifugation ou succion	Déplacement par la chaleur

FIG. II.4 – Répartition des différentes classes d'eau d'un milieu poreux avec les porosités et les capacités correspondantes. D'après Banton *et al.* (1997).

## 2 Une interface biologiquement active

### 2.1 Le milieu rhizosphérique et son influence

#### Définition

La rhizosphère, par définition, se distingue d'un horizon de sol quelconque par la présence des racines des plantes. En effet, les racines doivent subvenir à la nutrition hydrique et minérale de la plante dans un environnement, le sol, qui se caractérise par une faible disponibilité et une mobilité limitée de ses minéraux constitutifs (Jaillard *et al.*, 1993). Entre autres stratégies destinées à optimiser l'exploitation des ressources du sol, les végétaux ont développé plusieurs fonctions racinaires spécifiques. Les racines excrètent ainsi diverses substances minérales et organiques en parallèle de leurs prélèvements d'eau et de sels minéraux (voir Fig. II.5) (Curl *et al.*, 1986 ; Jaillard *et al.*, 1993 ; Lemanceau *et al.*, 1998 ; Gobat *et al.*, 1998 ; Hinsinger, 1998a ; Hinsinger *et al.*, 2003). Les composés organiques constituent un substrat carboné à partir duquel peut se développer une microflore qui contribue elle-même à la mobilisation des éléments. Cette microflore de même que la microfaune répondent aux changements induits par la racine par d'autres modifications ou sécrétions qui agissent à leur tour sur le sol et la racine par rétroaction. Ainsi les racines par leur activité modifient directement ou indirectement les propriétés physico-chimiques mais aussi biologiques du sol environ. Les différentes modalités de ces interactions complexes sont souvent résumées sous le terme d'« effet rhizosphérique » (Lemanceau *et al.*, 1998).

#### Extension de la zone d'influence

La rhizosphère a été définie en tête de ce chapitre comme l'horizon de sol superficiel soumis dans son ensemble à l'influence des racines. Au delà de cette approximation, les pédologues distinguent généralement deux régions dans cet horizon correspondant aux 20 premiers centimètres de sol :

1. la rhizosphère à proprement parlé, c'est-à-dire les quelques millimètres de sol adhérent aux racines qui constituent le « manchon rhizosphérique » ;
2. le sol distant (« bulk soil » en anglais) qui correspond à tout ce qui n'est pas la rhizosphère (Hinsinger, 1998a ; Gobat *et al.*, 1998 ; Lemanceau *et al.*, 1998), c'est-à-dire la fraction du sol, au niveau racinaire, qui n'est pas sous l'influence des racines.

Ces considérations épistémologiques soulèvent la question de l'extension de la rhizosphère *sensus stricto* ou de l'effet rhizosphérique. En réalité cette extension dépend de multiples paramètres dans l'espace et le temps mais avant tout des processus étudiés. Si l'on considère les prélèvements d'eau et de nutriments mobiles (nitrates) ou la sécrétion de composés volatils la rhizosphère peut s'étendre bien plus loin que les quelques millimètres de sol adhérent aux racines alors qu'elle est souvent de moins d'un millimètre pour des nutriments peu mobiles comme les phosphates (Hinsinger, 1998a). D'autres facteurs qui déterminent la géométrie de la rhizosphère sont par exemple le type de plante et son activité photosynthétique ou encore les propriétés physico-chimiques du sol (taille des particules, structure du sol, teneur en eau, etc.) (Hinsinger, 1998a ; Lemanceau *et al.*, 1998).

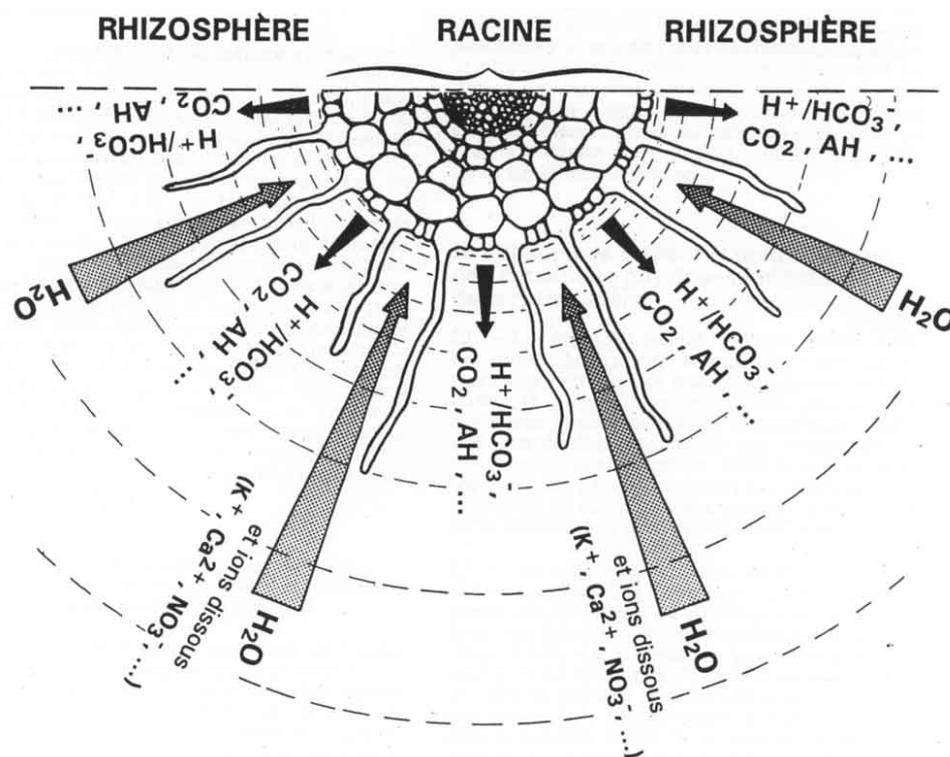


FIG. II.5 – Représentation schématique des échanges entre une racine et le sol : prélèvement de l'eau et des éléments minéraux dissous ( $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ , etc.) dans la solution du sol, excrétion de protons ( $H^+$ ) ou de bicarbonate ( $HCO_3^-$ ) en échange des ions prélevés, excrétion de gaz carbonique ( $CO_2$ ) résultant de la respiration, et d'autres substances organiques (exsudats), en particulier des acides organiques ( $AH$ ). D'après Jaillard *et al.* (1993).

Cette étude considérera un effet rhizosphérique « moyen » et homogène qui s'appliquera sur l'ensemble de l'horizon de surface également considéré comme étant homogène.

## 2.2 Les composés organiques de la rhizosphère

### La rhizodéposition

La « rhizodéposition » constitue l'ensemble des composés organiques libérés par les racines (Lemanceau *et al.*, 1998). Elle comprend des composés sécrétés activement (exsudats, sécrétions, mucilages), d'autres sécrétés passivement (exsudats, lysats) ainsi que des cellules détachées de la racine. L'importance de ces excrétions carbonées organiques est considérable, représentant selon les auteurs 10 – 20 % (Jaillard *et al.*, 1993 ; Lemanceau *et al.*, 1998) ou 20 – 50 % (avec des maximums à 80 %) (Gobat *et al.*, 1998) de la matière photosynthétisée. Ces chiffres ne tiennent pas compte des racines mortes, une véritable litière souterraine à elle seule.

## Les exsudats racinaires

Les exsudats représentent la part dominante de la rhizodéposition et celle qui est le plus rapidement métabolisée par les microorganismes (Gobat *et al.*, 1998). Ce sont de petites molécules organiques, solubles dans l'eau ou volatiles : glucides, acides organiques, acides aminés, acides gras, stérols, vitamines, enzymes, nucléotides, etc. (Curl *et al.*, 1986 ; Jones, 1998 ; Lemanceau *et al.*, 1998 ; Dakora *et al.*, 2002). Trois grandes familles de composés prédominent : les acides organiques, les sucres et dans une moindre mesure les acides aminés. Les proportions relatives de ses trois familles dans les exsudats du maïs *Zea mays L.* sont données à titre d'exemple dans le tableau II.1. La composition et les concentrations des exsudats racinaires sont très variables (Bachmann *et al.*, 1992 ; Szmigielska *et al.*, 1997 ; Jones, 1998 ; Strobel *et al.*, 1999). Elles dépendent du type de plante, de son âge, de la géométrie racinaire ainsi que des saisons et de l'environnement physico-chimique. Certaines de ces molécules agissent spécifiquement sur certains éléments (phosphatases sur les composés phosphatés, sidérophores sur le fer). D'autres sont plus polyvalentes comme les oxalates et les citrates qui sont de puissants complexants des cations métalliques.

## Les acides organiques

Les acides organiques sont par leur abondance dans la rhizosphère et leur pouvoir de complexation vis à vis des cations divalents et trivalents des molécules essentielles. L'exsudation racinaire constitue la principale source d'acides organiques ; les microorganismes en produisent et en consomment également et la décomposition de la litière peut dans certains milieux (forêt) être une autre source importante (Jones *et al.*, 2003). Les différents flux et réservoirs d'acides organiques présents dans les sols sont synthétisés Fig. II.6.

Les acides organiques des sols et de la solution du sol comprennent des acides aliphatiques et aromatiques carboxyliques bien définis, ayant un poids moléculaire maximum d'environ 300 Da (Strobel, 2001). Les acides organiques aliphatiques de la solution du sol comprennent des acides mono, di- et tricarboxyliques avec des composés contenant des

TAB. II.1 – Analyse des exsudats solubles à faible poids moléculaires des racines du maïs *Zea mays L.* (Mench *et al.*, 1988).

Type de molécules	% <sup>†</sup>
Total des sucres réducteurs (incluant 12,5 % d'acide uronique)	54.0
Acides organiques (succinique 40 %, citrique 30 %, lactique 15 %, malique 15 %)	42.0
Acides aminés (ac. glutamique 17 %, glycine 12 %, lysine 12 %, méthionine 12 %)	3.0
Total des protéines	0.6
Composés phénoliques	0.5

<sup>†</sup> exprimés en pourcentage de matière sèche sans cendre

carbones insaturés et des groupements hydroxylés. La plupart des acides di- et tricarboxyliques trouvés dans la solution du sol sont des métabolites du cycle de l'acide citrique (citrique, acotinique, succinique, fumarique et malique) (voir § III.1 Fig. III.2). La majeure partie des acides organiques aromatiques de la solution du sol sont des acides benzoïques substitués et des acides cinnamiques avec des groupements hydroxy- et méthoxy- comme substituants les plus communs, avec quelques mentions d'acide phtalique et de cathécol.

Dans la plupart des solutions de sol (pH neutre) au moins un groupement carboxylé par composé est dissocié, les acides organiques étant des acides faibles (Strobel, 2001). En fonction des propriétés de dissociation et du nombre de leurs groupements carboxylés, les acides organiques peuvent présenter des charges négatives impliquées dans la complexation de cations métalliques en solution et le déplacement d'anions depuis la matrice du sol. Ils participent aussi à de nombreux processus : la mobilisation par les plantes et les microorganismes des nutriments (P, Fe, etc.), la détoxification des métaux par les plantes (Al, métaux lourds), le développement microbien dans la rhizosphère, et la dissolution des minéraux du sol qui mène à la pédogenèse (Jones, 1998). A cela s'ajoute un processus majeur : la mobilisation de polluants métalliques et de radioéléments (Cataldo *et al.*, 1987 ; Banks *et al.*, 1994b ; Burckhard *et al.*, 1995 ; Harvey *et al.*, 1997 ; Roussel-Debet *et al.*, 2000). Enfin, grâce aux charges négatives potentielles des groupements carboxylés, les acides organiques peuvent être rapidement et facilement adsorbés à la phase solide du sol, comme d'autres anions (par ex. les phosphates). Cette adsorption, souvent ignorée, a des conséquences sur la mobilité de ces ligands (ou substrats d'un point de vue microbien) mais aussi sur leur capacité de complexation et sur leur biodégradation.

A une échelle locale les vitesses de diffusion, les vitesses de dégradation et l'adsorption de ces composés sur les phases solides accentuent encore cette hétérogénéité. Les distances d'action pour les composés ne s'adsorbant pas (ou peu) sur la phase solide comme les acides monocarboxyliques (acétate) peuvent atteindre voire dépasser  $> 5$  mm (Darrah, 1991a). Cette distance est bien supérieure à celle des acides di- et tricarboxyliques dont la sphère d'influence efficace dans la rhizosphère est estimée à 0,2 – 1,0 mm en fonction du type de sol, du type d'acide organique et du temps (Darrah, 1991b ; Jones *et al.*, 1996a, 2003).

Les mesures expérimentales ne montrent pas cette hétérogénéité et présentent des valeurs faibles et des gammes de concentrations peu étendues : de l'ordre de 0 – 50  $\mu\text{M}$  pour les acides di- et tricarboxyliques et de l'ordre de 0 – 1 mM pour les acides monocarboxyliques (Baziramakenga *et al.*, 1995 ; Strobel, 2001 ; Jones, 1998 ; Ullman *et al.*, 2002) même si des concentrations plus élevées sont relevées, jusqu'à 5 mM de citrate dissous au voisinage des racines de Lupin blanc (*Lupinus albus* L.)<sup>(4)</sup> (Dinkelaker *et al.*, 1989 ; Jones, 1998). Pour Jones *et al.* (2003) l'hétérogénéité est masquée par la régulation microbienne, le pouvoir tampon du sol (adsorption, précipitation) et les techniques d'échantillonnage, les concentrations réelles et les gradients étant probablement fortement sous-estimer notamment dans certains microsites du sol.

Malgré tout, les exsudats racinaires ne représentent qu'une petite part de l'ensemble des composés organiques si l'on considère la totalité de la couche superficielle de sol. Strobel *et al.* (1999) estime que les acides carboxyliques représentent environ 10 % du

---

4. Cette concentration est déduite de la solubilité du citrate de calcium à pH 4.8 (pH relevé autour des racines), le citrate étant précipité sous forme de citrate de calcium  $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$  (Dinkelaker *et al.*, 1989).

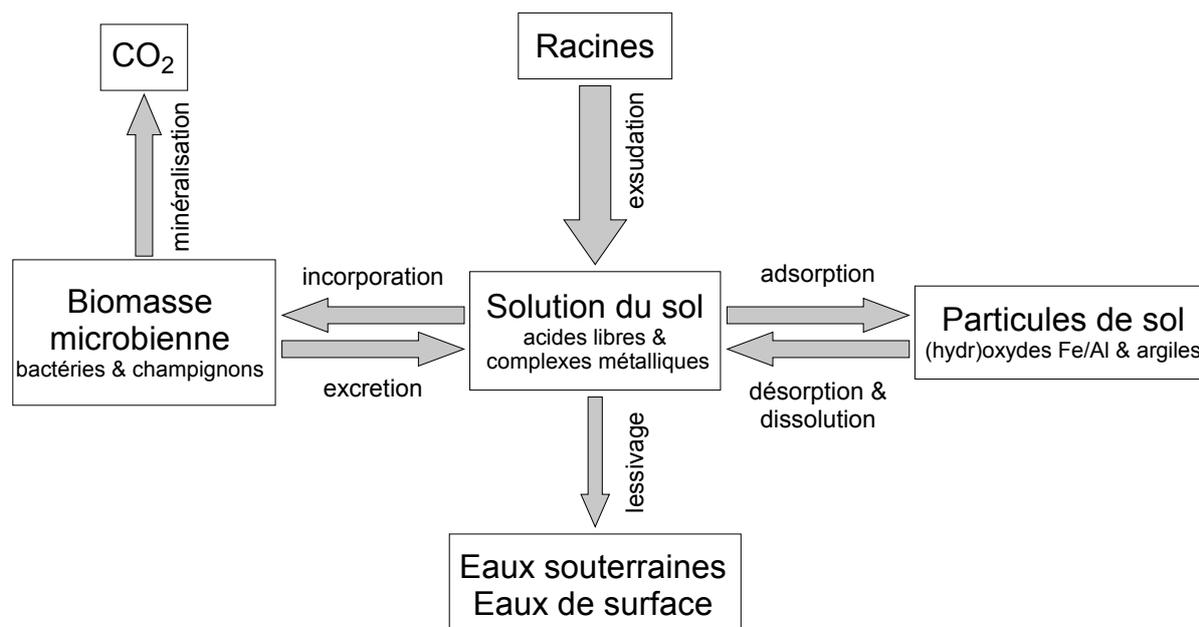


FIG. II.6 – Diagramme schématique montrant les principaux flux et réservoirs d'acides organiques dans le sol. D'après Jones (1998).

carbone organique dissous (DOC), le reste contenant des acides aminés et des glucides mais principalement des acides fulviques. Van Hees (1999) a démontré que les acides organiques des solutions de cinq horizons d'un podzol finlandais représentent 1 – 3 % du DOC (et 14 % de l'acidité) et 2 – 10 % pour d'autres sols similaires. La proportion relative de toutes les molécules organiques présentes dans la solution du sol reste cependant méconnue et éminemment variable, de part la diversité et les interconnexions de tous les processus impliqués dans leur formation.

### Les sucres

Les sucres du sol sont présent sous forme simple (mono ou di-saccharides) ou condensée (polysaccharides). Les polysaccharides comme la cellulose peuvent constituer plus de 15 % de la matière organique du sol (Gobat *et al.*, 1998). Ils peuvent également être le constituant principal des exopolymères bactériens (Chenu *et al.*, 1996). Leur dégradation constitue la source principale de sucres simples dans le sol avec l'exsudation racinaire. Les sucres simples comme le glucose ou le fructose sont des molécules facilement métabolisables qui sont rapidement consommées par les microorganismes. Non chargés, les sucres ne s'adsorbent pas ou peu sur la phase solide et peuvent donc diffuser de manière importante (Darrah, 1991a).

### Humine, acides humiques et fulviques

Ce sont les molécules héritées des processus d'humification (Duchaufour, 1997), l'humine, les acides humiques, les acides fulviques aussi bien que d'autres biomolécules (poly-

saccharides, acides gras et composés peptidiques) qui constituent la part majoritaire des composés organiques de la rhizosphère. Les acides fulviques, solubles, représentent ainsi la plus importante partie du carbone organique dissous de la solution du sol ( $\geq 80\%$ ) (Strobel *et al.*, 1999).

L'humine est un composé stable à gros nucléus et courtes chaînes, résultant soit de la polycondensation d'acides fulviques et humiques (humine d'insolubilisation), soit de la néosynthèse bactérienne (humine microbienne), soit encore de produits déjà présents dans la litière (humine héritée). Extrêmement stable, elle se fixe solidement sur les argiles ou les gels colloïdaux, garantissant la pérennité structurale (Gobat *et al.*, 1998). Les acides fulviques et humiques sont des mixtures hétérogènes de composés organiques, définis de manière opérationnelle par leur solubilité dans l'eau. Les acides fulviques sont des composés à nucléus aromatique de petite taille comportant de longues chaînes latérales de nature aliphatique ou peptidique. Les acides humiques dérivent des acides fulviques par polycondensation et s'en distinguent par un nucléus aromatique plus gros et des chaînes latérales plus courtes. (Gobat *et al.*, 1998).

L'humine et les acides humiques sont des macromolécules ( $PM = 10^4 - 10^6$  Da), non solubles dans l'eau. Les acides fulviques ( $PM = 10^3 - 10^4$  Da) sont des composés très réactifs par leurs groupements  $-COOH$  et  $-OH$  dissociés. Ces groupements les rendent solubles dans l'eau et leur fournissent, par leur électronégativité, une bonne aptitude à la complexation des cations bivalents et trivalents et une forte propension à l'adsorption (Stumm *et al.*, 1996 ; Gobat *et al.*, 1998). Les acides fulviques adsorbés s'associent aux cations de surface et réduisent le nombre de cations de surface accessibles, par « coating » de la surface du minéral, diminuant leur dissolution (Strobel, 2001).

## 2.3 Les microorganismes du sol et de la rhizosphère

La rhizosphère étant considérée dans son ensemble et étudiée sous un angle physico-chimique, les spécificités de la biomasse microbienne rhizosphérique, en particulier les associations symbiotiques comme les mycorhizes (association végétaux-champignons) ne sont pas abordées.

### Diversité fonctionnelle des populations microbiennes des sols

Les composants biologiques des sols (microorganismes, macrofaune, racines, etc.) sont reconnus comme étant avec la matrice du sol et l'humidité du sol, des facteurs clés contrôlant les propriétés des sols. Parmi eux, les microorganismes sont de toute première importance en tant que principaux moteurs des réseaux trophiques (décomposeurs, autotrophes, chimiotrophes et hétérotrophes) et jouant un rôle majeur dans les cycles biogéochimiques (C, N, P, etc...). Les différentes familles de microorganismes trouvées dans les sols sont les bactéries, les champignons, les champignons mycorhiziens, les protozoaires, les algues et la microfaune. Les deux principaux groupes en quantité et en diversité sont les bactéries et les champignons au sens large. Les microorganismes sont localisés dans toute l'épaisseur du sol mais se rencontrent préférentiellement dans les sites où les conditions nutritionnelles et énergétiques sont satisfaisantes, c'est-à-dire dans les litières, les humus et les horizons superficiels des sols, et en particulier dans la rhizosphère (Berthelin, 1998). Ils se

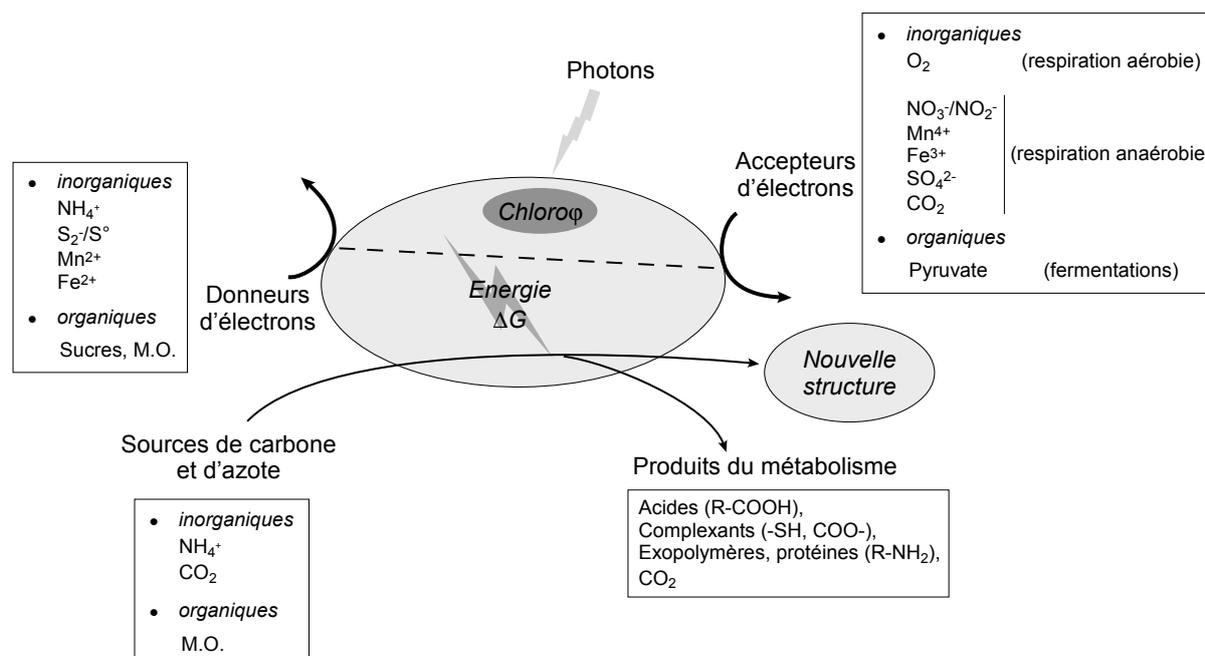
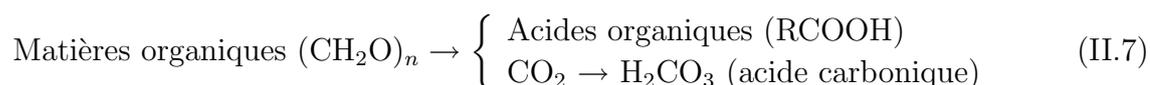


FIG. II.7 – Schéma général simplifié du fonctionnement des microorganismes chimiolithotrophes et chimioorganotrophes. D'après Deneux-Mustin *et al.* (2003).

répartissent en groupes, familles, genres et espèces, mais aussi en communautés et groupes physiologiques constitués de diverses populations possédant en commun une ou plusieurs activités métaboliques bien définies. Ils mettent en œuvre des stratégies nutritionnelles et énergétiques très diversifiées leur permettant de vivre en utilisant tout aussi bien des produits organiques (microorganismes dits chimioorganotrophes ou hétérotrophes) que des composés minéraux (bactéries dites chimiolithotrophes ou autotrophes), tout en respirant en présence et en absence d'oxygène (Berthelin, 1998)(voir Fig. II.7).

### Action des microorganismes

Les microorganismes modifient par leur activité les conditions physico-chimiques du milieu qui les entourent de la même manière que les racines. Les bactéries chimioorganotrophes et les champignons (*Pseudomonas*, *Bacillus*, *Enterobacter*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *etc.*) qui représentent plus de 50 % des microflore totales rhizosphériques, produisent dans les sols divers composés acides et/ou complexants au cours de la biodégradation de matières organiques, d'origine essentiellement végétale (litières foliaires, excréments et débris racinaires) qu'ils utilisent comme source de carbone et d'énergie selon l'équation suivante (Berthelin, 1998 ; Deneux-Mustin *et al.*, 2003) :



Ces acides (carbonique, carboxyliques, aliphatiques, phénoliques, etc.) excrétés dans le sol peuvent intervenir dans la solubilisation d'éléments minéraux et la dissolution de minéraux

(Berthelin, 1998) de la même façon que les acides organiques libérés par la plante. Ils constituent par ailleurs un pool secondaire de matière carbonée soumis à la biodégradation (voir Fig. II.6).

D'autre part, la mort cellulaire peut être à l'origine de fractions organiques colloïdales de taille variable (1 – 450 nm). Ces « biocolloïdes » très abondants et qui présentent de part leur petite taille un rapport surface/volume important offrent un potentiel de fixation remarquable (Keith-Roach *et al.*, 2002). La capacité de fixation est du même ordre que d'autres particules solides, notamment les argiles, mais avec une réponse différente par rapport à ces particules (sorption même à pH acide) (Ledin *et al.*, 1999 ; Francis *et al.*, 1998b ; Deneux-Mustin *et al.*, 2003).

### Dynamique des populations microbiennes des sols

Le sol est un milieu oligotrophe, c'est-à-dire pauvre en nutriments ou à nutriments faiblement disponibles. Les microorganismes du sol sont hétérotrophes pour le carbone et sont en dormance jusqu'à ce qu'une source de nutriment relance leur activité. La densité et l'activité microbienne sont ainsi stimulées par la sécrétion de composés organiques (Lemanceau *et al.*, 1998 ; De Nobili *et al.*, 2001). Plusieurs stratégies existent pour profiter des apports de substrats. Certaines bactéries montrent une croissance rapide (par exemple *Pseudomonas spp.*) et peuvent profiter des apports de substrats brefs et peu conséquents des racines. A l'opposé d'autres organismes gardent un métabolisme élevé, même en période de carence, pour profiter au mieux d'un apport limité en temps et en quantité (De Nobili *et al.*, 2001). Ce sont cette disponibilité limitée dans l'espace, le temps et les compétitions entre les différents microorganismes qui expliquent la relative stabilité du nombre moyen de bactéries dans la rhizosphère qui oscille autour de  $10^6 - 10^9$  bactéries  $\cdot g^{-1}$  de sol sec (Tate, 1995 ; Gobat *et al.*, 1998). En fonction des apports nutritionnels, des stress de la plante et de la grande diversité des espèces présentes, l'activité rhizosphérique oscille entre des phases de dormance et d'intense activité. D'autres paramètres que la disponibilité en substrat conditionnent la dynamique des populations microbiennes parmi lesquelles la structure du sol ou la température, l'environnement général ou l'histoire de la population microbienne (Stenström *et al.*, 2001). Ce sont surtout la disponibilité des éléments et l'état d'hydratation qui sont des facteurs clés (Tate, 1995) : une augmentation majeure de la densité microbienne n'apparaissant qu'en cas d'apport important de substrat disponible et métabolisable (Stenström *et al.*, 2001).

## 3 Des processus bio-physico-chimiques modifiant la mobilité des éléments

Les conditions de la rhizosphère peuvent influencer de manière significative sur la mobilité des éléments et plus particulièrement les métaux lourds et les radioéléments dans les sols. Les processus impliqués sont actifs ou passifs, biologiques ou physico-chimiques, et amènent à la solubilisation des éléments minéraux ou au contraire leur insolubilisation en modifiant soit directement leur statut (soluble/insoluble, oxydé/réduit, complexé/non complexé, adsorbé/non adsorbé) soit en agissant sur leurs phases porteuses (altération,

dissolution, précipitation) (Hinsinger, 1998a ; Gadd, 1996 ; Jones *et al.*, 1996a ; Drever *et al.*, 1997 ; Berthelin, 1998 ; Ledin, 2000 ; Keith-Roach *et al.*, 2002 ; Zhang *et al.*, 2002 ; Deneux-Mustin *et al.*, 2003). Les différents processus bio-physico-chimiques qui modifient la mobilité des métaux lourds ou des radioéléments dans un sol sont présentés de manière succincte, ainsi que les spécificités de la rhizosphère qui sont susceptibles de les modifier.

### 3.1 Processus physico-chimiques

Les processus physico-chimiques susceptibles d'influencer la disponibilité et le comportement chimique des métaux lourds ou des radioéléments peuvent être divisés en deux groupes : (1) ceux favorisant leur immobilisation, et (2) ceux favorisant leur mobilité et leur dispersion. En absence d'activités biologiques leur comportement dans les sols peut être déduit *a priori* à partir de leur caractéristiques chimiques (degré d'oxydation, charge ionique, électronégativité), qui contrôlent leurs propriétés acido-basiques. Mais les éléments sont rarement présents à l'état libre dans la solution du sol, qui contient de nombreux ligands inorganiques et organiques pouvant former des complexes. Les éléments solubles subissent de ce fait des transformations chimiques qui dépendent de leur réactivité propre, des propriétés physico-chimiques du sol, etc. (Deneux-Mustin *et al.*, 2003).

#### Processus favorisant l'immobilisation

Les principaux processus physico-chimiques favorisant l'immobilisation sont :

- l'adsorption sur les phases solides réactives (Moulin *et al.*, 1992 ; Degueldre *et al.*, 1994, 2001) ;
- la (co)précipitation (Curti, 1997, 1999) ;
- l'adsorption par des ligands organiques insolubles (Deneux-Mustin *et al.*, 2003) ;
- l'agrégation de colloïdes et de particules (Deneux-Mustin *et al.*, 2003).

#### Processus favorisant la mobilité

Les principaux processus physico-chimiques favorisant la mobilité et la dispersion sont :

- la formation de complexes solubles, majoritairement organiques comme les acides (tri)carboxyliques (Burckhard *et al.*, 1995 ; Banks *et al.*, 1994b ; Lu *et al.*, 1998 ; Roussel-Debet *et al.*, 2000), les acides fulviques (Ticknor *et al.*, 1996 ; Carlsen, 1989), les sidérophores (Brainard *et al.*, 1992), etc. ;
- la formation de colloïdes minéraux ou organiques (par ex. acides humiques) (Kim *et al.*, 1984 ; Choppin, 1988 ; Buckau, 1999 ; Marquardt, 2000) ;
- la dissolution des phases porteuses (argiles, oxyhydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium, carbonates, etc.), après acidification du milieu (Hochella *et al.*, 1999), modification des conditions redox (Lu *et al.*, 1998) ou déplacements des équilibres par complexation d'éléments comme Fe, Al ou Ca (Drever *et al.*, 1997 ; Jones *et al.*, 1996a ; Ullman *et al.*, 2002) ;
- la minéralisation des matières organiques (Francis *et al.*, 1992).

## 3.2 Processus biologiques

Les processus biologiques viennent s'ajouter aux processus physico-chimiques qu'ils catalysent, orientent et contrôlent. De la même façon, ces processus, plus ou moins spécifiques, entraînent soit une solubilisation soit une insolubilisation des éléments. Les interactions potentielles entre les microorganismes et les radioéléments sont schématisées sur la Fig. II.8.

### Processus d'insolubilisation

Parmi les nombreux processus d'insolubilisation des métaux lourds et des radioéléments mis en œuvre par les microorganismes, il est possible de citer :

- l'oxydation du fer et du manganèse entraînant une coprécipitation avec des oxyhydroxydes (Ehrlich, 1996) ;
- la réduction directe et indirecte des éléments (Keith-Roach *et al.*, 2002 ; Deneux-Mustin *et al.*, 2003) ;
- la bio-accumulation et biosorption par des cellules vivantes ou mortes, ou des constituants cellulaires (Berthelin, 1998 ; Ginisty, 1999 ; Ledin, 2000 ; Texier *et al.*, 2000). Cette immobilisation, active ou passive, est temporaire avec une durée de l'ordre de la durée de vie des cellules ;
- la biodégradation de complexes organo-métalliques solubles, qui peut libérer un métal pouvant précipiter en fonction des conditions de milieu (acidité, conditions redox, force ionique) (Berthelin, 1998).

### Processus de solubilisation

Les principaux processus de solubilisation des métaux lourds et des radioéléments mis en œuvre par les microorganismes sont :

- la production d'acides et de composés complexants qui entraîne la dissolution des phases porteuses (oxydes, carbonates, phosphates, silicates, etc.) (Berthelin, 1998 ; Deneux-Mustin *et al.*, 2003) ;
- la réduction du fer et du manganèse, qui entraîne la dissolution d'oxyhydroxydes particulièrement insolubles (par ex. goëthite, hématite) et de leurs éléments associés (Lemanceau *et al.*, 1998) ;
- la biosorption et la formation de « biocolloïdes », qui peut permettre l'entraînement en profondeur par des chemins préférentiels des éléments normalement insolubles (ou adsorbés dans les premiers centimètres) (Francis *et al.*, 1998b ; Deneux-Mustin *et al.*, 2003) ;
- la biodégradation de la matière organique (humine, acides humiques et fulviques), qui peut solubiliser des éléments préalablement complexés (Berthelin, 1998).

**Biosorption**

sorption chimique des cations métalliques  
par formation de complexes avec des  
ligands cellulaires (L)

**Bioaccumulation**

absorption cellulaire des métaux

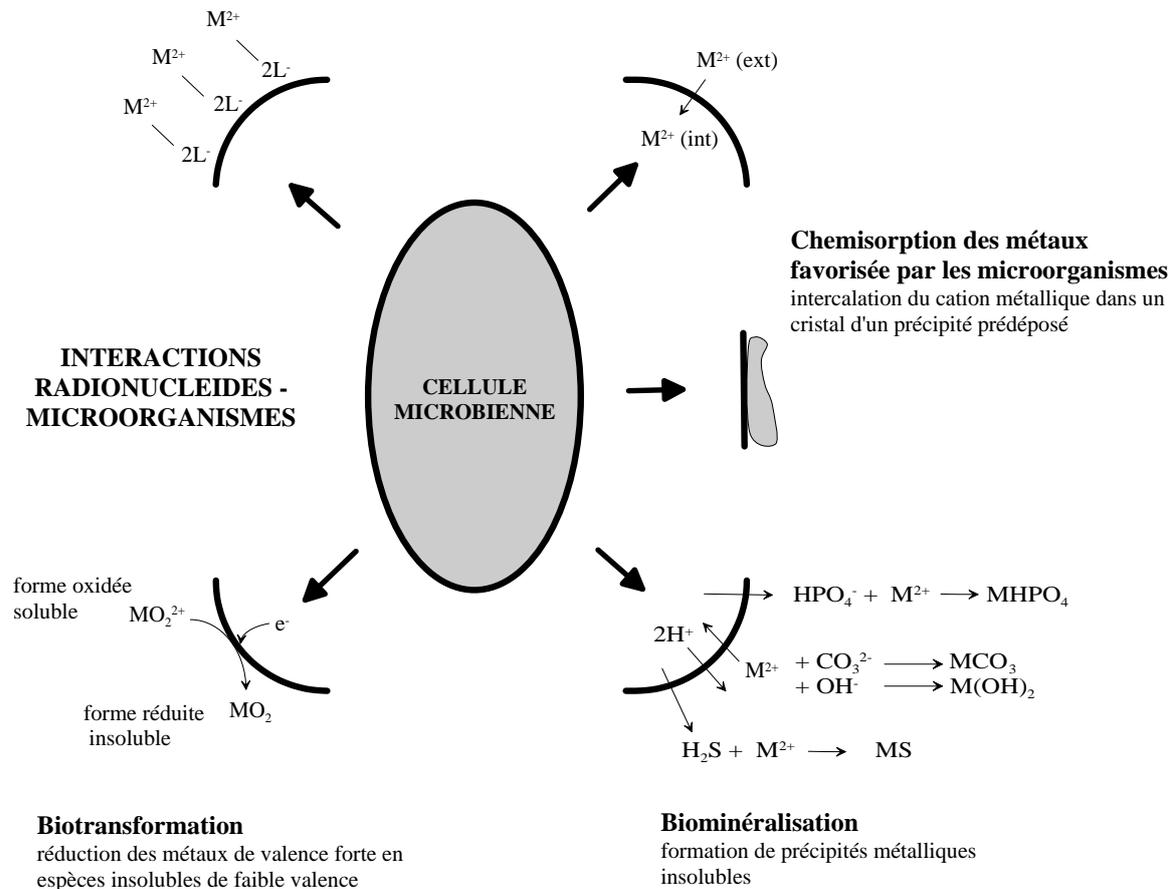


FIG. II.8 – Interactions radionucléides/microorganismes. D'après Keith-Roach *et al.* (2002).

**Aspects cinétiques**

L'impact des activités microbiennes sur les cinétiques de mobilisation des éléments minéraux dans le sol résulte (Deneux-Mustin *et al.*, 2003) :

- de l'accroissement ou de la diminution de l'accessibilité et de la réactivité surfacique des phases porteuses, en complément des facteurs simplement structuraux de granulométrie et de surface spécifique ;
- de l'amplification ou de la minoration de processus de mobilisation existant comme l'altération, en complément des déplacements d'équilibres chimiques par adsorption, biosorption, complexation et acidification ;
- du changement radical des conditions physico-chimiques en solution (Eh, pH, oxygénation) et de l'apparition de nouvelles réactions (immobilisation par précipitation ou insolubilisation) accompagnées le plus souvent d'un changement de spéciation par oxydoréduction.

L'impact sera d'autant plus intense que les activités microbiennes catalyseront des réactions chimiques *a priori* limitées ou peu probables dans les conditions « normales » du sol. Un des meilleurs exemples est la dissolution réductive des oxydes, notamment de fer (Lovley, 1993 ; Benner *et al.*, 2002). En conditions normales, la mobilité des éléments associés aux oxydes est faible, voire quasi-nulle, alors qu'elle devient très élevée sous l'action des microorganismes anaérobies ; l'amplification pouvant atteindre 4 à 6 ordres de grandeur (Francis, 1994).

### 3.3 Influence de l'environnement rhizosphérique sur les processus bio-physico-chimiques

Les spécificités de l'environnement rhizosphérique résultant de l'exsudation des racines et de l'intense activité microbienne influent directement sur les processus bio-physico-chimiques modifiant la mobilité des métaux lourds et des radioéléments (Curl *et al.*, 1986 ; Lemanceau *et al.*, 1998 ; Gobat *et al.*, 1998 ; Hinsinger, 1998a,b ; Hinsinger *et al.*, 2003). Ces spécificités, schématisées sur la Fig. II.9, se caractérisent par :

- de fortes variations de teneur en eau résultant des prélèvements racinaires ;
- une diminution de la porosité, conséquence du développement radial des racines ;
- des modifications des teneurs en éléments minéraux à cause de l'absorption sélective de certains ions, de la libération d'autres ions par la plante et des différentes vitesses de diffusion dans le sol ;

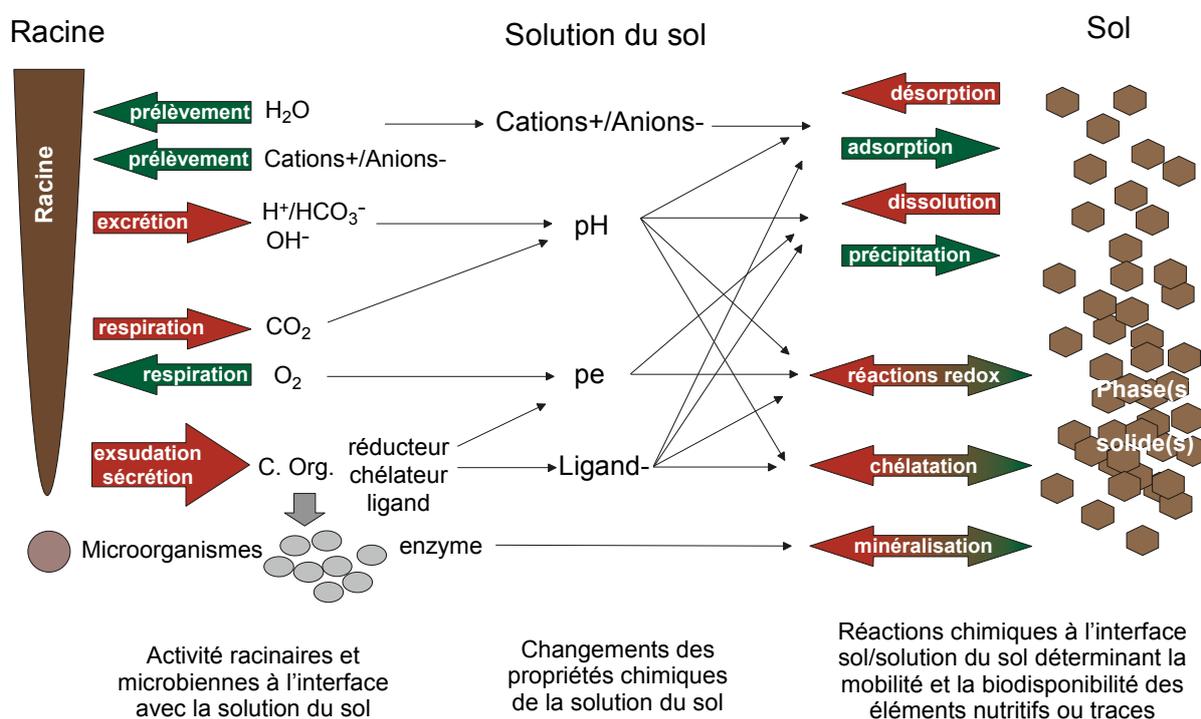


FIG. II.9 – Schéma récapitulatif des interactions bio-physico-chimiques dans la rhizosphère. D'après Hinsinger (2001).

- une modification des équilibres de sorption/désorption, des processus de dissolution/précipitation ou encore des conditions d'oxydo-réduction ;
- une augmentation de la  $P_{CO_2}$  de 1 à 2 ordres de grandeurs ;
- une modification du pH pouvant atteindre de 1 à 2 unités, résultant de la balance cations/anions, de la libération d'anions organiques, de l'exsudation racinaire et de la respiration et des processus couplés redox ;
- une altération accrue des minéraux du sol résultant de la baisse de pH ou de réactions biochimiques par la microflore
- une complexation des ions métalliques par les exsudats ;
- une augmentation de la densité microbienne ;
- un changement qualitatif des populations microbiennes.

## 4 Approche simplifiée de la rhizosphère

La rhizosphère apparaît donc comme un lieu d'interactions et d'échanges dynamiques complexes entre le sol, la solution du sol, les plantes et l'ensemble du cortège des microorganismes rhizosphériques. Dans l'optique d'étudier l'effet de conditions rhizosphériques sur la remobilisation de l'américium, et afin d'identifier la nature et l'importance des processus en jeu, une approche simplifiée de la rhizosphère, de type « physico-chimique », est utilisée. Ce type d'approche a déjà retenue dans des études concernant l'influence de la végétation sur la remobilisation de métaux lourds contenus dans des résidus miniers (Banks *et al.*, 1994b ; Burckhard *et al.*, 1995), ou sur la mobilisation de l'aluminium (Jones *et al.*, 1996b). Elle met en œuvre des exsudats modèles, mais ne fait pas intervenir directement de plante.

### 4.1 Choix des exsudats : le citrate et le glucose

Parmi la diversité des exsudats racinaires, le choix s'est porté sur un acide organique, le citrate, et un sucre, le glucose (Fig. II.10), deux espèces qui sont couramment utilisées comme modèle des exsudats de la rhizosphère (Lynch *et al.*, 1990 ; Burckhard *et al.*, 1995 ; Jones *et al.*, 1998b ; Griffiths *et al.*, 1999 ; Geelhoed *et al.*, 1999 ; Baudoin *et al.*, 2003) :

- le citrate est l'un des principaux acides organiques, à la fois des exsudats racinaires (Jones, 1998 ; Strobel *et al.*, 1999 ; Van Hees *et al.*, 2000 ; Jones *et al.*, 2003) mais aussi des exsudats des microorganismes (Keith-Roach *et al.*, 2002). C'est un acide tri-carboxylique qui présente un fort pouvoir complexant vis à vis des métaux lourds et en particulier les actinides (Lu *et al.*, 1998 ; Francis *et al.*, 1998a ; IUPAC, 2001 ; Serne *et al.*, 2002 ; Labonne-Wall, 2002) ;
- le glucose, ubiquiste, est le sucre le plus simple qui se retrouve dans la rhizosphère comme exsudats racinaires, en tant que dernier maillon de la chaîne de dégradation des macromolécules organiques du sol (Kogel-Knabner, 2002), ou encore dans les exopolymères autour des bactéries (Merroun *et al.*, 2003). Molécule située au début de la chaîne de respiration, le glucose est couramment utilisé comme activateur de l'activité microbienne et correspond au substrat qui donne la réponse maximum (Anderson *et al.*, 1978 ; Wardle *et al.*, 1990 ; Alef, 1995 ; De Nobili *et al.*, 2001 ; Lin

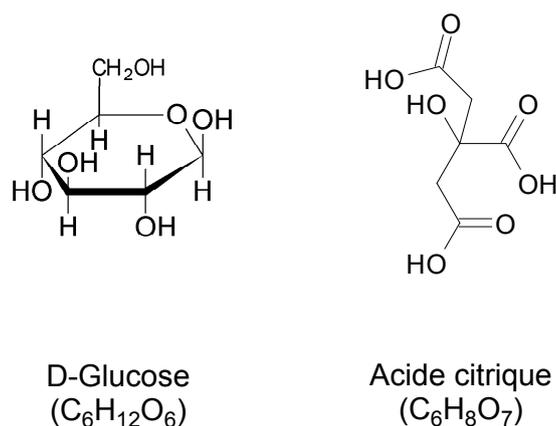


FIG. II.10 – Formule chimique du glucose et de l'acide citrique.

## 4.2 Concentrations des exsudats

Les concentrations en exsudats dans la rhizosphère sont très variables dans l'espace et dans le temps. Deux concentrations différentes sont choisies dans cette étude pour décrire l'environnement rhizosphérique :

- $C = 10^{-4}$  M, une concentration moyenne typique de l'environnement rhizosphérique (Jones *et al.*, 1994 ; Jones, 1998) ;
- $C = 10^{-2}$  M, une concentration élevée susceptible d'être observée au moins localement et/ou temporairement au contact des racines (Jones *et al.*, 2003).

Des concentrations de l'ordre de  $10^{-4}$  M ont déjà été utilisées dans des études simulant l'effet de conditions rhizosphériques sur la mobilisation d'éléments comme l'aluminium (Jones *et al.*, 1996b). Des concentrations de l'ordre de  $10^{-2}$  M ont déjà été utilisées dans des études générales sur la rhizosphère (Griffiths *et al.*, 1999) ainsi que dans des études simulant l'effet de conditions rhizosphériques sur la remobilisation de métaux lourds à partir de résidus miniers (Burckhard *et al.*, 1995). Enfin, de telles concentrations en citrate doivent permettre d'observer un lessivage important et une complexation forte de l'<sup>241</sup>Am à partir de sol contaminés (Lu *et al.*, 1998).

L'extrapolation à une rhizosphère de sol réel, des comportements observés dans des expériences mettant en œuvre l'approche précédemment développée, sera à effectuer avec précautions comme après toute simplification. En particulier, cette extrapolation est conditionnée par la compréhension du devenir des exsudats dans une rhizosphère réelle, notamment en termes de diffusion, d'adsorption et de biodégradation (Jones *et al.*, 1996b ; Ström *et al.*, 2001). Ces expériences devraient néanmoins éclaircir la capacité des exsudats présents dans la rhizosphère à remobiliser un élément comme l'américium à partir d'un sol contaminé.

# **A** Chapitre III

## L'américium dans des conditions rhizosphériques calcaire simplifiées

CE CHAPITRE présente le comportement théorique de l'américium en termes de spéciation liquide et solide dans les conditions rhizosphériques simplifiées d'un sol calcaire. Un bref rappel des spécificités chimique du milieu calcaire et des réactions calcocarboniques est effectué, qui s'accompagne de précisions sur la spéciation et la biodégradation des deux composés modèles utilisés, le citrate et le glucose. Enfin les interactions probables entre l'américium et les microorganismes sont évoquées.

### 1 Spéciation et biodégradation du citrate et du glucose

#### 1.1 Spéciation du glucose et citrate

##### Spéciation du citrate

Le citrate est un acide tricarboxylique, dont les trois groupes carboxylés vont se protoner ou se déprotoner en fonction du pH. Les trois valeurs de  $pK_a$ , à 298,15 K et force ionique nulle, sont (Denison, 2002) :

- $\text{Cit}^{3-}/\text{HCit}^{2-}$ ,  $pK_{a,1} = 6,33$ ;
- $\text{HCit}^{2-}/\text{H}_2\text{Cit}^{-}$ ,  $pK_{a,2} = 4,74$ ;
- $\text{H}_2\text{Cit}^{-}/\text{H}_3\text{Cit}(\text{aq})$ ,  $pK_{a,3} = 3,14$ .

La spéciation du citrate est résumée sous forme d'un schéma de spéciation représentant les différentes espèces du citrate en fonction du pH (Fig. III.1). Dans la gamme de pH d'un sol calcaire ( $> 6$ ), la spéciation du citrate est dominé par les formes  $\text{Cit}^{3-}$  et  $\text{HCit}^{2-}$ .

##### Spéciation du glucose

Contrairement au citrate, le glucose ne présente aucun groupement fonctionnel susceptible de lui donner une quelconque spéciation.

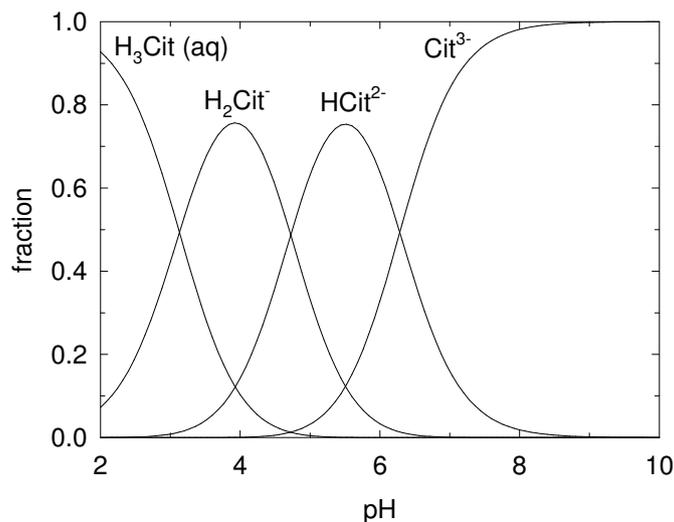


FIG. III.1 – Spéciation du citrate en solution.

## 1.2 Biodégradation du glucose et du citrate

Avec d'autres composés organiques à faible poids moléculaire comme les acides aminés, les sucres et les acides organiques représentent l'une des sources de carbone les plus labiles dans les sols. Du fait de leur ubiquité dans les sols, la plupart des microorganismes du sol sont capables de les utiliser comme substrats (Jones *et al.*, 2003), en particulier le glucose et l'acide citrique qui sont des constituants centraux du métabolisme bactérien (voir Fig. III.2).

### Différentes voies de biodégradations

L'activité microbienne dans les sols de surface consiste principalement à décomposer la matière organique, ce qui fournit aux microorganismes l'énergie dont ils ont besoin pour subvenir à leurs fonctions vitales et synthétiser de la biomasse (Hunter *et al.*, 1998). Chimiquement, le métabolisme microbien est constitué par une chaîne de transformation redox qui fait intervenir une suite d'accepteurs d'électrons prélevés dans l'environnement et qui seront réduits. Ceci se traduit par la production de nouvelles espèces et conditions chimiques, incluant une solution de sol réduite et des espèces adsorbées ou solides (Hunter *et al.*, 1998). La nature de l'accepteur final d'électrons détermine le type de réactions et le rendement énergétique final de la transformation. Les différentes réactions se classent ainsi de la plus énergétique à la moins énergétique :

1. respiration aérobie quand l'accepteur final est l' $O_2$  ;
2. respiration anaérobie quand d'autres composés inorganiques que l' $O_2$  sont utilisés comme accepteurs finaux d'électrons ( $NO_3^-$ , oxydes de manganèse(III,IV), oxyhydroxydes de fer(III),  $SO_4^{2-}$ ) ;
3. fermentation quand, en conditions anaérobies, les accepteurs finaux d'électrons sont des composés organiques intermédiaires.

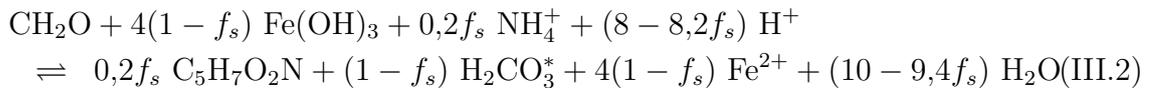
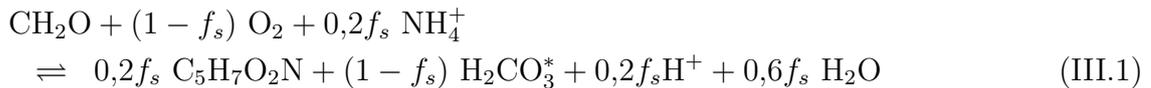
Si les voies métaboliques les plus énergétiques sont utilisées en priorité, c'est la disponibilité en substrats carbonés et/ou en accepteurs terminaux d'électrons qui détermine quelles voies interviennent réellement dans le milieu.

La figure III.2 montre la chaîne de respiration du glucose, qui après conversion en pyruvate, est totalement oxydé en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  à travers le cycle de l'acide citrique. En conditions anaérobies et en cas d'insuffisance d'accepteurs terminaux d'électrons, des processus de fermentations à partir de pyruvate peuvent intervenir, amenant à la production de composés organiques comme le lactate ou l'acétate. En réalité, les chaînes de réactions ne sont ni continues, ni fermées, de sorte que le citrate peut rentrer dans le cycle à n'importe quel moment et que tous les composés intermédiaires du cycle (par exemple le malate) sont présents dans la cellule.

Il apparaît ainsi clairement que la variété des chaînes réactionnelles et leur degré d'achèvement se traduit par différentes stoechiométries de biodégradation, avec production ou consommation de nombreux composés comme des acides faibles (par ex.  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc.) et leurs bases conjuguées ou encore des composés organiques (pyruvate, malate, acétate, lactate, etc.). L'impact de ces réactions métaboliques sur la chimie du milieu en termes de pH, d'alcalinité ou de conditions redox dépendra donc du type de réactions mais aussi des paramètres hydrodynamiques (vitesse d'écoulement, perméabilité) qui vont contrôler la distribution et la disponibilité des différentes espèces.

### Modélisation de la biodégradation

Ces dernières décades ont ainsi vu se développer un formalisme mathématique de la biodégradation à partir de considérations énergétiques, qui prend en compte la formation de biomasse et le type de réactions d'oxydo-réduction (VanBriesen *et al.*, 2000). Plusieurs exemples de ce formalisme sont donnés ci-dessous avec les équation de dégradation des carbohydrates comme le glucose en conditions aérobies (Eq. III.1) ou anaérobies par réduction du fer (Eq. III.2) décrites par Islam *et al.* (2001) :



ou encore la respiration aérobie de l'acide citrique avec production de biomasse (Banaszak *et al.*, 1998a) :



Ces équations prennent l'hypothèse d'une formule de biomasse simple (simpliste?) et considèrent également l'ammonium comme source d'azote pour la biosynthèse. Enfin elles définissent un paramètre  $f_s$  qui correspond à la fraction d'électrons utilisée pour la biosynthèse. Les valeurs de  $f_{s(\text{max})}$  sont déterminées à partir de considérations énergétiques et tabulées (Criddle in Islam *et al.* (2001)). Ces choix peuvent être critiqués, notamment

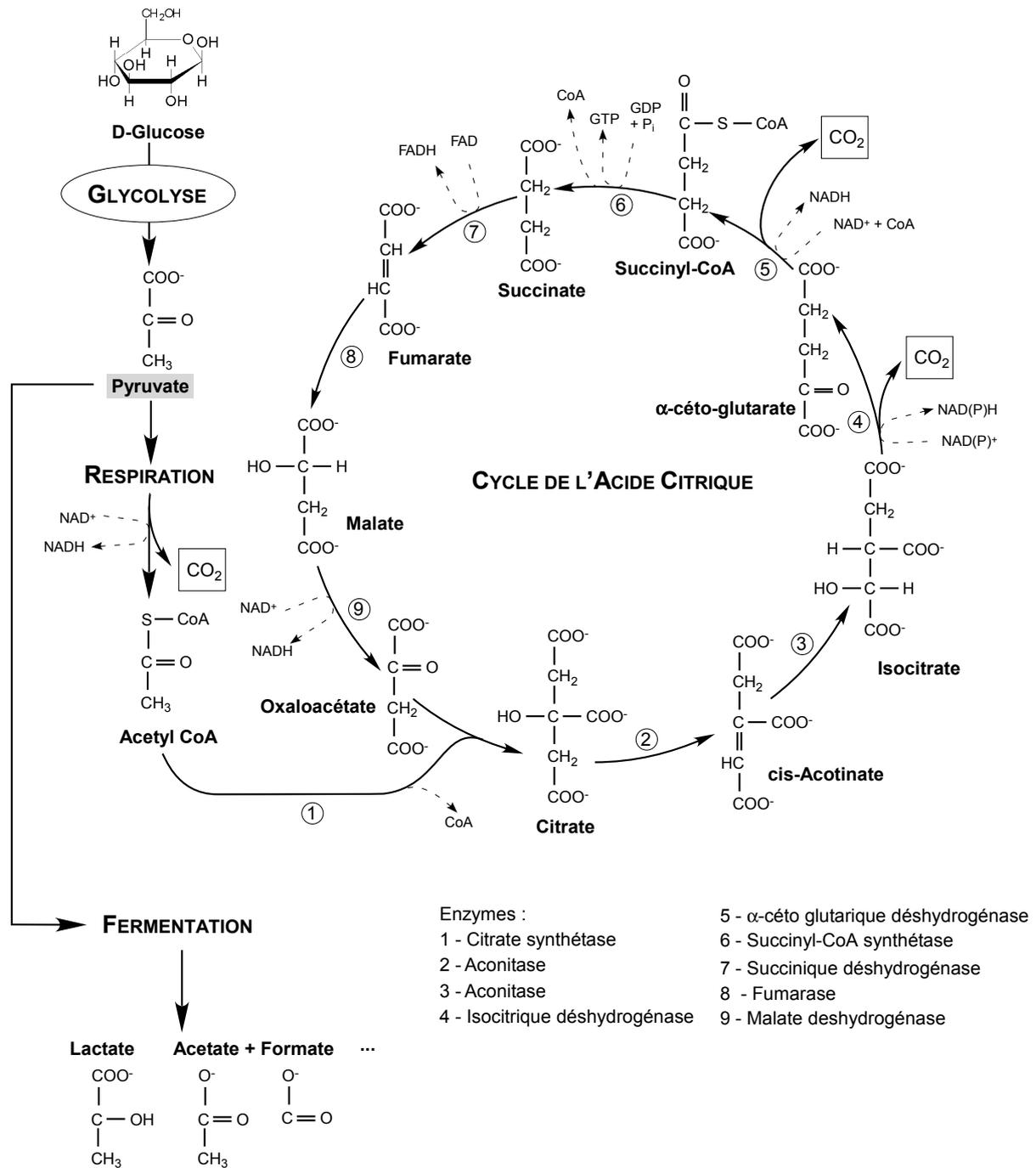


FIG. III.2 – Dégradation aérobie du glucose, cycle de l'acide citrique et fermentations. D'après Tate (1995).

la formulation de la biomasse, d'autres auteurs proposant des formules plus abouties de biomasse qui prennent en compte des oligo-éléments essentiels comme le soufre et le phosphore, sous la forme  $C_4H_7O_2N_{0,75}P_{0,05}S_{0,025}$  (Besnainou, 1995). Néanmoins, ils fournissent un cadre de travail théorique permettant des perfectionnements ultérieurs.

Des données cinétiques ont été ajoutées à ces équations stoechiométriques de dégradation, l'ensemble étant intégré dans des codes de transport réactifs afin de prendre en compte la complexité des réactions et de leurs interactions, d'un point de vue physique, chimique et biologique (Furrer *et al.*, 1996a ; Hunter *et al.*, 1998 ; Salvage *et al.*, 1998 ; Tebes-Stevens *et al.*, 1998 ; VanBriesen *et al.*, 1999 ; Islam *et al.*, 2001 ; Brun *et al.*, 2002a). Ces modèles complexes sont des outils puissants permettant, entre autre, d'interpréter en termes de voies métaboliques et de taux de transport les gradients chimiques mesurés en laboratoire ou sur le terrain, de construire les bilans de masse et les flux d'espèces chimiques, d'effectuer des études de sensibilités sur l'importance relative des facteurs chimiques, hydrologiques ou biologiques, ou encore d'évaluer les risques à long terme ou les meilleures options à choisir pour une (bio)remédiation de sites contaminés (Banaszak *et al.*, 1998a ; Brun *et al.*, 2002b ; Banaszak *et al.*, 1998b ; Hunter *et al.*, 1998 ; Furrer *et al.*, 1996b ; von Gunten *et al.*, 2000 ; Amirbahman *et al.*, 2003). Quoi qu'il en soit et aussi complexes soient les modèles, le travail sur des systèmes faisant intervenir des organismes vivants nécessite un perpétuel retour aux conditions réelles, qu'elles soient observées en laboratoire sur des systèmes simplifiés ou sur le terrain.

### 1.3 Cinétiques de la biodégradation et facteurs limitants

La biodégradation du glucose mais surtout du citrate peut être modifiée de manière significative dans les sols. L'adsorption sur la phase solide ainsi que la spéciation dans la solution du sol sont les facteurs prépondérants.

#### Cinétiques de biodégradation

Les réactions de biodégradation du citrate et du glucose sont rapides et suivent des cinétiques de Monod (Ström *et al.*, 2001). Des demi-vie de 1 à 5 heures en fonction du type de sol ont été mesurées pour le citrate et le malate (Jones *et al.*, 1994 ; Jones, 1998), avec par exemple  $t_{1/2} = 3$  h pour le malate dans un sol calcaire (Ström *et al.*, 2001). Les taux de décomposition dans la rhizosphère sont probablement 2 à 3 fois plus rapides. Les cinétiques de dégradation sont également affectés par la forme chimique des composés et par conséquent par l'ensemble des paramètres modifiant leur spéciation. Par exemple, pour le citrate, Banaszak *et al.* (1998b) démontrent de manière théorique que de faibles variations de pH autour de la neutralité modifient profondément les taux de dégradation quand seule la forme  $H_2Cit^-$  est considérée comme biodégradable. Enfin, d'autres facteurs peuvent limiter la dégradation comme l'adsorption sur les phases solides, la complexation de cations ou de métaux et l'accessibilité des bactéries au substrat.

#### Complexation et formes biodégradables

Il a été observée que des micro-organismes distincts avaient des capacités variables à dégrader l'acide citrique non complexé (Madsen *et al.*, 1985), Cachon *et al.* in Ba-

naszak *et al.* (1998b) suggérant que les taux de dégradation du citrate étaient limités par la concentration en  $\text{H}_2\text{Cit}^-$ . Le même constat a été fait pour différents complexes métal-citrate, la prédominance de complexes métal-citrate spécifiques pouvant altérer la biodégradabilité du citrate (Madsen *et al.*, 1985 ; Francis *et al.*, 1992). Les différences de dégradation observées ne sont généralement pas dues à la toxicité des métaux en jeu, ni à la stabilité chimique du complexe, et sont plutôt attribuées à la diversité des types de complexes formés par les différents métaux (Francis *et al.*, 1992 ; Francis, 1998). Les complexes bidentates (deux groupements carboxyliques) que forme le citrate avec le calcium, le nickel et le fer(III) se dégradent facilement, tandis que les complexes tridentates (deux groupements carboxyles et le groupement hydroxyl) que forme le citrate avec le cadmium, le cuivre, le plomb ou le fer(II) ou les complexes binucléaires entre deux citrates tridentates et l'uranium, ne se dégradent pas (Francis *et al.*, 1992). Le facteur clé de la dégradation semble donc être la présence du groupe hydroxyle -OH du citrate, libre dans le complexes bidentates et non libre dans les complexes tridentates. Cette hypothèse s'explique au niveau biochimique par le fait que dans le cycle de l'acide citrique, le site d'action de l'enzyme dégradant le citrate en iso-citrate, la cis-aconitase (4213), est précisément le site hydroxyle -OH du citrate (Gottschalk, 1986). La dégradation est donc limitée par le métabolisme du complexe.

### Adsorption des exsudats sur les phases solides

Un facteur majeur qui limite la biodégradation des exsudats est l'adsorption sur une phase solide qui diminue leur concentration en solution disponible (Serne *et al.*, 1996 ; Jones *et al.*, 1998b). Les acides organiques et plus particulièrement le citrate s'adsorbent sur une variété de phases solides (Bowden *et al.*, 1980 ; Jones *et al.*, 1998a) dans les sols calcaires (Ström *et al.*, 2001) ou les sols acides (Jones *et al.*, 1998a), avec une affinité particulière pour certaines phases minérales comme les hydroxydes de fer et d'aluminium et les argiles (Jones *et al.*, 1998a,b). Le degré d'adsorption des acides organiques à faible poids moléculaire (citrate, oxalate, acétate, malate, lactate) est en général directement lié à la quantité de charges de l'acide en question et au pH de la solution. Les acides organiques monovalents (acétate, lactate) s'adsorbent faiblement sur la phase solide, les divalents (malate) plus fortement. Les acides trivalents comme le citrate sont adsorbés le plus fortement, à un degré similaire à celui des phosphates (Jones *et al.*, 2003). Cette sorption significative du citrate sur une large gamme de pH est la conséquence de la charge négative importante qu'il présente aux différents pH de sol.

Les principaux mécanismes d'adsorption des acides organiques sont l'échange anionique qui entraîne une désorption accrue des espèces anioniques, et la substitution de ligands, principalement hydroxyles (Ström *et al.*, 2001). Ce dernier mécanisme intervient à la surface des hydroxydes de fer et d'aluminium (Jolivet, 1994 ; Jones *et al.*, 1998a) comme représenté Fig. III.3. Comme dans tout mécanisme d'adsorption, outre le type de phase solide, les principaux paramètres qui interviennent sont le pH de la solution et sa concentration en cations et anions compétiteurs ainsi que la concentration de l'acide organique.

Plusieurs auteurs ajustent des isothermes de sorption du citrate de type Freundlich, sur sols calcaires (Ström *et al.*, 2001) comme sur sols acides (Jones *et al.*, 1998a). Ström

*et al.* (2001) montrent sur sol calcaire que l'adsorption du citrate est très rapide et atteint un quasi-équilibre en 5 minutes. Les concentrations maximum adsorbées s'échelonnent en fonction des concentrations initiales entre  $6 \cdot 10^{-5}$  et  $2 \cdot 10^{-2}$  mol  $\cdot$  kg $^{-1}$  de sol, soit des pourcentages d'adsorption de  $\sim 12 - 25$  %, sans qu'aucune saturation apparente ne soit observée. Des pourcentages d'adsorption bien supérieurs sont obtenus sur des phases pures réactives (99 % sur Fe(OH) $_3$ , 83 % sur de la kaolinite ou encore 70 % sur un sol argileux), toujours avec une cinétique rapide, de l'ordre de la dizaine de minutes (Jones *et al.*, 1998b). Ces réactions d'adsorption du citrate sont rapidement ( $< 5$  minutes) et partiellement réversibles, l'ajout d'un anion compétiteur fort comme le PO $_4^{2-}$  suffisant à désorber plus de 90 % du citrate adsorbé sauf pour Fe(OH) $_3$  où la désorption enregistrée n'est que de 40 %.

Jones *et al.* (2003) résume les cinétiques de sorption/désorption des acides organiques à la surface des solides en considérant trois cas :

1. les vitesses d'adsorption et de désorption sont rapides. La solution est à l'équilibre avec la phase solide ;
2. l'adsorption est rapide mais la désorption est plus lente ;
3. l'adsorption est rapide mais la désorption est très lente voire nulle.

Pour les acides organiques monovalents et certains divalents comme le malate, c'est le cas 1 qui intervient à toutes les concentrations. Pour les trivalents comme le citrate le cas 1 est observé dans les horizons organiques. Pour les horizons minéraux, le cas 1 n'est observé que pour de fortes concentrations en acides organiques (faible sorption) alors que pour des concentrations faibles (sorption forte) c'est le cas 2 qui intervient. Le cas 3 correspond à des espèces comme l'oxalate qui précipite à la surface des solides.

Enfin, concernant le glucose, espèce non chargée, il ne subit aucune adsorption comme cela a été observée expérimentalement par Jones *et al.* (1998b), même si des interactions de van der Waals peuvent exister entre la molécule et la surface des solides (Sposito, 1989). Pourtant la présence de phases très réactives comme Fe(OH) $_3$  peut diminuer sa biodégradation Jones *et al.* (1998b). L'origine physique ou chimique de cette inhibition est encore mal comprise (Jones, 1998), même si d'autres phénomènes (adsorption des bactéries elles-mêmes sur la phase solide limitant leur action) interviennent probablement.

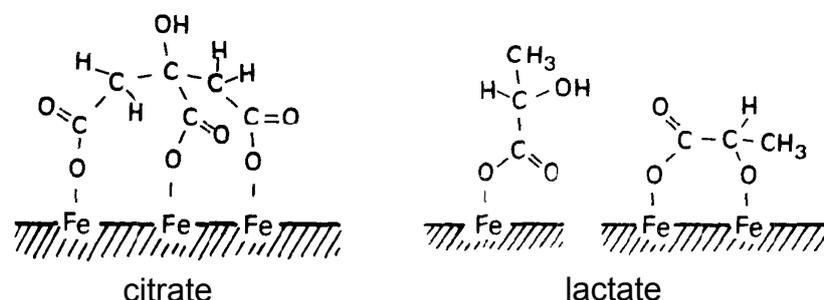


FIG. III.3 – Schéma de coordination du citrate et du lactate sur la surface d'oxydes ou d'hydroxydes de fer. D'après Jolivet (1994).

## Accessibilité des bactéries aux substrats

Dans les sols de surface, la localisation des microorganismes dépend de nombreux paramètres comme leur type, leur taille, la taille et la forme des pores qui définit l'espace poral habitable, ou encore la disponibilité de l'eau, des nutriments ou de l'O<sub>2</sub> (Pallud, 2000). Certains sont sur les surfaces externes des particules solides, d'autres plutôt sur les surfaces internes comme dans les agrégats. De plus, les microorganismes ne sont généralement pas libres de bouger dans la solution mais sont attachées aux phases solides sous forme de biofilms. Lors de la percolation de la solution contenant les substrats carbonés, tous les microorganismes ne voient donc pas la même quantité de substrat. Différentes cinétiques de dégradation se mettent en place ainsi que des gradients de concentrations significatifs le long des chemins d'écoulement (Banaszak *et al.*, 1998b).

## 2 Chimie de la rhizosphère d'un sol calcaire

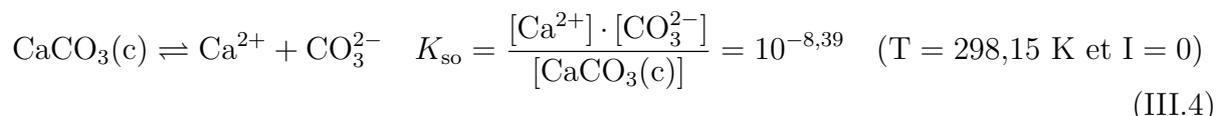
Cette partie aborde de manière synthétique les grandes lignes de la chimie du système carbonate en précisant les équilibres entre les phases aqueuses, gazeuses et solides, principalement l'eau, qui s'équilibre à la fois avec le CO<sub>2</sub> gazeux qui se dissout, et avec le CaCO<sub>3</sub> solide des roches calcaires.

### 2.1 Sol calcaire et calcite

Les sols calcaires couvrent plus de 30 % de la surface émergée de la terre. Ils sont caractérisés par une forte basicité et des pH entre 7,5 et 8,5 en fonction de la quantité de calcite (CaCO<sub>3</sub>) et de dolomite (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) qu'ils contiennent. Dans ces environnements riches en carbonates, les équilibres géochimiques vont être principalement contrôlés par le système CaCO<sub>3</sub>(c) – H<sub>2</sub>O – CO<sub>2</sub>.

#### Produit de solubilité et notion de saturation

L'équilibre de solubilité de la calcite se généralise sous la forme :



$K_{\text{so}}$  est le produit de solubilité régissant cet équilibre où [ ] désigne l'activité des espèces considérées à l'équilibre. Il est admis que  $[\text{CaCO}_3(\text{c})] = 1$  (phase solide pure). Noter que la valeur de  $K_{\text{so}}$  présentée dans l'Eq. III.4 tiré de Denison (2002) est intermédiaire entre les valeurs fréquemment proposée dans la littérature :  $10^{-8,48}$  (Appelo *et al.*, 1996) et  $10^{-8,3}$  (Sigg *et al.*, 2000). Le produit de solubilité de la calcite peut varier selon la structure cristalline et le taux d'impuretés (notamment Mg) du minéral étudié (Lebron *et al.*, 1998) ; la variabilité pouvant atteindre un ordre de grandeur (Schweich *et al.*, 1985).

La comparaison des concentrations en solution avec le produit de solubilité  $K_{\text{so}}$  détermine si le minéral va se dissoudre, précipiter, ou s'il est en équilibre avec la solution.

L'indice de saturation  $\Omega = \frac{\text{IAP}}{K_{\text{so}}}$  est alors utilisé avec  $\text{IAP} = \frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3(\text{c})]}$ , le produit d'activité ionique.

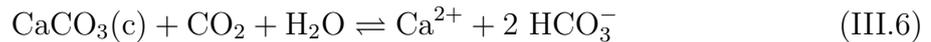
- si  $\Omega < 1$ , la solution est sous-saturée par rapport à la calcite et la calcite va se dissoudre,
- si  $\Omega > 1$ , la solution est sur-saturée par rapport à la calcite et la calcite va précipiter,
- si  $\Omega = 1$ , la solution est en parfait équilibre avec la calcite.

### Dissolution de la calcite et effet tampon

La présence d'acide dans un système contenant de la calcite entraîne sa dissolution. La dissolution de la calcite se visualise de manière plus explicite par la transformation de l'Eq. III.4 en :



ou encore



La dissolution de la calcite est donc conditionnée par les différentes formes de carbonates présentes dans la solution. Elle neutralise l'acidité qui peut provenir dans un milieu naturel de l'eau, d'un acide, de la dissociation du  $\text{CO}_2$  atmosphérique ou encore des protons et du  $\text{CO}_2$  issu de la dégradation de la matière organique par les microorganismes. C'est l'« effet tampon », caractéristique des sols calcaires.

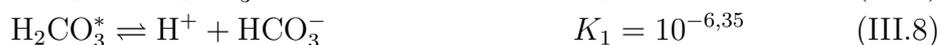
### Cinétiques de dissolution

La dissolution et la vitesse de dissolution sont régies par de nombreux facteurs comme : la température, l'activité de l'ion  $\text{H}^+$ , la pression partielle de  $\text{CO}_2$ , le degré de sous-saturation ou encore la taille des particules, les conditions hydrodynamiques, etc. (Appelo *et al.*, 1996). L'importance relative des paramètres dépend d'autres facteurs, notamment du pH. Ainsi, à  $\text{pH} > 5,5$ , les paramètres contrôlant la dissolution sont principalement  $[\text{H}^+]$ ,  $P_{\text{CO}_2}$  et  $\Omega$ , la dissolution étant d'autant plus rapide que le système est sous-saturée ( $\omega$  faible). Cette cinétique peut être également modifiée (diminuée) par la présence d'impuretés dans la calcite et/ou la présence d'éléments en solution s'adsorbant sur la calcite, ce qui en modifie la morphologie de surface. Notamment, les phosphates, la matière organique ou certains métaux lourds comme le cadmium sont connus pour modifier la réactivité de la calcite vis-à-vis de la dissolution (Appelo *et al.*, 1996 ; Lebron *et al.*, 1998 ; Martin-Garin *et al.*, 2003). Ces processus d'inhibition de la dissolution sont d'autant plus efficaces que le système est proche de l'équilibre (Dreybrodt *et al.*, 1997).

## 2.2 Équilibres des carbonates

### Équations fondamentales

Les réactions d'équilibre fondamentales du système carbonate et leur constante d'équilibre à T=298,15 K et force ionique nulle sont données dans les Eq. III.7–III.9.



La dissolution du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau entraîne la formation d'acide carbonique « vrai »  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Il est très difficile expérimentalement de faire la distinction entre les deux, c'est pourquoi l'acide carbonique est communément défini comme la somme analytique de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CO}_2(\text{aq})$  notée  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  (Appelo *et al.*, 1996 ; Sigg *et al.*, 2000). Cet acide étant très volatil, il importe donc de distinguer entre les systèmes fermés et les systèmes ouverts.

### Système ouvert – système fermé

Les systèmes fermés sont définis comme des systèmes ne permettant aucun échange de matière avec l'environnement (par ex.  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  est considéré comme non volatil). A l'opposé, les systèmes ouverts sont définis comme des systèmes permettant un échange de matière avec l'environnement (par ex. l'eau en contact et en équilibre avec la phase gazeuse) (Sigg *et al.*, 2000). En système fermé, la concentration totale en carbonate s'exprime comme  $[\text{H}_2\text{CO}_3^*] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$ . En système ouvert, la concentration en carbonate totale varie avec la quantité de  $\text{CO}_2(\text{g})$  atmosphérique qui se dissout dans la solution. Ainsi les concentrations de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  varient avec la  $P_{\text{CO}_2}$  ambiante à laquelle le système est exposé.

TAB. III.1 – Spéciation des carbonates d'une solution de sol en contact avec du  $\text{CO}_2$  et de la calcite, en système ouvert et fermé. Valeurs en  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et atm.

$P_{\text{CO}_2(\text{initiale})}$	système ouvert			système fermé		
	$10^{-1,5}$	$10^{-2,5}$	$10^{-3,5}$	$10^{-1,5}$	$10^{-2,5}$	$10^{-3,5}$
pH	7,0	7,7	8,3	7,8	9,4	9,9
$\text{Ca}^{2+}$	$10^{-2,6}$	$10^{-3,0}$	$10^{-3,3}$	$10^{-3,0}$	$10^{-3,8}$	$10^{-3,9}$
$\text{HCO}_3^-$	$10^{-2,3}$	$10^{-2,6}$	$10^{-3,0}$	$10^{-2,7}$	$10^{-3,6}$	$10^{-4,1}$
$\text{CO}_3^{2-}$	$10^{-5,6}$	$10^{-5,2}$	$10^{-5,0}$	$10^{-5,2}$	$10^{-4,5}$	$10^{-4,4}$
$\text{H}^+$	$10^{-7,0}$	$10^{-7,7}$	$10^{-8,3}$	$10^{-7,8}$	$10^{-9,4}$	$10^{-9,9}$
$\text{H}_2\text{CO}_3^*$	$10^{-3,0}$	$10^{-4,0}$	$10^{-5,0}$	$10^{-4,2}$	$10^{-6,7}$	$10^{-7,7}$
$\text{OH}^-$	$10^{-7,0}$	$10^{-6,3}$	$10^{-5,7}$	$10^{-6,2}$	$10^{-4,6}$	$10^{-4,1}$
$P_{\text{CO}_2(\text{finale})}$	$10^{-1,5}$	$10^{-2,5}$	$10^{-3,5}$	$10^{-2,7}$	$10^{-5,2}$	$10^{-6,2}$

Les valeurs d'équilibres des systèmes ouverts et fermés sont reportés dans le Tab. III.1, pour une  $P_{\text{CO}_2}$  égale à une, dix et cent fois la  $P_{\text{CO}_2(\text{atm})}$ . Dans les systèmes ouverts, une augmentation de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  induit une dissolution accrue de la calcite et une augmentation de l'acidité. En système fermé, le  $\text{CO}_2$  utilisé pour dissoudre la calcite n'est pas remplacé et la pression partielle de  $\text{CO}_2$  chute. Cependant, dans les milieux réels, les autres composants de la phase solide (argiles, oxydes, matière organique) jouent un rôle de tampon contre de trop fortes augmentations de pH. Ainsi le pH des milieux carbonatés est généralement inférieur aux valeurs du Tab. III.1, compris entre 7,5 et 8,5.

### Variables caractéristiques

La détermination du système  $\text{CaCO}_3(\text{c}) - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$  nécessite la connaissance de :

- son degré d'ouverture au  $\text{CO}_2$  atmosphérique,
- la quantité de  $[\text{Ca}^{2+}]$  dissoute,
- le pH de la solution,
- l'alcalinité de la solution, définie comme  $\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]$ , et qui traduit la capacité à neutraliser les acides (Sigg *et al.*, 2000).

### 2.3 Acidification par ajout de $\text{CO}_2$ ou de $\text{H}^+$

L'acidification d'un milieu calcaire peut donc résulter soit d'une augmentation du nombre de protons  $\text{H}^+$ , soit d'une augmentation de la  $P_{\text{CO}_2}$ , soit des deux combinés. A pH final égal, les spéciations des espèces du système calco-carbonique sont entièrement différente en fonction des voies d'obtention, comme le montre la Fig. III.4. L'interprétation des variations de pH dans un sol calcaire est donc loin d'être triviale, avec d'une part un effet tampon du sol sur le pH important et d'autre part une pluralité des chemins réactionnels. Une quantification précise des flux de  $\text{H}^+$  et de  $\text{CO}_2$  s'avère donc nécessaire pour une bonne compréhension du système, ce qui reste difficile dans un milieu complexe comme la rhizosphère d'un sol calcaire (Kuzuyakov, 2002 ; Hinsinger *et al.*, 2003).

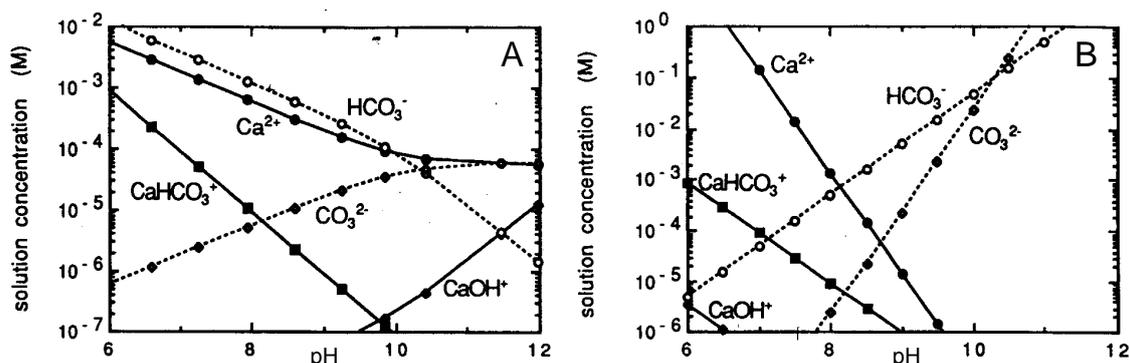


FIG. III.4 – Spéciation de surface et en solution calculées dans le système  $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ . (A) Le pH est ajusté en modifiant la pression partielle de  $\text{CO}_2$ . (B) La  $P_{\text{CO}_2}$  reste constante égale à  $3,3 \cdot 10^{-4}$  atm, et le pH est contrôlé par des additions d'acide et de base forts. Les calculs considèrent l'équilibre entre la solution et la calcite. Figure extraite de Van Cappellen *et al.* (1993).

### 3 Spéciation en solution de l'américium

L'état actuel des connaissances sur l'américium est le suivant (Silva *et al.*, 1995 ; Kim *et al.*, 2000 ; Hummel *et al.*, 2002) : les complexes inorganiques simples et leur constantes sont connus, sauf pour les phosphates où l'existence même de certains complexes divisent les auteurs. L'Am(III) est précipité par les ions hydroxydes, fluorures, phosphates et oxalate en solution aqueuse. Les constantes de formation de ces phases solides sont elles aussi bien connues sauf pour les phosphates. En revanche, les données sont incomplètes concernant la formation de colloïdes et la formation de complexes avec la matière organique naturelle et les composés organiques simples.

#### 3.1 Complexation avec des ligands inorganiques

L'américium forme de nombreux complexes avec la plupart des ligands inorganiques, notamment les ions chlorures, bromures, fluorures, sulfates, carbonates et hydroxydes, les deux derniers étant les plus fréquents (Katz *et al.*, 1986). Les différents groupes sont détaillés ci-dessous. Les constantes thermodynamiques relatives aux complexes d'espèces inorganiques avec l'américium sont reportées avec leurs réactions correspondantes dans le Tab. D.2 de l'annexe D.

##### Hydroxydes et oxydes

Les complexes avec les hydroxydes sont de la forme  $\text{Am}(\text{OH})_n^{3-n}$  avec  $n = 1, 2, 3$ . Les constantes d'équilibres de  $\text{AmOH}^{2+}$  et de  $\text{Am}(\text{OH})_2^+$  de la base NEA (Silva *et al.*, 1995) ont été revues dans la base NAGRA/PSI au vu de publications récentes (Hummel *et al.*, 2002). Le nouveau jeu de constantes d'hydrolyse s'accorde bien avec les constantes d'hydrolyse de l'euprotium évaluées indépendamment (Hummel *et al.*, 2002). Les oxydes et hydroxydes solides considérés sont  $\text{Am}_2\text{O}_3(\text{cr})$ ,  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$  et  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{am})$ . La distinction entre les phases amorphes et cristallines de  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  prête cependant à controverse. Vitorge (1999) propose de choisir la constante de formation de  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{aq})$  de telle sorte que le minimum de solubilité de  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{s})$  soit  $10^{-11,1}$  M, son produit de solubilité étant pris dans la fourchette basse de ceux publiés (Silva *et al.*, 1995 ; Hummel *et al.*, 2002). En effet la réaction de précipitation est lente, l'équilibre correspondant à la solubilité minimale et non à la moyenne des valeurs publiées ou à deux phases, l'une bien cristallisée, l'autre amorphe : il semble que cette dernière évolue constamment jusqu'à atteindre le minimum de solubilité (Vitorge, 1999).

##### Carbonates

L'américium se complexe également avec les carbonates sous la forme  $\text{Am}(\text{CO}_3)_n^{3-2n}$  avec  $n = 1, 2, 3$ . Seule la formation des complexes  $\text{AmCO}_3^+$ ,  $\text{Am}(\text{CO}_3)^{2-}$  et  $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$  est établie, la formation de bicarbonate d'Am(III) ou de complexes hydroxo-carbonates n'ayant pas été mise en évidence. (Silva *et al.*, 1995). Deux carbonates d'américium solides existent :  $\text{Am}(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{c})$  et  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{c})$ . Cependant leur constante d'équilibre est entaché d'une forte incertitude résultant d'une incertitude importante sur la

pression partielle de  $\text{CO}_2$  lors des expériences. Les frontières de phases entre les solides  $\text{Am}(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{c})$ ,  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{c})$  et  $\text{Am}(\text{OH})_3(\text{cr})$  sont donc floues (Hummel *et al.*, 2002).

### Autres espèces

Les complexes avec les chlorures sont de la forme  $\text{AmCl}_n^{3-n}$ . Ces complexes sont si faibles que de relativement grandes concentrations de ligand sont nécessaires pour obtenir une variation mesurable des propriétés intensives suivies dans les expériences. L'existence des espèces  $\text{AmCl}_2^{2+}$  et  $\text{AmCl}_2^+$  est bien établie (Silva *et al.*, 1995) mais aucune valeur n'est sélectionnée, les résultats connus ne pouvant être pris pour définitifs. L'américium se complexe aussi fortement avec les ions fluorures sous la forme  $\text{AmF}_n^{3-n}$  avec  $n = 1, 2$ .  $\text{Am}(\text{III})$  semble se complexer à  $\text{pH} \leq 3.6$  avec les ions sulfates sous la forme  $\text{Am}(\text{SO}_4)_n^{3-2n}$ . Enfin  $\text{Am}(\text{III})$  forment des complexes faibles avec les nitrates  $\text{AmNO}_3^{2+}$ . Concernant les phosphates, de nombreuses incertitudes subsistent, à la fois sur l'existence de certains complexes en solution ou de certaines phases solides que sur leurs constantes de formation (Silva *et al.*, 1995 ; Hummel *et al.*, 2002). Seul le complexe  $\text{AmH}_2\text{PO}_4^{2+}$  est généralement retenu mais la prise en compte d'un seul complexe phosphaté dans les calculs entraîne des résultats totalement erronés dans des systèmes environnementaux contenant des phosphates pour des  $\text{pH} > 3$  (Hummel *et al.*, 2002). En l'absence de phosphates, ce problème reste sans conséquence et il est donc possible conservée la constante dans la base à titre indicatif.

## 3.2 Complexation avec des ligands organiques

L'américium, comme de nombreux métaux lourds, est fortement complexé par les molécules organiques, aussi bien les acides humiques et fulviques que les composés à faible poids moléculaire que les acides organiques comme le citrate. Compte-tenu de la variabilité naturelle des molécules organiques à poids moléculaire élevé et du fait qu'elles ne sont pas spécifiquement étudiées dans ce travail, aucune donnée thermodynamique n'est fournie. Seules les constantes thermodynamiques relatives aux complexes du citrate avec l'américium sont reportées avec leurs réactions correspondantes dans le Tab. D.2 de l'annexe D.

### Acides humiques et fulviques

La matière organique et en particulier les substances humiques, en tant que poly-électrolytes, sont particulièrement efficaces dans l'élaboration de complexes de surface très stables dans le sol avec les actinides, précisément l'américium (Choppin, 1988 ; Labonne-Wall *et al.*, 1997). Dans la solution du sol et pour des  $\text{pH}$  de 5 à 8, l'américium se lit donc fortement et de manière spécifique à la matière organique, même présente en faibles concentrations. Ceci explique que les plus fortes concentrations en américium se trouvent dans les horizons où la matière organique est bien humifiée (Bunzl *et al.*, 1987). L'américium semble s'associer préférentiellement aux fractions de haut et moyen poids moléculaires de la matière organique dissoute (Nisbet *et al.*, 1993 ; Bunzl *et al.*, 1987), comportant des fractions supérieures à 10 kDa (polymères et pseudo-colloïdes de substances humiques) et une fraction de 3 à 10 kDa (colloïdes humiques) (Nisbet *et al.*,

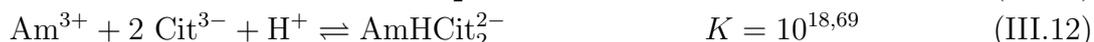
1993). Les réactions de complexation de l'américium avec les acides humiques concernent les espèces cationiques de l'Am, soit  $\text{Am}^{3+}$ ,  $\text{AmOH}^{2+}$ ,  $\text{Am}(\text{OH}_2)^{2+}$  et  $\text{AmCO}_3^+$ . Les complexes sont d'autant moins stables que le pH est faible et que la force ionique est élevée, ce qui est dû à une protonisation du ligand (Torres *et al.*, 1984 ; Kim *et al.*, 1997). Des variations en fonction de la nature propre des acides humiques sont néanmoins observées (Kim *et al.*, 1997). L'américium se fixe également aux fractions de poids moléculaire inférieur comme les acides fulviques mais avec une affinité globalement moindre (Kim *et al.*, 1991a ; Czerwinski *et al.*, 1996). En présence d'acides humiques et fulviques, l'américium est ainsi majoritairement associé aux acides humiques (Livens *et al.*, 1991).

### Composés organiques à faible poids moléculaire

L'américium se complexe également avec de nombreux composés organiques à faible poids moléculaire, qu'ils soient naturels (citrate, oxalate, malate, etc.) ou artificiels (EDTA, DTPA, NTA, etc.). Ces derniers, spécialement développés pour la décontamination (industrielle ou médicale), sont des complexants très puissants de l'américium, et les complexes formés ont des constantes de stabilité supérieures de plus de 10 ordres de grandeurs à celles des complexes formés avec les molécules trouvées dans le milieu naturel (Carlsen, 1989). Ces molécules naturelles, principalement des acides organiques, restent néanmoins de très bons complexants de l'américium, qui vont généralement le complexer quasi entièrement lorsqu'ils sont présents dans la solution du sol.

Une revue des données sur les espèces Am(III)-citrate a été effectuée à partir des données IUPAC (IUPAC, 2001). Ce travail fait partie intégrante de la revue critique des bases de données thermodynamiques effectuée au cours de cette étude et présentée dans le chapitre IX. Pour plus de clarté, les données Am-citrate revues sont intégrées dans le paragraphe présent.

Trois expériences sur les quatre disponibles ont été considérées<sup>(1)</sup>, la quatrième n'ayant pas été retenue à cause de l'incohérence des constantes avec celles des complexes entre le citrate et les analogues de l'américium (europium, lanthane). Les constantes, obtenues dans des conditions avec une force ionique de 0,1 M, ont été recalculées à force ionique nulle selon le modèle de correction d'activité Davies tronqué (Van der Lee, 1998 ; Denison, 2002). Ces données concernent trois complexes,  $\text{AmCit}(\text{aq})$ ,  $\text{AmCit}_2^{3-}$  et  $\text{AmHCit}_2^{2-}$ . Aucune étude récente ne permet cependant de conforter ces données déjà anciennes, si ce n'est celle de Labonne-Wall (2002) qui fournit des valeurs de la constante de stabilité du complexe  $\text{AmCit}(\text{aq})$  mais pour des forces ioniques élevées, de 0,3 à 5 M.




---

1. Liste des références : 1. Hubert S. et al (1974). *J Inorg Nuc Chem* **36** :2361. - 2. Guillaumont R. and Bourderie L. (1971). *Bull Soc Chim Fr* 2806. - Stepanov A. (1971). *Zh Neorg Khim* **16**(11) :2981. et 4. Ohyoshi E. and Ohyoshi A. (1971). *J Inorg Nucl Chem* **33** :4265.

## 4 Interactions de l'américium à l'interface phase solide - phase aqueuse

L'américium, comme de nombreux métaux, peut réagir avec les différentes phases solides du milieu géo-pédologique. Les surfaces minérales dynamiques comme celles trouvées sur les oxydes et les carbonates sont un puits potentiel pour l'américium, à travers la formation de coordinations stables à long-terme (Zhang *et al.*, 2002).

Il est important de bien faire la distinction entre les mécanismes des interactions à l'interface solide/liquide et les modèles utilisés pour les représenter.

### 4.1 Les mécanismes d'interaction à l'interface solide/liquide

La partition des métaux entre phase liquide et phase solide dépend essentiellement de la composition chimique de ces deux phases, mais également des flux de solutés. Les grands mécanismes d'interactions à l'interface phase solide - phase aqueuse, regroupés sous le terme générique de « sorption » (Sposito, 1989 ; Koretsky, 2000), sont :

- l'adsorption (immobilisation d'un ion ou d'une molécule à l'interface) ;
- l'absorption (diffusion dans un solide) ;
- la précipitation et/ou la coprécipitation.

Pour une description complète des phénomènes, le lecteur pourra se référer aux références suivantes : Schweich *et al.* (1981) ; Sposito (1989) ; Davis *et al.* (1990) ; Appelo *et al.* (1996) ; Stumm *et al.* (1996) ; Charlet *et al.* (1999) ; Koretsky (2000).

#### L'adsorption

L'adsorption est définie comme « l'accumulation de matière à l'interface solide-liquide selon un arrangement en deux dimensions » (Sposito, 1989). Elle résulte d'interactions entre les solutés et les surfaces des minéraux, qui présentent des groupements fonctionnels (par ex. site hydroxylé  $\equiv \text{SOH}$ ) et des charges de surface qui contrôlent la stoechiométrie des réactions et déterminent les propriétés électriques de l'interface (Davis *et al.*, 1990). Pour la calcite, la dissociation des molécules d'eau adsorbées conduit à l'apparition de deux sites d'hydratation :  $\equiv \text{CaOH}$  et  $\equiv \text{CO}_3\text{H}$  (Stipp, 1991). Chacun de ces sites peut réagir avec  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{CO}_2(\text{g})$ , de sorte que la spéciation de la surface de la calcite dépend du pH et de la pression partielle de  $\text{CO}_2$  ainsi que de la force ionique du milieu (Van Cappellen *et al.*, 1993).

Les principaux mécanismes responsables de l'adsorption, représentés Fig. III.5, sont (Sposito, 1989 ; Davis *et al.*, 1990 ; Charlet *et al.*, 1999) :

- la complexation surfacique de sphère interne : création de liaisons covalentes ou ioniques au niveau de sites de surface spécifiques, avec perte de la sphère d'hydratation. Complexes stables ;
- la complexation surfacique de sphère externe : création de liaisons de type électrostatique, avec conservation de la sphère d'hydratation. Complexes moins stables ;
- l'accumulation dans la couche diffuse : attraction électrostatique de molécules (généralement cations) à la surface du solide (présentant généralement un déficit structural de charges positives).

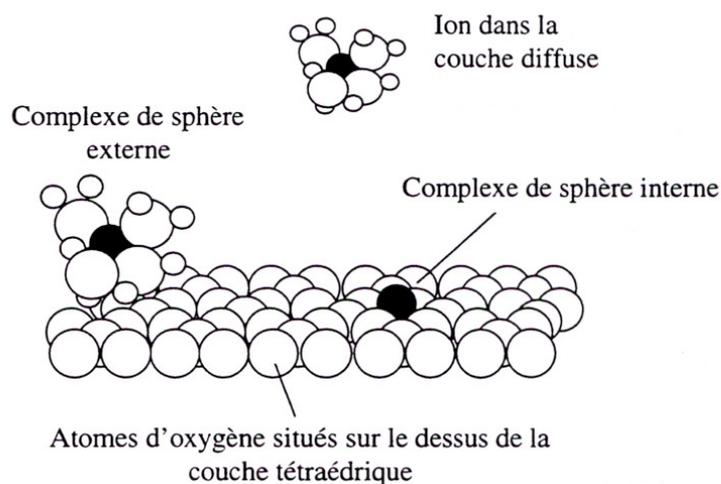


FIG. III.5 – Les différents mécanismes d'adsorption d'un cation à la surface d'un minéral. D'après Sposito (1989).

L'ensemble de ces mécanismes dépend de plusieurs paramètres dont : la structure de la surface des minéraux qui peut présenter des sites différents dont la réactivité peut être spécifique à certains ions, des conditions locales de la surface (nature et compensation des charges structurales et des groupements fonctionnels), et les propriétés du cation polluant (rayon ionique, spéciation, etc.) qui vont déterminer son affinité pour la surface. Le pH et la force ionique sont de ce fait des paramètres majeurs qui vont réguler la valeur et la densité des charges surfaciques, déterminer l'activité des protons qui peuvent entrer en compétition avec les cations pour accéder aux sites de surface et conditionner la spéciation des métaux en solution.

Concernant l'américium, la complexation de surface a été identifiée comme le processus de sorption principal entre l' $^{241}\text{Am}$  et les oxydes de fer et d'aluminium ou la silice, présentant une cinétique rapide (Moulin *et al.*, 1992 ; Lu *et al.*, 1998 ; Kitamura *et al.*, 1999 ; Zhang *et al.*, 2002).

### L'absorption

L'absorption est un mécanisme où le polluant diffuse à l'intérieur de la matrice solide ; il présente donc une cinétique beaucoup plus lente que celle de l'adsorption (Appelo *et al.*, 1996).

Peu de données existent concernant l'absorption d'américium par des solides : Yamaguchi *et al.* (1998) n'observent aucune diffusion d' $^{241}\text{Am}$  dans un granit pour une solution de carbonates d'américium à  $5 \cdot 10^{-12}\text{M}$  à  $\text{pH}=9,3$  sur une durée de 366 jours.

### La coprécipitation

La coprécipitation est un cas particulier de la précipitation et en ce sens implique la formation de nouveaux solides. Elle intervient en général quand des solutés sont « capturés » et intégrés dans la structure d'un solide qui précipite. Elle peut correspondre plus

précisément à (Curti, 1997) :

- l'incorporation d'ions étrangers dans les sites du réseau cristallin normalement occupés par un ion majeur du solide (par ex. le calcium de la calcite). C'est le remplacement isomorphique ;
- l'incorporation d'ions étrangers, d'atomes ou de molécules en dehors du réseau cristallin (par ex. dans des dislocations). C'est l'incorporation dans des défauts cristallins.

Ce processus est d'un intérêt particulier dans le contexte de la migration de polluants comme les métaux lourds car l'incorporation du contaminant à l'intérieur du minéral peut entraîner son immobilisation. Seules des conditions forçant la dissolution du minéral permettront de le remobiliser. La calcite, de par sa nature réactive, est un minéral pour lequel la coprécipitation constitue un processus de surface majeur. Plusieurs études récentes ont confirmé, à l'aide de techniques spectroscopiques (TRLFS), la coprécipitation d'Eu(III) avec la calcite (Piriou *et al.*, 1997 ; Stipp *et al.*, 2003 ; Lakshtanov *et al.*, 2004). Par analogie avec l'euporium, il est probable que l'Am(III) sorbé à la surface de la calcite puisse se substituer au Ca et entrer dans la structure cristalline de la calcite. La compréhension et la quantification de ces mécanismes permet de définir un coefficient de partition qui relie la fraction molaire intégrée dans la structure de la calcite et la concentration en solution (Curti, 1999). Ce type de paramètre permet de quantifier la séquestration de l'Am(III) dans la calcite et peut être utilisé dans des modèles mécanistes. Une bonne connaissance préalable des phénomènes de surface reste néanmoins nécessaire.

## 4.2 Les modèles d'interaction à l'interface solide/liquide

Les processus de sorption sont modélisés par des équations dérivées de lois d'action de masse. Deux types de modèles existent : (1) les modèles empiriques et (2) les modèles mécanistiques. Les modèles empiriques utilisent uniquement la concentration de l'espèce chimique s'adsorbant, en négligeant l'effet des autres solutés. Une relation linéaire ou non linéaire entre les concentrations en solution ou sorbées (appelée isotherme) donne la distribution de l'espèce chimique entre le solide et la solution. A l'opposé, les modèles mécanistiques à base d'équations d'échange d'ions prennent explicitement en compte l'ensemble des ions présents en compétition pour les sites d'échange (Appelo *et al.*, 1996).

### Le modèle empirique du $K_d$

A l'heure actuelle, les modèles opérationnels d'évaluation des risques utilisent un unique paramètre pour représenter l'ensemble des processus de fixation (sorption) et de relargage (désorption) du contaminant par la matrice solide : le coefficient de partition  $K_d$  [ $L^3 \cdot M^{-1}$ ]. Ce paramètre décrit la relation de proportionnalité entre la concentration sur le solide  $C_s$  [ $M \cdot M^{-1}$ ] et la concentration en solution  $C_l$  [ $M \cdot L^{-3}$ ] selon l'équation suivante (EPA, 1999) :

$$C_s = K_d \times C_l \quad (M \cdot M^{-1}) \quad (\text{III.13})$$

Ce paramètre se substitue aux approches mécanistiques plus rigoureuses de complexation de surface ou de coprécipitation (Zhang *et al.*, 2002). Ce paramètre, regroupant des processus différents, a ainsi peu de signification physique (Davis *et al.*, 1990), et se révèle

souvent être un paramètre médiocre pour décrire le mouvement de contaminants (Reardon, 1981 ; Zhu, 2003). Néanmoins ce paramètre est numériquement pratique à utiliser dans des codes opérationnels et il existe une abondante littérature à son sujet, sous la forme de données tabulées. Enfin, le  $K_d$  donne une bonne idée de l'affinité entre la phase solide et les éléments considérés, d'autant plus qu'ils sont présents à l'état de trace, bien en dessous des limites de solubilité et du nombre de sites disponibles à la surface des minéraux (Zhang *et al.*, 2002). En effet, les isothermes de sorption peuvent être considérés linéaires aux très faibles concentrations (Stumm *et al.*, 1996 ; EPA, 1999).

**Valeurs de  $K_d$  pour l'américium** De nombreuses valeurs de  $K_d$  pour l'américium sont disponibles dans la littérature. Elles ont été obtenues sur des phases pures, des mélanges

TAB. III.2 – Compilation de valeurs de  $K_d$  de l' $^{241}\text{Am}$  pour des phases pures ou des sols réels.

Phase solide	Gamme de $K_d$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$K_d$ probable ( $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	[Am] (M)	Références
<b>Phases pures</b>				
corindon	$0,5 - 1,5 \cdot 10^4$		$3 \cdot 10^{-7}$	Degueldre <i>et al.</i> (2001)
alumine $\alpha$	$10^1 - 10^3$		$10^{-8}$	Moulin <i>et al.</i> (1992)
silice	$5 \cdot 10^0 - 10^3$		$10^{-8}$	Moulin <i>et al.</i> (1992)
zéolite, tuff	$10^2 - 10^3$		n.r.	Zhang <i>et al.</i> (2002)
goethite	$10^3 - 5 \cdot 10^3$		n.r.	Zhang <i>et al.</i> (2002)
smectite+goethite	$2 \cdot 10^3 - 10^4$		$5 \cdot 10^{-9}$	Jacquier <i>et al.</i> (2001)
smectite+calcite	$2 \cdot 10^2 - 10^3$		$5 \cdot 10^{-9}$	Jacquier <i>et al.</i> (2001)
phyllosilicates	$10^4 - 5 \cdot 10^5$		$\sim \cdot 10^{-9}$	Degueldre <i>et al.</i> (2001)
calcite	$> 5 \cdot 10^3$		$< 10^{-8}$	Carbol <i>et al.</i> (1997)
<b>Colloïdes et sédiments</b>				
colloïdes marneux	$1 - 3 \cdot 10^6$		$0,3 - 3 \cdot 10^{-11}$	Degueldre <i>et al.</i> (2001)
colloïdes de benthonite	$10^6$		n.r.	Mori <i>et al.</i> (2003)
sédiments (1)	$3,8 \cdot 10^3$		$3 \cdot 10^{-9}$	Topcuoglu <i>et al.</i> (2002)
sédiments (2)	$10^6$		n.r.	Carroll <i>et al.</i> (1999)
<b>Sols réels</b>				
sol sableux	$1,1 \cdot 10^1 - 2,6 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^2$	n.r.	IAEA (1994)
sol limoneux	$6,0 \cdot 10^2 - 1,6 \cdot 10^5$	$9,9 \cdot 10^2$	n.r.	IAEA (1994)
sol argileux	$4,5 \cdot 10^1 - 1,5 \cdot 10^6$	$8,1 \cdot 10^3$	n.r.	IAEA (1994)
sol organique	$3,6 \cdot 10^3 - 3,3 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^5$	n.r.	IAEA (1994)
sols variés	$1,6 \cdot 10^0 - 4,7 \cdot 10^4$		n.r.	Winberg <i>et al.</i> (1995)
podzol	$8,0 \cdot 10^2 - 1,2 \cdot 10^3$		$0,5 - 6 \cdot 10^{-13}$	Bunzl <i>et al.</i> (1998)
sol tourbeux	$2,7 - 4,5 \cdot 10^3$		$0,1 - 1 \cdot 10^{-12}$	Bunzl <i>et al.</i> (1998)

n.r. non référencé

de phases pures ou encore sur des sols réels. Une compilation rapide est présentée dans le Tab. III.2.

Les valeurs importantes de  $K_d$ , généralement supérieures à  $1000 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  confirment la forte affinité de l'américium pour les différentes phases solides. Il est cependant possible de distinguer deux types de phases en fonction de ce degré d'affinité : (1) affinité moyenne de l'Am : silice, alumine ; (2) affinité forte à très forte : calcite, oxydes de fer, argiles + colloïdes minéraux ou organiques. Cette gamme d'affinité se reflète sur les sols réels, en fonction de leur composition. Ainsi les sols argileux et organiques présentent les plus fortes valeurs, comparables à celles obtenues sur des sédiments.

### Les autres modèles empiriques

D'autres lois d'équilibre qu'un isotherme linéaire de type  $K_d$  peuvent être formulées. Les plus couramment employées sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

Sans rentrer dans les détails, la loi de Langmuir traduit une adsorption réversible de stœchiométrie 1 : 1 entre la molécule adsorbée et les sites d'adsorption, présents en quantité finie à la surface du solide. Elle se formule de la manière suivante :

$$C_s = \Gamma_{tot} \times \frac{K_L \cdot C_l}{1 + K_L \cdot C_l} \quad (\text{M} \cdot \text{M}^{-1}) \quad (\text{III.14})$$

avec  $C_s$  [ $\text{M} \cdot \text{M}^{-1}$ ] la concentration sur le solide,  $C_l$  [ $\text{M} \cdot \text{L}^{-3}$ ] la concentration en solution,  $K_L$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{M}^{-1}$ ] la constante d'équilibre et  $\Gamma_{tot}$  [ $\text{M} \cdot \text{M}^{-1}$ ] le nombre de sites sur le solide.

La loi de Freundlich, dont l'expression mathématique est de forme puissance, se formule de la manière suivante :

$$C_s = K_F \times C_l^n \quad 0 < n < 1 \quad (\text{M} \cdot \text{M}^{-1}) \quad (\text{III.15})$$

avec  $C_s$  [ $\text{M} \cdot \text{M}^{-1}$ ] la concentration sur le solide,  $C_l$  [ $\text{M} \cdot \text{L}^{-3}$ ] la concentration en solution,  $K_F$  [ $\text{L}^{3n} \cdot \text{M}^{-n}$ ] la constante d'équilibre. Elle est souvent interprétée comme la somme de plusieurs isothermes de Langmuir, traduisant la présence de plusieurs types de sites d'affinités différentes.

Pour plus d'informations sur ces isothermes, le lecteur pourra se référer aux références suivantes : Schweich *et al.* (1981) ; Sposito (1989) ; Koretsky (2000) ; Sigg *et al.* (2000) ; Hinz (2001).

### Le modèle mécanistique de l'échange d'ions

L'échange d'ions entre la solution et le solide est représenté par une relation stœchiométrique, dont l'équilibre est caractérisé par un coefficient, le coefficient de sélectivité apparent (Sposito, 1989 ; Appelo *et al.*, 1996). Il a la même structure qu'une loi d'action de masse mais ce n'est pas une constante thermodynamique car il varie avec les conditions expérimentales et dépend de la nature de l'échangeur. Par exemple, l'échange entre les deux cations monovalents  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  à la surface d'une smectite notée X  $\equiv$  peut s'écrire :



Le coefficient de sélectivité  $K_{\text{Na/K}}$  est défini par :

$$K_{\text{Na/K}} = \frac{[\text{K}^+][\text{X} \equiv \text{Na}]}{[\text{Na}^+][\text{X} \equiv \text{K}]} \quad (\text{III.17})$$

avec les crochets désignant les activités des composés. Plusieurs conventions de calculs existent pour définir l'activité des ions échangeables qui amènent à des différences dans les formulations et les résultats.

Pour plus d'informations sur l'échange d'ions, le lecteur pourra se référer aux références suivantes : Schweich *et al.* (1981) ; Sposito (1989) ; Appelo *et al.* (1996) ; Koretsky (2000) ; Vulava *et al.* (2000).

## 5 Interactions Am–microorganismes

Les différents processus impliquant des éléments métalliques et des microorganismes ont été décrits au § II.3. Si les études sur les interactions spécifiques entre l'américium et les microorganismes sont peu nombreuses dans la littérature (Francis *et al.*, 1998b ; Keith-Roach *et al.*, 2002), il est cependant possible d'estimer quelles sont les interactions prépondérantes. Le tableau III.3 résume l'action des microorganismes intervenant dans la mobilité de l'américium dans la rhizosphère.

### 5.1 Interactions directes

L'américium ne changeant pas d'état d'oxydation dans les conditions du milieu naturel, aucun processus microbien d'oxydation ou de réduction de l'Am n'intervient et les interactions directes des microorganismes avec l'américium se résument probablement à des processus de type biosorption et bioaccumulation.

La biosorption microbienne de métaux est définie comme un processus passif de fixation par des cellules mortes mais aussi des cellules vivantes. Les processus physico-chimiques intervenant sont l'échange d'ions, l'adsorption, la complexation et la précipitation sur support. Les parois des cellules microbiennes sont composées de polysaccharides, glycoprotéines et lipo-polysaccharides qui agissent comme polyanions naturels. Les groupes fonctionnels présents dans les parois  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{PO}_4$  sont des sites de fixation potentiels pour les ions métalliques (Berthelin, 1998 ; Ginisty, 1999 ; Lead *et al.*, 1999 ; Ledin, 2000) et les radioéléments chargés positivement comme par exemple  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  mais surtout  $\text{Am}^{3+}$  (Ginisty, 1999 ; Francis *et al.*, 1998b ; Texier *et al.*, 2000). De plus, la petite taille des bactéries qui leur confère un rapport surface/volume important ainsi que leur abondance offrent aux bactéries un potentiel de fixation remarquable (Keith-Roach *et al.*, 2002). La capacité de fixation est du même ordre que d'autres particules solides, notamment les argiles, mais avec une réponse différente par rapport à ces particules (sorption même à pH acide) (Ledin *et al.*, 1999). Comme toute adsorption, elle est contrôlée par le pH et la force ionique de la solution qui changent les activités de éléments, la charge de surface ou encore les interactions électrostatiques (Ledin, 2000). Elle est également réversible, au moins partiellement (Francis *et al.*, 1998b). La biomasse non vivante peut parfois posséder une capacité de fixation plus importante que la biomasse

vivante, les protons générés par la respiration membranaire des cellules vivantes n’entrant plus en compétition avec les métaux pour les sites de fixation (Keith-Roach *et al.*, 2002). La présence de phosphates peut également entraîner pour certaines bactéries comme *Citrobacter* sp. la bio-cristallisation de complexe Am-phosphate à la surface des cellules, même en présence d’un complexant comme le citrate (Yong *et al.*, 1997). L’adsorption peut aussi intervenir sur des produits du métabolisme extérieurs aux cellules comme les exopolymères (He *et al.*, 2000 ; Texier *et al.*, 2000 ; Merroun *et al.*, 2003). Cette production de polysaccharides exocellulaires est généralement un processus actif permettant d’immobiliser les métaux lourds et les radioéléments.

Enfin, l’accumulation à l’intérieur des cellules (bioaccumulation) peut également intervenir. Ce processus actif utilise les systèmes de transport spécifiques et non spécifiques de la membrane plasmique des microorganismes. Il est particulièrement important pour les cations monovalents et divalents car ils sont analogues d’éléments essentiels (K, P, S ou Ca), mais peut également intervenir avec les autres ions (Gadd, 1996 ; Keith-Roach *et al.*, 2002 ; Deneux-Mustin *et al.*, 2003).

La biosorption passive de l’américium a déjà été reconnue dans des conditions naturelles. Keith-Roach *et al.* (2000) ont mis en évidence un cycle saisonnier dans les concentrations en solution d’ $^{241}\text{Am}$  d’un sédiment, attribué au cycle saisonnier de vie et de mort des bactéries. L’influence de ces processus sur la remobilisation à l’échelle annuelle doit encore être éclaircie. Ce phénomène pourrait néanmoins avoir un effet significatif à court terme sur la solubilité de l’Am dans l’environnement (Keith-Roach *et al.*, 2000, 2002). Il reste cependant difficile d’estimer l’impact à moyen ou long terme de ces processus de biosorption et bioaccumulation de par leur nature temporaire, d’une durée de l’ordre de la durée de vie des cellules ; les cellules mortes ou endommagées relâchant vers l’extérieur les composés qu’elles avaient accumulés.

## 5.2 Interactions indirectes

En complément de cette action directe de biosorption, la mobilité de l’américium dépend fortement des nombreuses actions indirectes des microorganismes sur le sol et la solution du sol. Les principales sont la modification de la spéciation de la solution par acidification, augmentation de la concentration en ligands inorganiques (carbonates), ou libération de molécules complexantes comme les acides organiques. A cela s’ajoute la

TAB. III.3 – Action des microorganismes sur la mobilité dans la rhizosphère de l’américium (adapté de Deneux-Mustin *et al.* (2003)).

processus	action sur le comportement	effet sur la mobilité
acidification	•••	↗
dissolution des phases minérales	•••	↗
production de composés chelatants	••	↗
biodégradation de la matière organique	••	↗↘?
transport de (bio)colloïdes	••	↗
biosorption	••	↘

dégradation des différentes phases, minérales ou organiques, sur lesquelles l'américium est principalement fixé. La biodégradation de la matière organique du sol, qui concentre l'américium dans les sols (Livens *et al.*, 1991 ; Sokolik *et al.*, 2003), peut entraîner la mise en solution de l'Am et la formation de colloïdes humiques ou fulviques d'Am à fort potentiel de mobilité (McCarthy *et al.*, 1998b,a ; Artinger *et al.*, 1998 ; Chunli *et al.*, 2001 ; Czerwinski *et al.*, 1996 ; Marquardt, 2000). La dissolution des phases minérales comme les carbonates ou les oxydes de fer portant l'américium est également un autre processus majeur susceptible d'augmenter la mobilité de l'Am (Yamamoto *et al.*, 1980 ; Pavlotskaya *et al.*, 1991 ; Lu *et al.*, 1998 ; Keith-Roach *et al.*, 2002).

# **A** Chapitre IV

## Outils d'étude du transport de soluté en milieu poreux saturé ou insaturé

LES notions présentées dans les parties précédentes ont été abordées sans tenir compte d'un facteur essentiel intervenant dans les sols : la dynamique des écoulements ou hydrodynamique. Les processus hydrodynamiques constitués principalement par la diffusion et la migration due aux forces de convection, amènent ainsi à la dispersion des espèces chimiques dans l'espace et dans le temps ou encore au renouvellement des solutions. Ce chapitre développe de manière théorique les notions d'écoulements dans un milieu poreux et les outils opérationnels permettant leur modélisation à partir d'essais de traçages.

### 1 Écoulements en milieu poreux

#### 1.1 Loi de Darcy

En 1856 Darcy, ingénieur français du service des eaux de la ville de Dijon, observe expérimentalement la relation de proportionnalité entre le débit d'écoulement à travers un milieu poreux et la perte de charge qui lui est associée (Darcy, 1856). Il en déduit la relation suivante pour les sols saturés :

$$Q = S \cdot K_s \cdot \frac{\Delta H}{L} \quad [\text{L}^3 \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{IV.1})$$

avec  $Q$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{T}^{-1}$ ] le débit transitant au travers de la colonne de section  $S$  [ $\text{L}^2$ ] et de longueur  $L$  [ $\text{L}$ ],  $\Delta H$  [ $\text{L}$ ] la différence de charge entre les deux extrémités de la colonne et  $K_s$  [ $\text{L} \cdot \text{T}^{-1}$ ] la conductivité hydraulique à saturation.

Par définition la vitesse fictive d'écoulement s'exprime par le rapport du débit total  $Q$  sur la section  $S$ , soit sous la forme d'une densité de flux  $q$  [ $\text{L} \cdot \text{T}^{-1}$ ] ou vitesse de Darcy :

$$q = \frac{Q}{S} = K_s \cdot \frac{\Delta H}{L} \quad [\text{L} \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{IV.2})$$

La généralisation de la loi de Darcy à un milieu poreux non saturé s'écrit sous sa forme vectorielle :

$$\vec{q} = -K(\theta) \cdot \overrightarrow{\text{grad}H(\theta)} \quad [\text{L} \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{IV.3})$$

avec  $K(\theta)$  [ $L \cdot T^{-1}$ ] le tenseur de conductivité hydraulique et  $H(\theta)$  le champ scalaire de charge hydraulique.

Cette relation est valable si les hypothèses suivantes sont vérifiées (De Marsily, 1986 ; Musy *et al.*, 1991 ; Roth, 1996) :

- le milieu poreux est homogène, isotrope et stable,
- la phase liquide est homogène, isotherme et incompressible,
- la phase gazeuse est considérée comme immobile et incompressible,
- l'énergie cinétique est négligeable
- le régime d'écoulement est permanent et laminaire

Ces hypothèses sont généralement vérifiées sans peine dans les expériences en colonnes de laboratoire, pour lesquelles on utilise la formulation suivante, valable pour un écoulement unidirectionnel selon la verticale :

$$q = -K(\theta) \cdot \left( \frac{\partial h(\theta)}{\partial z} - 1 \right) \quad [L \cdot T^{-1}] \quad (IV.4)$$

avec  $z$  [ $L$ ] la profondeur (positive vers le bas) dont l'origine est choisie à la surface.

## 1.2 Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique  $K$  d'un milieu poreux représente son aptitude à laisser circuler l'eau à travers lui. Elle correspond au coefficient de proportionnalité de la loi de Darcy. Son unité est celle d'une vitesse [ $L \cdot T^{-1}$ ]. La conductivité hydraulique est une caractéristique du matériau mais n'est pas une propriété intrinsèque de celui-ci puisqu'elle est dépendante de la nature du fluide, notamment de sa masse volumique  $\rho_w$  [ $M \cdot L^{-3}$ ] et de sa viscosité dynamique  $\mu$  [ $M \cdot L^{-1} \cdot T^{-1}$ ]. Le tableau IV.1 fournit des gammes de valeurs de conductivité hydraulique pour différents matériaux poreux. La conductivité hydraulique

TAB. IV.1 – Plage de valeurs de porosités (totales et efficaces) et de conductivités hydrauliques  $K$  en fonction de la texture du milieu poreux (d'après Banton *et al.* (1997)).

type de milieu poreux	Porosité totale %	Porosité efficace %	$K$ ( $m \cdot s^{-1}$ )
gravier	25 – 35	20 – 30	$10^{-3} - 10^0$
sable grossier	25 – 35	20 – 30	$10^{-4} - 10^{-1}$
sable moyen	30 – 40	25 – 35	$10^{-5} - 10^{-2}$
sable fin	30 – 40	25 – 35	$10^{-7} - 10^{-4}$
sable limoneux	35 – 45	25 – 35	$10^{-8} - 10^{-4}$
limon	35 – 45	15 – 25	$10^{-9} - 10^{-5}$
limon argileux	45 – 55	5 – 10	$10^{-11} - 10^{-8}$
argile	45 – 55	0 – 5	$10^{-12} - 10^{-9}$
tourbe	60 – 80	45 – 70	$10^{-6} - 10^{-4}$

lique  $K$  varie avec la teneur en eau  $\theta$  puisqu'en conditions insaturées de nombreux pores sont remplis d'air et ne participent pas à l'écoulement. A saturation, tous les pores sont

remplis d'eau et participent à l'écoulement : la conductivité est maximale et on parle de conductivité hydraulique à saturation  $K_s$ . La courbe  $K(\theta)$  définit avec la courbe de rétention d'eau  $h(\theta)$  les propriétés hydrauliques du sol insaturé. L'allure de la courbe  $K(\theta)$  est largement déterminée par la structure et la texture du milieu poreux (De Marsily, 1986 ; Musy *et al.*, 1991) mais aucune expression mathématique permettant de la déduire à partir de ces grandeurs n'existe à ce jour. C'est pourquoi, comme pour la courbe d'humidité des sols  $h(\theta)$ , l'expression mathématique de la conductivité hydraulique repose sur l'ajustement de formules empiriques. On peut retenir l'expression proposée par Brooks *et al.* (1964) :

$$K(\theta) = K_s \cdot \left( \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \right)^\beta = (S_e)^\beta \quad [\text{L} \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{IV.5})$$

avec  $K_s$  la conductivité hydraulique à saturation,  $\theta$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ ] la teneur en eau dans le milieu,  $\theta_r$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ ] et  $\theta_s$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ ] les teneurs en eau résiduelle et à saturation et  $S_e$  [-] la saturation efficace.  $\beta$  est un paramètre d'ajustement.

### 1.3 Vitesse de Darcy $q$ – vitesse de pore $v$

La vitesse de Darcy  $q$  de la loi de Darcy est une vitesse fictive, définie macroscopiquement à l'échelle du VER (ou de la colonne), qui considère que l'eau passe par toute la surface, grains de sol compris. Son expression est détaillée dans l'Eq. (IV.2).

En réalité, l'eau circule dans une fraction seulement de l'espace poral, la porosité cinématique, à une vitesse supérieure à la vitesse de Darcy <sup>(1)</sup> : la vitesse de pore  $v$  [ $\text{L} \cdot \text{T}^{-1}$ ]. On définit la vitesse moyenne de pore comme le rapport entre la vitesse de Darcy  $q$  [ $\text{L} \cdot \text{T}^{-1}$ ] et la teneur volumique en eau  $\theta$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ ], dans l'hypothèse où toute l'eau présente dans les pores se déplace :

$$v = \frac{q}{\theta} \quad [\text{L} \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{IV.6})$$

Si seule une partie de l'eau est mobile, la vitesse de pore, notée alors  $v_m$  devient :

$$v_m = \frac{q}{\theta_m} \quad [\text{L} \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{IV.7})$$

avec  $\theta_m$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ ] la teneur en eau mobile ou porosité cinématique (voir § 3.2).

### 1.4 Processus impliqués dans le transport de solutés

Les processus impliqués dans le transport de solutés non réactifs dans un milieu poreux peuvent être classés en deux types : (1) les processus convectifs et (2) les processus dispersifs associant diffusion moléculaire et mélange mécanique (De Marsily, 1986 ; Vaucelin, 1990 ; Musy *et al.*, 1991 ; Banton *et al.*, 1997). Pour les solutés réactifs d'autres types de processus existent, notamment les processus d'adsorption réversible ou irréversible sur la phase solide, de précipitation ou de solubilisation, la dégradation par les micro-organismes, etc. Ils seront traités à part dans des parties spécifiques. La figure IV.1 schématise les processus impliqués dans le transport de solutés.

---

1. pour satisfaire le principe de conservation de la masse, c'est-à-dire pour conserver un débit constant, la vitesse d'écoulement doit être supérieure si le volume est inférieur.

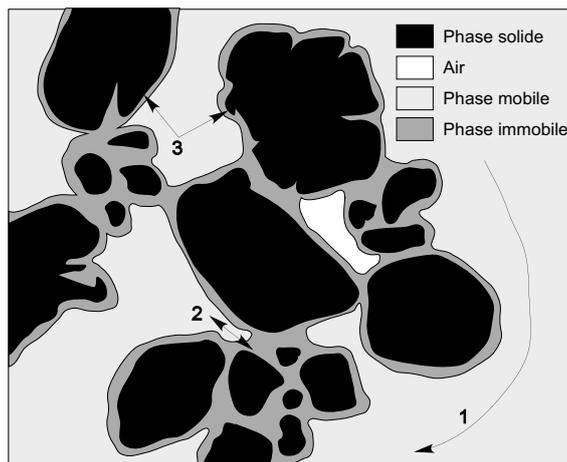


FIG. IV.1 – Schématisation de différents phénomènes intervenant dans le transport de solutés dans les sols. (1) Transport par convection et dispersion hydrodynamique, (2) échange eau mobile–eau immobile et diffusion vers l’eau piégée dans les agrégats ou par les bulles d’air, (3) adsorption réversible ou irréversible, précipitation/solubilisation, dégradation par les micro-organismes, etc. (d’après Pallud (2000)).

### La convection

La convection (ou advection) correspond au transport du soluté associé au déplacement moyen de la masse d’eau. La vitesse de transport pour un soluté non réactif est celle de l’eau, c’est-à-dire la vitesse de pore  $v_m$ .

### La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est la transcription physique de l’aphorisme « la nature a horreur du vide ». Elle consiste à homogénéiser la distribution spatiale d’un soluté, des zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées. Le flux diffusif est proportionnel au gradient de potentiel chimique et s’exprime selon une loi de type Fick. La diffusion est favorisée par le mélange mécanique.

### La dispersion mécanique ou cinématique

Dans un milieu poreux, l’eau emprunte des chemins d’écoulements différents (orientation, tortuosité) au travers de pores de dimensions variables (longueur, largeur) dans lesquels la vitesse réelle varie aussi (section variable, rugosité). De plus au niveau microscopique, le profil de vitesse entre deux parois d’un pore est parabolique. Les particules et molécules se trouvent ainsi déplacées à des vitesses et dans des directions différentes, induisant leur dispersion dans le milieu (voir Fig. IV.2). Le front de soluté est ainsi étalé autour du front convectif pur. Par analogie et similitude avec la loi de Fick de la diffusion moléculaire, la dispersion est représentée par une relation du même type. Les deux termes diffusif et dispersif sont même généralement regroupé en un seul et même coefficient : le coefficient de dispersion apparent  $D$  [ $L^2 \cdot T^{-1}$ ] (voir § 3.1).

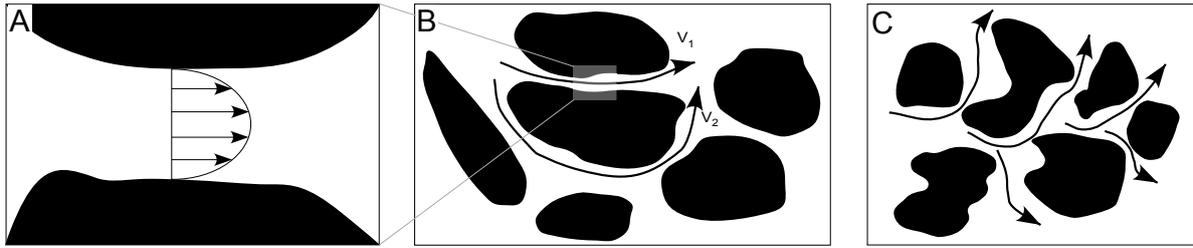


FIG. IV.2 – Principaux facteurs de l'hétérogénéité des vitesses de pores à l'échelle microscopique. (A) Distribution parabolique des vitesses entre deux pores, (B) différences de trajets possible entre deux points, (C) fluctuation des parcours des filets fluides par rapport à la direction moyenne d'écoulement (d'après De Marsily (1986)).

## 2 Caractérisation de l'écoulement par traçage

Deux approches existent pour décrire les écoulements (Schweich *et al.*, 1986) :

- une approche fondée sur les principes de la physique théorique, les équations de Navier–Stokes, la loi de Darcy généralisée, qui visent à décrire la position et la vitesse d'un élément de fluide à tout instant et en tout point de l'espace,
- une approche dite « systémique », qui cherche à décrire l'écoulement par des informations plus globales, facilement accessible à l'expérience.

La première approche est rapidement inapplicable dans les cas d'écoulements en milieu poreux réels. La deuxième approche, à base de modèles mathématiques peu complexes, permet de déterminer, à partir d'essais de traçages et sans perturber le système, les grandeurs globales telles que le volume poreux effectivement balayé par le fluide, les zones stagnantes, ainsi que le temps pendant lequel une molécule de fluide va rester dans le système (Schweich *et al.*, 1986). C'est cette approche qui est développée par la suite, appliquée aux milieux poreux en colonnes de laboratoire (Martens, 1993 ; Faure, 1994 ; Andre, 1997 ; Pallud, 2000 ; Martin-Garin, 2000 ; Crançon, 2000 ; Février, 2001 ; Szenknect, 2003).

### 2.1 Notion de traceur de l'écoulement

Les traceurs sont utilisés pour étudier expérimentalement les écoulements d'un fluide qui circule dans un milieu poreux. Le traceur est une substance chimique de mêmes propriétés hydrodynamiques que le fluide, pouvant être facilement détectée par une de ses propriétés physiques caractéristiques (fluorescence, conductivité, radioactivité). Le traceur utilisé dans cet étude est un traceur inerte ou traceur hydrodynamique, le tritium sous forme d'eau tritiée ( $^3\text{H}^1\text{HO}$ ). C'est un traceur parfait de l'eau et un émetteur  $\beta^-$  qui est détecté par scintillation liquide.

Un signal de tritium de concentration et de temps donnés (dirac, créneau) est injecté à l'entrée du système (*i. e.* la colonne) : c'est la fonction d'entrée. L'injection du traceur ne doit pas perturber l'écoulement du fluide (d'où l'utilisation d'une boucle d'injection). A la sortie du système, on examine en fonction du temps la réponse du milieu poreux à cette sollicitation : c'est la courbe de restitution ou courbe de percée. La déformation de la fonction d'entrée (*i. e.* la forme de la courbe de restitution) renseigne sur le comportement

interne du fluide et permet d'identifier et d'estimer les paramètres caractéristiques de l'écoulement (Schweich *et al.*, 1986 ; Villermaux, 1993).

## 2.2 Outils analytiques

Des outils analytiques basés sur le concept de « distribution de temps de séjour » (DTS), développés initialement en génie chimique, permettent d'analyser les signaux recueillis et de décrire les principales propriétés d'un système de transport avec peu de paramètres clés (Sardin, 1993). Leur utilisation est limitée aux systèmes vérifiant les hypothèses simplificatrices suivantes :

1. l'écoulement d'eau est en régime permanent et macroscopiquement déterminé ;
2. le milieu poreux est limité à un tube de courant isolé possédant une seule section d'entrée, et une seule section de sortie à travers lesquelles l'eau s'écoule par convection forcée sans mélange en retour ni diffusion ;
3. il n'y a ni source, ni puits pour le liquide à l'intérieur du système ;
4. les concentrations mesurées dans les sections d'entrée et de sortie sont moyennées en flux.

Ces hypothèses sont aisément satisfaites dans les expérimentations mises en œuvre dans les colonnes de laboratoires (Schweich *et al.*, 1986 ; Sardin, 1993).

### La Distribution des Temps de Séjour (DTS)

Le transport d'une molécule d'eau à l'intérieur d'un milieu poreux est à la fois convectif et dispersif (voir § 1.4). Le temps de séjour dans le milieu poreux, temps nécessaire pour aller de la section d'entrée à la section de sortie, varie d'une molécule d'eau à une autre. C'est pourquoi la courbe  $C(t)$  qui décrit la restitution dans le temps de  $n$  molécules de traceurs injectées en entrée, est représentative de la distribution des temps de parcours des molécules dans le milieu poreux. Expérimentalement,  $C(t)$  est obtenue en mesurant les variations de concentrations du traceur à la sortie de la colonne. Lorsque la fonction d'entrée est une impulsion de Dirac, définie par l'injection instantanée au débit  $Q$  d'un nombre donné  $n_o$  de molécules de traceur dans le milieu poreux, la fonction  $E(t)$  définie par :

$$E(t) = \frac{Q}{n_o} C(t) \quad (\text{IV.8})$$

désigne la distribution des temps de séjour (DTS) du traceur dans le milieu poreux. Par définition, elle est normée en surface soit :

$$\int_0^{\infty} E(t) dt = 1 \quad (\text{IV.9})$$

### Analyse des moments

La courbe de restitution  $C(t)$  peut être caractérisée par ses moments temporels. Le  $k^{\text{ième}}$  moment s'écrit :

$$\mu_k = \int_0^{\infty} t^k C(t) dt \quad (\text{IV.10})$$

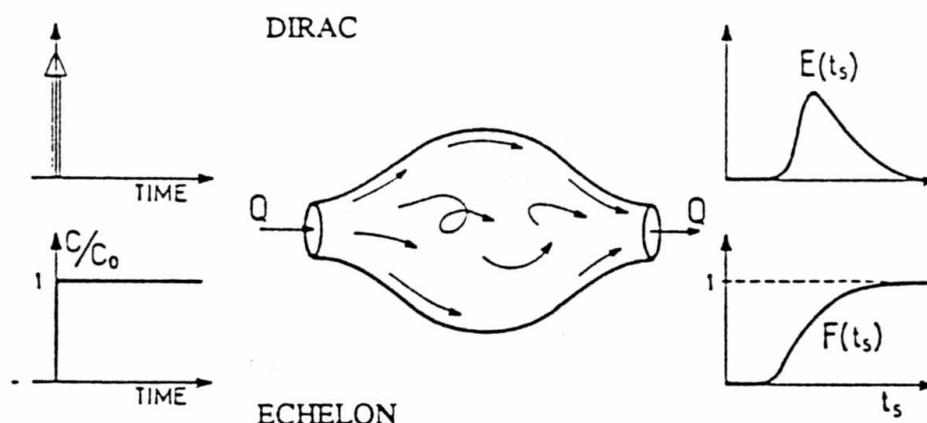


FIG. IV.3 – Schéma d'un système poreux contenant un milieu poreux balayé par un débit constant  $Q$ . Signaux standards d'entrée et de sortie et réponses : la distribution des temps de séjour  $E(t)$  est la réponse impulsionnelle du système (impulsion de Dirac). La courbe  $F(t)$  est la réponse indicelle, intégrale de  $E(t)$  (injection échelon). D'après Sardin (1993).

Classiquement, seuls les trois premiers moments sont utilisés en hydrodynamique (Sardin, 1993), qui permettent de déterminer le bilan de masse, le temps de séjour moyen  $t_s$  et la variance (voir § VII.3.1). Les moments d'ordres supérieurs indiquent l'asymétrie de la distribution, son aplatissement, mais ils donnent un grand poids à la traînée de la courbe (fortes valeurs de temps  $t$ ), ce qui rend peu précis leur détermination à partir de courbes expérimentales (Faure, 1994).

### Analyse de la forme de la DTS

L'examen de la forme des courbes de DTS, couplé à l'analyse des moments, permet une première analyse de l'écoulement du milieu. Ainsi les DTS en milieu saturé homogène sont conformes à un comportement de type Fick (voir § 3.1), de forme relativement symétrique et à traînée faible. Elles contrastent ainsi avec celles observées en conditions non saturées. En effet, à mesure que le milieu se désature, le flux de soluté se déplace dans moins de canaux d'écoulements et les différences de vitesses s'accroissent. La DTS présente alors une percée du traceur plus précoce et une traînée plus importante, devenant ainsi moins symétrique à mesure que la teneur en eau diminue (Padilla *et al.*, 1999 ; Fesch *et al.*, 1998). On observe ainsi une augmentation de la variance des DTS quand  $\theta$  diminue, mais aussi quand  $v$  augmente (Padilla *et al.*, 1999). Le comportement inverse est parfois observé avec des colonnes de sol non perturbé (Seyfried *et al.*, 1987). Cette différence peut être attribuée à la différence de distribution de tailles de pores dans le milieu poreux. Dans un sol non perturbé présentant une distribution de pores très variée (macropores, fissures, agrégats de différentes tailles), la distribution des vitesses de pores en conditions saturées est elle aussi très variée, le soluté se déplaçant rapidement dans ces hétérogénéités et beaucoup plus lentement dans la matrice. Ceci induit une percée précoce, une traînée accrue et une asymétrie plus forte. Lorsque la teneur en eau diminue, les macropores sont drainés en premier et le soluté se déplace dans des pores de distribution de taille plus homogène. La

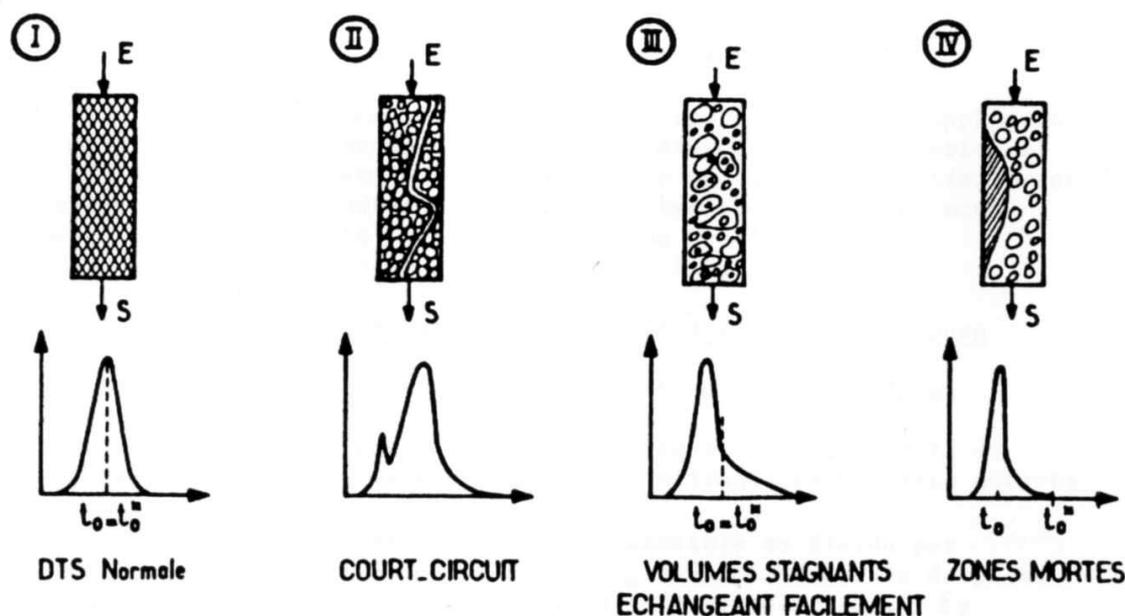


FIG. IV.4 – Exemples de courbes diagnostiques d'anomalies de remplissage. D'après Schweich *et al.* (1986)

distribution des vitesses est plus homogène, et l'asymétrie de la DTS diminue à mesure que le milieu se désature.

La figure IV.4 illustre les comportements les plus souvent observés dans le cas de l'injection d'une impulsion de Dirac. Un raisonnement analogue peut se faire sur des injections échelons (Schweich *et al.*, 1986 ; Faure, 1994).

- I. **DTS normale** : La courbe de restitution est symétrique, le milieu poreux est homogène. L'écoulement est proche d'un écoulement piston. L'élargissement de la courbe de restitution est dû à la dispersion du milieu poreux. Le temps de séjour moyen doit correspondre à la prévision déduite de la porosité totale géométrique  $\varepsilon$  et du taux de saturation  $\theta/\varepsilon$ . En milieu saturé par exemple la prévision du temps de séjour moyen  $t_s^*$  est donnée par :  $t_s^* = \theta V/Q$ . On doit alors avoir  $t_s = t_s^*$  ;
- II. **Court circuit** : La courbe de restitution comporte un épaulement à un temps proche du temps d'injection. Il est en général révélateur d'un écoulement préférentiel qui peut correspondre à une fracture dans le milieu poreux ou à une inhomogénéité importante de perméabilité, par exemple à la paroi. L'intensité de ce pic est variable, pouvant même être dans le cas de fractures importantes le seul chemin convectif, transformant le reste du milieu poreux en zone morte (cas IV) ;
- III. **Volumes stagnants échangeant facilement** : La courbe de restitution comporte une traînée courte et le temps de séjour moyen  $t_s$  est du même ordre que le  $t_s^*$  prévu. Cela caractérise la présence d'un volume échangeant rapidement avec la zone active de l'écoulement convectif. En milieu saturé, une telle anomalie se manifeste quand le débit est élevé et la porosité intragranulaire importante

(par exemple un milieu poreux argileux ou agrégé). En milieu insaturé et en l'absence de porosité intragranulaire (sable par exemple), elle est due à l'existence d'une autre phase piégeant un volume important de fluide par capillarité (Gaudet *et al.*, 1977). Une répartition granulométrique étalée des diamètres de grains peut également déformer la DTS de cette manière.

**IV. Zones mortes (ou stagnantes) :** La courbe de restitution comporte une traînée et le temps de séjour moyen  $t_s$  est nettement inférieur au  $t_s^*$  prévu. Cela caractérise la présence de zones mortes ou stagnantes pénétrées par le traceur qui en ressort très lentement, donc à faible concentration. La traînée devient très longue et vite indécélable. La quantité de traceur restituée est apparemment plus faible que la quantité injectée. En résumé, une partie du milieu n'est pas balayée par la totalité du fluide en mouvement, mais échange lentement du traceur par diffusion moléculaire avec la zone active de l'écoulement convectif.

Tous les intermédiaires existent entre les cas III et IV en fonction de l'importance des zones stagnantes et de leurs cinétiques d'échange avec la phase convective. En règle générale, une diminution du débit permet d'atténuer la traînée. Enfin, le passage dans le domaine de Laplace permet d'affiner les interprétations et d'identifier les principaux phénomènes responsables de l'allure de la DTS. On se reportera aux travaux de Villermaux (1993) et Sardin (1993) pour plus de détails.

### 3 Modélisation du transfert d'un soluté non réactif en milieux poreux

De part la géométrie complexe des sols, il est impossible de modéliser le transport de solutés (réactifs ou non) à un niveau macroscopique en utilisant une description déterministe des paramètres microscopiques. C'est pourquoi la plupart des modèles déterministes utilisent des variables et des paramètres moyennés à une échelle macroscopique (Koch *et al.*, 1993). Le modèle de convection-dispersion (noté CDE) est classiquement utilisé pour appréhender le transport de solutés dans les sols (e.g. Van Genuchten *et al.*, 1976 ; Ma *et al.*, 1995 ; Magesan *et al.*, 1995 ; Maraqa *et al.*, 1997). Cependant ce modèle peut s'avérer insuffisant pour décrire parfaitement le transport, notamment en conditions insaturées ou dans le cas d'écoulements préférentiels où les courbes de restitutions peuvent montrer respectivement une longue traînée et une percée rapide (e.g. Seyfried *et al.*, 1987 ; Maraqa *et al.*, 1997 ; Padilla *et al.*, 1999). Pour mieux ajuster ces derniers types de courbes, Coats *et al.* (1964), Van Genuchten *et al.* (1976) et Gaudet *et al.* (1977) ont proposé l'ajout d'un terme puits/source contrôlé par la diffusion dans l'équation de convection-dispersion. Ceci définit un modèle de convection-dispersion à deux régions d'eau (noté MIM) qui prend en compte l'existence d'une fraction d'eau immobile.

#### 3.1 Modèle Convection-Dispersion simple : CDE

Le modèle de convection-dispersion, basé sur le principe de conservation de la masse, traduit pour un volume élémentaire représentatif l'égalité entre la variation de stock de

solutés (1) et la somme des flux de transferts de solutés (entrants-sortants) par dispersion (2) et par convection (3) (voir Eq. IV.11). Le processus de mélange dû à la diffusion, aux différentes vitesses de pore et aux différents chemins de flux est modélisé par un coefficient de dispersion empirique  $D$  en analogie avec la première loi de diffusion de Fick. Le flux convectif est décrit par une vitesse moyenne de pore  $v$ . L'équation pour un écoulement permanent monodirectionnel et pour un soluté non interactif et non dégradé s'écrit :

$$\underbrace{\frac{\partial \theta C}{\partial t}}_1 = \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left( \theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right)}_2 - \underbrace{\frac{\partial \theta v C}{\partial z}}_3 \quad (\text{IV.11})$$

où  $\theta$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{L}^{-3}$ ] correspond à la teneur en eau volumique,  $C$  [ $\text{M} \cdot \text{L}^{-3}$ ] est la concentration de soluté dans la phase liquide,  $D$  [ $\text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1}$ ] est le coefficient de dispersion apparent,  $v$  [ $\text{M} \cdot \text{T}^{-1}$ ] est la vitesse moyenne de pore,  $z$  [ $\text{L}$ ] est la distance et  $t$  [ $\text{T}$ ] est le temps.

L'équation IV.11 n'est valable qu'à deux conditions : (1) que toutes les molécules de solutés soient soumises aux mêmes forces et (2) que la longueur de la colonne soit très supérieure à la distance de mélange des molécules ( $\approx$  à la dispersivité  $\lambda$ , voir § 3.3) (Roth, 1996 ; Padilla *et al.*, 1999). En milieu homogène, la première contrainte est respectée. La deuxième contrainte revient à avoir un milieu où la convection domine la dispersion (*i. e.*  $Pe \gg 1$ , voir § 3.4) (Roth, 1996), ce qui est généralement le cas dans les expériences en colonnes. Le modèle CDE est par conséquent adapté à la description du transport d'un soluté en conditions saturées à travers une colonne de sol homogène. Il se révèle aussi en pratique adapté à de nombreuses colonnes de sol insaturées (e.g. Magesan *et al.*, 1995 ; Maraqa *et al.*, 1997).

N. B. Dans les modèles mécanistes, la vitesse moyenne de pores  $v$  est remplacée par la densité de flux volumique  $q$  donnée par la loi de Darcy généralisée (Eq. IV.4 p. 57) (Vauclin, 1990).

### 3.2 Modèle Convection-Dispersion à deux régions d'eau : MIM

Dans des milieux poreux plus complexes (sols réels comportant un mélange de minéraux : silice, carbonates, argiles) et/ou en conditions insaturées, une distance fréquemment supérieure à la taille d'une colonne est nécessaire pour atteindre le régime « de Fick ». La courbe de restitution d'un traceur se caractérise alors par une percée rapide, de longues traînées et parfois plusieurs pics qui ne peuvent être décrits avec le modèle CDE. En l'absence de cadre théorique pour définir la relation entre le flux dispersif et les gradients de concentrations en régime pré-fickien, des modèles conceptuels ont été définis comme le modèle mobile-immobile MIM.

Le modèle de convection-dispersion à deux régions d'eau (MIM) se base ainsi sur l'hypothèse d'une régionalisation de l'eau au sein du milieu poreux avec :

- une région d'eau mobile au sein de laquelle le transfert de solutés s'effectue par convection-dispersion,
- une région d'eau immobile au sein de laquelle le transfert de solutés s'effectue par diffusion moléculaire uniquement et où l'on fait l'hypothèse d'une dispersion nulle.

Les deux équations du modèle MIM pour un écoulement permanent monodirectionnel et pour un soluté non interactif et non dégradé sont : l'équation de conservation de la masse (Eq. IV.12) et l'équation régissant les échanges de masse intervenant par diffusion moléculaire entre les fractions mobile et immobile couplées par une cinétique de premier ordre (Eq. IV.13). Elles s'écrivent (Coats *et al.*, 1964 ; Van Genuchten *et al.*, 1976 ; Gaudet *et al.*, 1977) :

$$\underbrace{\frac{\partial \theta_m C_m}{\partial t}}_1 + \underbrace{\frac{\partial \theta_{im} C_{im}}{\partial t}}_2 = \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left( \theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \right)}_3 - \underbrace{\frac{\partial \theta v_m C_m}{\partial z}}_4 \quad (\text{IV.12})$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (\text{IV.13})$$

où l'indice  $m$  signifie mobile et  $im$  signifie immobile et avec  $\theta = \theta_m + \theta_{im}$ .

(1) correspond à l'accumulation dans la fraction mobile, (2) à l'accumulation dans la fraction immobile, (3) à la dispersion dans la fraction mobile et (4) au transport convectif dans la fraction mobile.  $D_m$  [ $\text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1}$ ] correspond au coefficient de diffusion-dispersion dans la fraction mobile et  $\alpha$  [ $\text{T}^{-1}$ ] au coefficient cinétique d'échange entre les deux phases.

Certains auteurs font une analogie entre le modèle MIM (qui rend compte des hétérogénéités à l'échelle du pore) et les modèles développés à une plus grande échelle pour les aquifères stratifiés (Matheron *et al.* (1980) cité dans Padilla *et al.* (1999)), eux-aussi basés sur une équation de convection-dispersion modifiée. Ceci conforte le fait que le modèle MIM est bien adapté pour décrire un comportement non fickien à l'échelle de la colonne (Padilla *et al.*, 1999). Il serait présomptueux néanmoins d'affirmer que la cinétique de premier ordre utilisée dans MIM est capable de décrire tous les mécanismes d'échanges réversibles entre la ou les phases mobiles et immobiles (Delay *et al.*, 1997). Cependant, dans de nombreux cas complexes ou mal compris, ce type de cinétique constitue un moyen simple et efficace d'intégrer des échanges non instantanés dans les équations de transport (Gaudet *et al.*, 1977).

### 3.3 Paramètres caractéristiques des modèles CDE et MIM

#### Coefficients de dispersion $D$ et $D_m$ — Notion de dispersivité $\lambda$

Le seul paramètre du modèle CDE est le coefficient de dispersion  $D$  [ $\text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1}$ ], qui regroupe les effets de la diffusion moléculaire et de la dispersion hydrodynamique.  $D$  a pour effet d'étaler le flux de soluté (Van Genuchten *et al.*, 1976 ; Roth, 1996 ; Musy *et al.*, 1991) et dépend des caractéristiques intrinsèques du milieu mais aussi de la vitesse de l'écoulement (Roth, 1996). Dans le cas d'écoulements mono-dimensionnels, on peut exprimer le coefficient  $D$  de la manière suivante (Pfannkuch, 1963 ; Roth, 1996 ; Ma *et al.*, 1995 ; Skopp *et al.*, 1981 ; Padilla *et al.*, 1999) :

$$D = D_0 + \lambda \cdot v \quad [\text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{IV.14})$$

avec  $v$  [ $\text{L} \cdot \text{T}^{-1}$ ] la vitesse de pore,  $\lambda$  [ $\text{L}$ ] la dispersivité du milieu et  $D_0$  [ $\text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1}$ ] la diffusion moléculaire du soluté dans l'eau<sup>(2)</sup>.  $\lambda$  et  $D_0$  dépendent de la géométrie du chemin

2. La valeur de  $D_0$  pour le tritium est estimée par Corey *et al.* (1968) à  $0.084 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ .

parcouru par l'eau donc de la teneur en eau  $\theta$  et des propriétés microscopiques de diffusion et de convection. En régime dispersif où la convection domine à l'échelle microscopique comme c'est le cas dans nos domaines d'études, et pour des écoulements stationnaires et permanents ( $\theta(t,z)$  constant),  $D$  et  $v$  sont directement proportionnels (Roth, 1996) :

$$D = \lambda \cdot v \quad [\text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{IV.15})$$

Pour le modèle MIM, le coefficient de dispersion, noté  $D_m$ , est identique à celui du modèle CDE. On suppose simplement que la dispersion hydrodynamique n'affecte que la région mobile (*i. e.*  $D_{im} = 0$ ). On écrit alors :

$$D_m = \lambda' \cdot v_m \quad [\text{L}^2 \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{IV.16})$$

où  $\lambda'$  est la dispersivité du milieu poreux<sup>(3)</sup>.

S'il est connu que la dispersivité est une fonction des propriétés du milieu poreux, de la teneur en eau et de l'échelle d'observation (Padilla *et al.*, 1999 ; Roth, 1996 ; Perfect *et al.*, 2002 ; Banton *et al.*, 1997 ; Seyfried *et al.*, 1987 ; Matsubayashi *et al.*, 1997 ; Fesch *et al.*, 1998 ; Neuman, 1990), il est malheureusement encore impossible de prédire de manière indépendante la valeur de la dispersivité pour un milieu poreux naturel (Perfect *et al.*, 2002), en dehors de cas simples comme un lit compacté de particules de taille uniforme (Koch *et al.*, 1993 ; Matsubayashi *et al.*, 1997). En conditions saturées (pour lesquelles le volume de transport est identique au volume poral),  $\lambda$  est contrôlée de manière intrinsèque par la géométrie du milieu poreux, en particulier la forme des particules solides, la taille des pores ou encore leur connectivité (Seyfried *et al.*, 1987 ; Roth, 1996 ; Perfect *et al.*, 2002). Il a été montré notamment que plus la gamme de taille d'agrégats est faible, plus la dispersivité est faible (Ma *et al.*, 1995). Ces dernières informations peuvent être cependant difficiles à obtenir (en particulier sur des échantillons non perturbés). D'où l'intérêt d'approches utilisant des propriétés fréquemment mesurées sur les échantillons de sol ou présentes dans de nombreuses bases de données telle que la base Grizzly (Haverkamp *et al.*, 1998) : conductivité à saturation  $K_s$  [ $\text{L} \cdot \text{T}^{-1}$ ] et courbe de rétention d'eau ; des paramètres directement liés aux propriétés texturales et structurales des sols (Perfect *et al.*, 2002). Vogel (2000) suggère même une plus forte sensibilité de la dispersion des solutés à la courbe de rétention qu'à la distribution des tailles de pores.

Dans le cas de sols insaturés, siège de mouvements d'eau par nature transitoires, la relation entre  $v$ ,  $D$  et  $\lambda$  est probablement beaucoup plus compliquée que la relation (IV.15), car le volume de transport dépend directement du flux d'eau (Roth, 1996). Cependant, dans nos cas particuliers d'écoulements insaturés mais permanents, on peut considérer que la relation reliant  $D$  et  $v$  est du même type que pour des écoulements saturés. En règle générale, la dispersion est plus importante aux faibles teneur en eau (Padilla *et al.*, 1999 ; Maraqa *et al.*, 1997 ; Matsubayashi *et al.*, 1997 ; Griffioen *et al.*, 1998 ; Fesch *et al.*, 1998), augmentant plus rapidement avec la vitesse de pores  $v$  qu'en conditions saturées, ce jusqu'à une certaine teneur en eau, puis décroissant en deçà pour approcher le coefficient de dispersion  $D$  à saturation (Matsubayashi *et al.*, 1997).

---

3. La dispersivité est notée «'» car elle n'a aucune raison d'être identique à celle du modèle CDE, la zone d'écoulement du fluide dans le milieu poreux étant conceptualisé différemment dans le modèle MIM.

Pour des colonnes de sol remplies uniformément (sol tamisé au préalable à 2 ou 4 mm), les valeurs de dispersivité  $\lambda$  trouvées dans la littérature sont de l'ordre de quelques millimètres (Padilla *et al.*, 1999 ; Ma *et al.*, 1995 ; Pallud, 2000). Il est intéressant de souligner que les dispersivités trouvées pour des colonnes de sol non perturbé sont de l'ordre du centimètre, soit supérieures d'un ordre de grandeur (Perfect *et al.*, 2002 ; Magesan *et al.*, 1995).

### Fraction d'eau mobile $\beta$

La fraction d'eau mobile  $\beta$  représente le degré de régionalisation de l'eau à l'intérieur du milieu poreux. Elle est définie par :

$$\beta = \frac{\theta_m}{\theta} \quad [-] \quad (\text{IV.17})$$

et  $1 - \beta$  représente la fraction d'eau immobile. Si  $\beta = 1$ , l'écoulement n'est pas régionalisé et on se retrouve dans le cas du modèle CDE. Autrement on se réfère au modèle MIM. Comme pour la dispersion, la régionalisation de l'eau s'opère de manière différente selon le type de milieu et selon son degré de saturation. En conditions non saturées,  $\beta$  semble compris entre 0,6 et 1 avec une tendance à diminuer avec la teneur en eau  $\theta$  (Padilla *et al.*, 1999 ; Griffioen *et al.*, 1998). La dépendance de  $\beta$  à la vitesse de pores  $v$  semble plus complexe et reliée à  $\theta$  (Griffioen *et al.*, 1998).

### Coefficient d'échange $\alpha$

Le coefficient de transfert de masse  $\alpha$  [ $\text{T}^{-1}$ ] entre la fraction mobile et la fraction immobile a été relié à la surface interfaciale entre les deux régions, au volume et à la géométrie de la zone d'eau immobile et à la vitesse de pores (Gaudet *et al.*, 1977 ; Rao *et al.*, 1980). On trouvera des formulations mathématiques du paramètre  $\alpha$  dans la littérature (voir pour synthèse Koch *et al.*, 1993 ; Szenknect, 2001). A l'opposé, certains auteurs comme Ma *et al.* (1995) estiment que le paramètre  $\alpha$  n'a pas forcément de réalité physique et qu'il n'y a aucun moyen de l'estimer expérimentalement. Ils utilisent donc une valeur fixe sans justification (en l'occurrence  $\alpha = 0.03 \text{ h}^{-1}$ ). Ils expliquent que les ajustements des autres paramètres peuvent compenser une mauvaise précision sur  $\alpha$  et que le fait de l'ajouter comme paramètre d'ajustement n'apporte aucune amélioration.

En dehors de ces considérations théoriques ou empiriques, les résultats d'expériences montrent qu'en conditions saturées, le paramètre  $\alpha$  augmente proportionnellement à la vitesse de pore  $v$  et inversement proportionnel à la taille des agrégats et à la longueur du chemin de diffusion (Roulier (1999) cité dans Pallud (2000)). Enfin, malgré des résultats parfois contradictoires, les valeurs ajustées de  $\alpha$  semblent augmenter avec la teneur en eau et la vitesse de pores en conditions non saturées (Padilla *et al.*, 1999).

## 3.4 Etude de sensibilité des paramètres adimensionnels $\beta$ , $\omega$ et $\text{Pe}$

Afin de pouvoir comparer rapidement et efficacement des résultats obtenus dans différentes conditions ( $Q$ ,  $L$ ,  $\theta$ , etc.) les paramètres des modèles MIM et CDE, à savoir le

coefficient de dispersion  $D$  (ou  $D_m$ ) et d'échange eau mobile/eau immobile  $\alpha$  sont adimensionnalisés, le fractionnement eau mobile/eau immobile étant déjà adimensionnel. On se retrouve avec le triplet de paramètres suivant : le nombre de Peclet  $Pe$ , la fraction d'eau mobile  $\beta$  et le nombre de Stanton  $\omega$ . Une étude de sensibilité de ces trois paramètres est effectuée afin de mieux comprendre leur influence sur la forme de la DTS, dans le seul but de faciliter les ajustements. L'étude est conduite en s'efforçant de ne faire varier qu'un paramètre à la fois. Malgré tout elle est susceptible de ne pas fournir une compréhension totale du non-équilibre physique car certains paramètres sont corrélés entre eux :  $\beta$  et  $Pe$ , directement à travers  $D$  ( $D_m$ ) ou plus subtilement par une variation de  $\lambda$  en fonction de  $\theta$  ou  $\beta$  donc de  $D$  ( $D_m$ ) (voir § 3.3). Les résultats de l'étude de sensibilité sont représentés Fig. IV.6 p. 72.

### La fraction d'eau mobile $\beta$

Le paramètre  $\beta$  [-] a été défini au § 3.3 et représente la fraction d'eau mobile. Au niveau de la courbe de restitution il agit principalement sur le temps de passage du pic et la forme de l'asymptote de la traînée. Quand  $\beta$  diminue, la courbe de restitution s'affaisse, le maximum du pic se déplace vers le temps de séjour de la fraction mobile et la traînée augmente. En effet, quand  $\beta$  diminue, les zones d'eau immobile sont plus nombreuses mais étant plus difficiles d'accès, le traceur les explore moins : il sort avant le temps de séjour moyen. En revanche, les molécules de traceur qui sont entrées dans ces zones immobiles, en sortent plus difficilement donc y séjournent longtemps, d'où la traînée de la courbe (Faure, 1994).

### Le nombre de Peclet $Pe$

Le nombre de Peclet  $Pe$  [-] est largement utilisé pour décrire des écoulements (e.g. Villiermaux, 1993 ; Roth, 1996). Il est défini à l'échelle de la colonne par :

$$\left\{ \begin{array}{l} Pe = \frac{v \cdot L}{D}, \quad \text{pour le modèle CDE,} \\ Pe = \frac{v_m \cdot L}{D_m}, \quad \text{pour le modèle MIM} \end{array} \right. \quad (\text{IV.18})$$

avec  $v$  ( $v_m$ ) la vitesse de pore,  $L$  la longueur de la colonne et  $D$  ( $D_m$ ) le coefficient de dispersion. En utilisant les relations IV.6 et IV.17, on obtient pour le modèle MIM :

$$Pe = \frac{q \cdot L}{\beta \cdot \theta \cdot D_m} \quad (\text{IV.19})$$

La relation IV.18 fait apparaître une dépendance à deux des paramètres du modèle MIM (voir Fig.IV.5). Cette double dépendance est prise en compte dans l'étude de sensibilité par la présentation de calculs où  $Pe$  est fixé et  $D_m$  libre, et inversement. En dehors de cette étude,  $Pe$  sera toujours calculé à partir des paramètres issus de l'ajustement des courbes de percée.  $Pe$  agit au niveau de la courbe de restitution sur la longueur du pic et sa hauteur maximale. Il induit peu de changements sur la traînée au delà de  $1,5 V/V_p$  et devient peu sensible pour  $Pe > 500$  (Martens, 1993 ; Villiermaux, 1993).

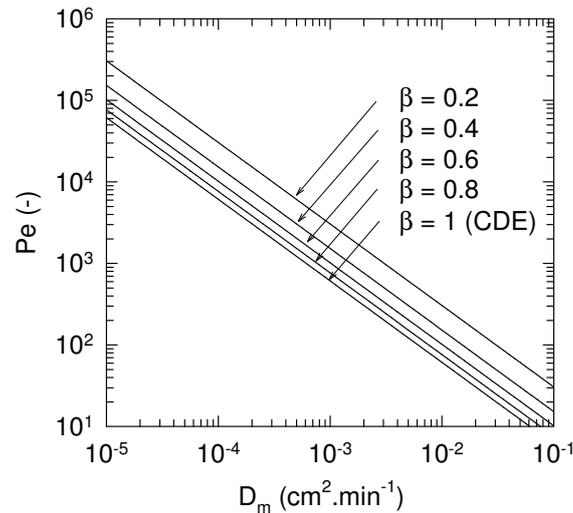


FIG. IV.5 – Relation entre le nombre de Peclet  $Pe$  et la dispersion  $D_m$  en fonction de  $\beta$

### Le nombre de Stanton $\omega$

Le paramètre  $\omega$  [-], aussi appelé nombre de Stanton, est lié au coefficient  $\alpha$  d'échange entre les fractions d'eau mobile/immobile. Il représente le rapport entre le transport à travers l'interface eau mobile/eau immobile relativement à la convection dans l'eau mobile (Koch *et al.*, 1993) :

$$\omega = \frac{\alpha \cdot L}{v_m \cdot \theta_m} \quad (\text{IV.20})$$

$\omega$  règle essentiellement la forme de la traînée. Le maximum d'asymétrie de la courbe est obtenu pour  $\omega = 0,5$  ; la symétrie aux deux extrêmes s'expliquant de la manière suivante :

- quand  $\omega$  (ou  $\alpha$ )  $\rightarrow \infty$ , l'échange entre les deux phases est quasi-instantané et on tend vers un nouvel équilibre où il y a une concentration identique dans tout le volume poral, ce qui revient à un CDE classique ;
- quand  $\omega$  (ou  $\alpha$ )  $\rightarrow 0$ , il n'y a pas d'échange entre la phase mobile et la phase immobile, seule la phase mobile intervient. Le soluté se propage uniquement par convection-dispersion, dans la phase mobile donc plus rapidement que dans le modèle CDE classique. La courbe de restitution redevient symétrique et présente une percée plus précoce.

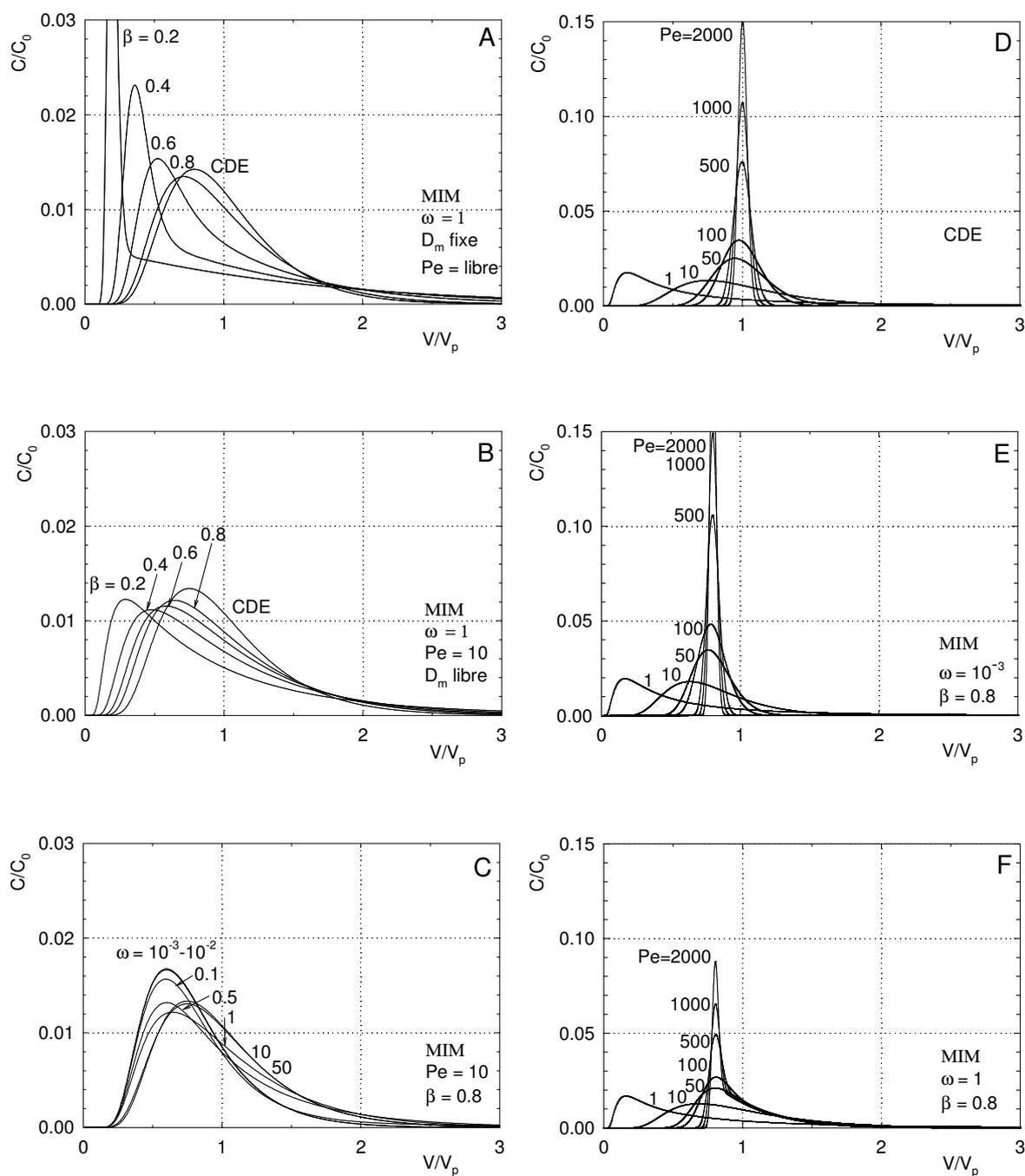


FIG. IV.6 – Etude de sensibilité des paramètres adimensionnels  $\beta$ ,  $\omega$  et  $Pe$  sur la courbe de restitution des modèles CDE et MIM. (A, B) Influence de  $\beta$  avec  $\omega = 1$  pour une dispersion  $D_m$  fixe ou  $Pe = 10$ , (C) influence de  $\omega$  avec  $Pe = 10$  et  $\beta = 0,8$ , (D) influence de  $Pe$  pour le modèle CDE, (E, F) influence de  $Pe$  pour le modèle MIM avec  $\beta = 0,8$  et  $\omega = 10^{-3}$  ou  $\omega = 1$ .

### 3.5 Temps caractéristiques

Les paramètres des modèles CDE et MIM permettent d'introduire des temps caractéristiques, propres à chacun des phénomènes intervenant dans l'écoulement (convection, diffusion). Leur comparaison permet de déterminer les mécanismes prépondérants dans le système, la connaissance de ces temps étant primordiale dans l'étude du transfert de solutés réactifs en milieu poreux (Sardin, 1993).

#### Le temps de séjour $t_s$

Le temps de séjour  $t_s$  (T) correspond au temps moyen nécessaire à une molécule de soluté pour parcourir une distance donnée dans le milieu poreux. Ce temps intègre l'ensemble des phénomènes intervenant dans l'écoulement : convection, dispersion, diffusion. Il ne dépend donc pas du modèle de représentation choisi. Dans le cas d'un traceur non réactif, il est défini par :

$$t_s = \frac{L \cdot \theta}{q} \quad [\text{T}] \quad (\text{IV.21})$$

avec  $L$  (L) la distance à parcourir,  $\theta$  [ $\text{M}^3 \cdot \text{M}^{-3}$ ] la teneur en eau globale et  $q$  [ $\text{L} \cdot \text{T}^{-1}$ ] la vitesse de Darcy.

#### Le temps convectif moyen $t_{conv}$

Le temps caractéristique de convection  $t_{conv}$  [T] correspond au temps nécessaire à une molécule de soluté pour parcourir une distance donnée sous l'unique effet de la convection. Il varie donc en fonction du type d'écoulement (CDE ou MIM) et s'exprime de la manière suivante :

$$t_{conv} = \frac{L}{v} \quad [\text{T}] \quad (\text{IV.22})$$

avec  $L$  (L) la distance à parcourir et  $v$  [ $\text{L} \cdot \text{T}^{-1}$ ] la vitesse de pore propre à chacun des modèles.

#### Le temps caractéristique d'échange $t_\alpha$

Le temps caractéristique d'échange  $t_\alpha$  (T) correspond au temps au bout duquel la concentration dans la phase mobile et celle de la phase immobile sont à l'équilibre. Il n'intervient que pour les écoulements régionalisés avec échange diffusif (MIM). Il ne dépend que de la teneur en eau immobile  $\theta_{im}$  [ $\text{M}^3 \cdot \text{M}^{-3}$ ] et du coefficient cinétique d'échange  $\alpha$  [ $\text{T}^{-1}$ ] selon la relation :

$$t_\alpha = \frac{\theta_{im}}{\alpha} \quad [\text{T}] \quad (\text{IV.23})$$

### 3.6 Limites du modèle MIM et perspectives de modélisation

Le modèle MIM repose sur un certain nombre d'hypothèses, discutées par certains auteurs et qui les amènent à utiliser d'autres types de modèles pour décrire le comportement de non-équilibre physique ou chimique d'un soluté lors de son transport dans les sols. Ainsi la dualité fraction mobile–fraction immobile du modèle MIM est une représentation

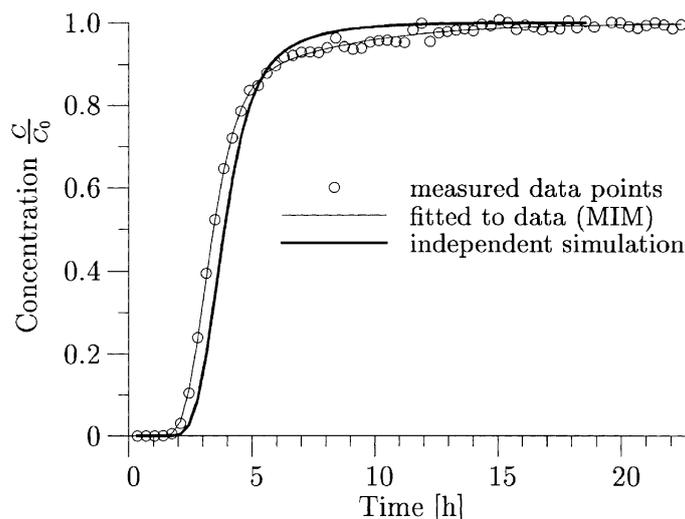


FIG. IV.7 – Courbe de restitution d'un traceur conservatif en colonne : points expérimentaux ( $\circ$ ), modélisation par prédiction indépendante (—) et ajustement aux points expérimentaux par le modèle MIM (—) (Vogel *et al.*, 2003).

de l'esprit, probablement loin de la réalité. Elle est d'ailleurs incapable de modéliser des courbes de restitutions bimodales (ou à double pics) intervenant dans les milieux poreux régionalisés. L'utilisation d'un modèle à double flux est alors préféré (Ma *et al.*, 1995). Ce dernier modèle est intermédiaire entre les modèles CDE et MIM, avec la prise en compte de deux régions convectives reliées entre elles par une cinétique de premier ordre, ce qui se réfère à une double porosité représentant la contribution des macropores à l'écoulement préférentiel (Ma *et al.*, 1995). D'autres auteurs préfèrent encore considérer une régionalisation à trois niveaux qui permet de mieux rendre compte de la distribution continue des pores (Bai *et al.*, 1997).

D'autres critiques faites au modèle MIM sont d'une part que la région immobile est traitée de manière globale, aussi bien dans sa géométrie (paramètre  $\alpha$ ) que dans la qualité de sa solution (concentration  $C_{im}$ ), et d'autre part que les mécanismes de dispersion hydrodynamique dans la zone mobile et de diffusion dans la zone immobile sont considérés comme totalement indépendants, bien qu'ils contribuent tous les deux à l'étalement du soluté.

Le principal défaut des modèles de type MIM (ou double flux) ne provient cependant pas leur incapacité à modéliser tel ou tel type de courbes de restitution intervenant dans certains milieux poreux particuliers, mais de l'utilisation qui en est faite. En effet, ces modèles comportent un nombre élevé de paramètres à ajuster et il existe presque toujours une combinaison de ces paramètres qui s'ajuste convenablement à la courbe de restitution à modéliser. L'ajustement peut ainsi se faire au détriment du réalisme physique des valeurs trouvées pour ces paramètres (Koch *et al.*, 1993 ; Vogel *et al.*, 2003). Ce défaut est inhérent à ce type de modélisation qui n'est qu'une description retrospective du phénomène observé. Pour certains auteurs, l'utilisation de tels modèles pour la modélisation ou la prédiction de transport de solutés dans des systèmes de sols réels est même inenvisageable (Koch *et al.*,

1993). C'est pourquoi d'autres approches sont actuellement développées pour fournir un aspect prédictif à ce type de modélisation, à partir du choix des paramètres représentatifs et de leurs valeurs qui doivent refléter la réalité physique du matériau à l'échelle de l'étude (Vogel *et al.*, 2003). Ces approches permettent de reproduire une phénoménologie observée sans faire appel à une partition heuristique de la phase liquide entre une fraction mobile et une fraction immobile. Une comparaison entre ces deux approches effectuée par Vogel *et al.* (2003) est présentée Fig. IV.7. Il convient de souligner que si cette nouvelle approche a d'ores et déjà donné des résultats prometteurs à l'échelle de la colonne de laboratoire, son extension à des échelles supérieures est directement dépendante du développement des techniques de mesures à ces échelles (méthodes géophysiques, méthodes photographiques, tomographie aux rayons X, radar, géostatistiques, etc.) (Vogel *et al.*, 2003).

## 4 Modélisation du transfert d'un soluté réactif en milieux poreux

Le transfert d'un soluté réactif dans un milieu poreux résulte du couplage entre les mécanismes de transport et les interactions du soluté avec la matrice solide et les autres espèces dissoutes. Deux approches existent pour modéliser ce transfert :

1. l'approche globale : elle consiste à coupler l'équation du transport en milieu poreux (type convection-dispersion) avec l'expression analytique de l'isotherme de sorption de l'espèce considérée (linéaire type  $K_d$ , Langmuir ou Freundlich) et éventuellement une loi cinétique. Cette approche de type « boîte noire » ne renseigne pas sur les mécanismes de sorption ;
2. l'approche couplée géochimie-transport : l'équation de transport et les réactions chimiques (sous forme de lois d'actions de masse et de lois cinétiques) sont formulées indépendamment et explicitement, puis couplées dans des codes de calculs spécifiques.

### 4.1 Approche globale : exemple du modèle $K_d$

Le transport d'une espèce en colonne (1-D) peut être décrit par une équation couplant échange entre phases liquide et solide et convection-dispersion dans le milieu poreux :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_d}{\theta} \cdot \frac{\partial C_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial vC}{\partial z} \quad (\text{IV.24})$$

d'après l'équation IV.11 et avec  $C_s$  [ $\text{M} \cdot \text{M}^{-1}$ ] la concentration sur la phase solide. Dans le cas d'une espèce réactive, i.e.  $C_s \neq 0$ , l'équation IV.24 a une solution analytique seulement pour des cas simples (Jury *et al.*, 1990). En particulier, lorsque l'on peut assumer que les processus d'échange entre phases solide et liquide sont régis par une loi d'équilibre instantanée, linéaire et totalement réversible, la concentration sur le solide est reliée à la concentration en solution par le paramètre  $K_d$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{M}^{-1}$ ] défini dans l'équation III.13 § III.4.2.

L'équation IV.24, complétée par la relation III.13, peut alors s'écrire sous la forme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} \left( 1 + \frac{\rho_d \cdot K_d}{\theta} \right) = \frac{\partial}{\partial z} \left( D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial vC}{\partial z} \quad (\text{IV.25})$$

Elle a été résolue analytiquement par Van Genuchten *et al.* (1976). Dans ces conditions, la courbe de restitution de l'espèce réactive a la même forme que celle d'un traceur inerte injecté dans la colonne dans les mêmes conditions, à la différence près qu'elle est retardée dans le temps. Le facteur de retard correspondant, R, est défini par Schweich *et al.* (1981) :

$$R = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} K_d \quad [-] \quad (\text{IV.26})$$

Dans le cas d'une isotherme non-linéaire, les solutions analytiques de l'équation IV.24 n'existent pas et une méthode de résolution numérique doit être utilisée. C'est le cas notamment des couplages effectués entre un modèle de convection-dispersion et des isothermes de type Langmuir et Freundlich en remplaçant  $C_s$  dans l'Eq. IV.24 par l'expression appropriée.

Pour une description exhaustive de ces types de couplages, le lecteur pourra se référer aux références suivantes : Gabriel *et al.* (1998) ; Février (2001) ; Szenknect (2003).

## 4.2 Approche couplée géochimie-transport

L'approche couplée géochimie-transport consiste à prendre en compte l'effet combiné et simultané des processus hydrodynamiques et géochimiques. La partie transport prend explicitement en compte la convection, la dispersion et la diffusion des solutés mais également la porosité du milieu, susceptible d'évoluer dans le temps et l'espace à cause de processus géochimiques comme la précipitation, la dissolution ou le colmatage des pores par des colloïdes. La partie géochimique prend en compte l'ensemble des réactions chimiques (spéciation en solution, réactions redox, dissolution/précipitation de minéraux, réactions à l'interface solide/liquide), conditionnées par des constantes thermodynamiques et des constantes cinétiques. En particulier, les réactions à l'interface solide/liquide sont conceptualisées comme des réactions de complexation surfacique ou d'échange d'ions. Les deux parties sont liées selon des méthodes numériques variées dans des codes spécifiques comme HYTEC ou PHREEQC (Appelo *et al.*, 1996 ; Van der Lee *et al.*, 2003a).

Cette approche très puissante permet de prendre en compte toute la complexité de l'interconnectivité des processus, qui pris séparément peuvent être simples, mais qui combinés les uns aux autres peuvent amener à des comportements inattendus. En revanche, cette approche trouve ces limites dans la complexité du modèle qui nécessite une conceptualisation de toutes les réactions nécessaires, dans le nombre des paramètres d'entrée (existence et qualité des valeurs disponibles, notamment pour les constantes thermodynamiques et cinétiques) et enfin dans la durée des simulations, même pour des systèmes simples.

Pour une description exhaustive de ces types de couplages, le lecteur pourra se référer aux références suivantes : Appelo *et al.* (1996) ; Février (2001) ; Van der Lee *et al.* (2001, 2003a).

Deuxième partie  
Matériel et méthodes



# **B** Chapitre V

## Matériaux de l'étude

LES CARACTÉRISTIQUES du sol et des solutions de sol utilisées dans l'étude sont présentées. Plusieurs techniques de caractérisation du sol, directes ou indirectes et à plusieurs échelles ont été employées. Les résultats des différentes analyses sont interprétés pour fournir une vision la plus complète possible des propriétés (bio)physico-chimiques du sol.

### 1 Le sol de Cadarache (CAD) : un sol agricole calcaire

#### 1.1 Choix du sol

Le travail dans sa définition originale prévoyait l'étude de trois sols naturels, aux caractéristiques contrastées, mais représentatifs des sols agricoles français. En réponse à ce cahier des charges, les horizons superficiels (0–20 cm) de trois sols ont été échantillonnés à l'automne 2000 :

- un sol brun lessivé de la région de Nancy (Meurthe-et-Moselle), de pH neutre et argileux (pH 7,6 – 33 % d'argiles)
- un sol à dominante acide et organique (pH 5,3 – 7 % de matière organique) de la région de La Hague (Manche)
- un sol calcaire (pH 8,4 et 26 % de  $\text{CaCO}_3$ ) de la région de Cadarache (Bouches-du-Rhône)

Le type d'expériences mis en place (colonne) a imposé une contrainte supplémentaire d'ordre hydraulique pour le sol : être facilement manipulable et former en colonne un milieu poreux aux caractéristiques hydrauliques satisfaisantes (bonne conductivité hydraulique à saturation, stabilité dans le temps) et reproductibles. Après des essais en colonnes sur les trois sols, le sol calcaire de Cadarache a été choisi car répondant à l'ensemble des critères pré-cités.

## 1.2 Site de prélèvement

Le sol de Cadarache (CAD) a été prélevé sur le site même du centre d'études nucléaires de Cadarache (Bouches-du-Rhône). La parcelle de prélèvement se trouve au Nord-Ouest du centre, dans le quartier dit de « La Verrerie » (voir Fig. V.1). C'est une parcelle anciennement utilisée pour des expériences agronomiques (cultures céréalières et maraîchères) laissée à l'abandon depuis le milieu des années 80. Le sol CAD est un sol brun calcaire développé sur les calcaires durs du Jurassique supérieur qui constituent la formation géologique dominante du secteur (hors alluvions de la plaine de Durance).

## 1.3 Conservation

L'ensemble du sol utilisé dans ce travail a été prélevé en une seule fois début Novembre 2000. Après prélèvement, le sol a été tamisé manuellement à 2 mm et séché à l'air. Le sol tamisé et sec a été conservé à température ambiante ( $23 \pm 1$  °C) dans des bonbonnes. La masse de sol nécessaire à chaque expérimentation a été prélevée dans cette réserve. La majorité des racines et radicelles a été enlevée manuellement.

## 1.4 Caractéristiques minéralogiques du sol CAD

La caractérisation minéralogique du sol CAD a été effectuée par le Service d'Analyse et de Caractérisation Minérale du BRGM à Orléans. Le détail des résultats de diffractométrie X sur poudre pour le sol total et sur lames orientées pour la fraction phylliteuse se

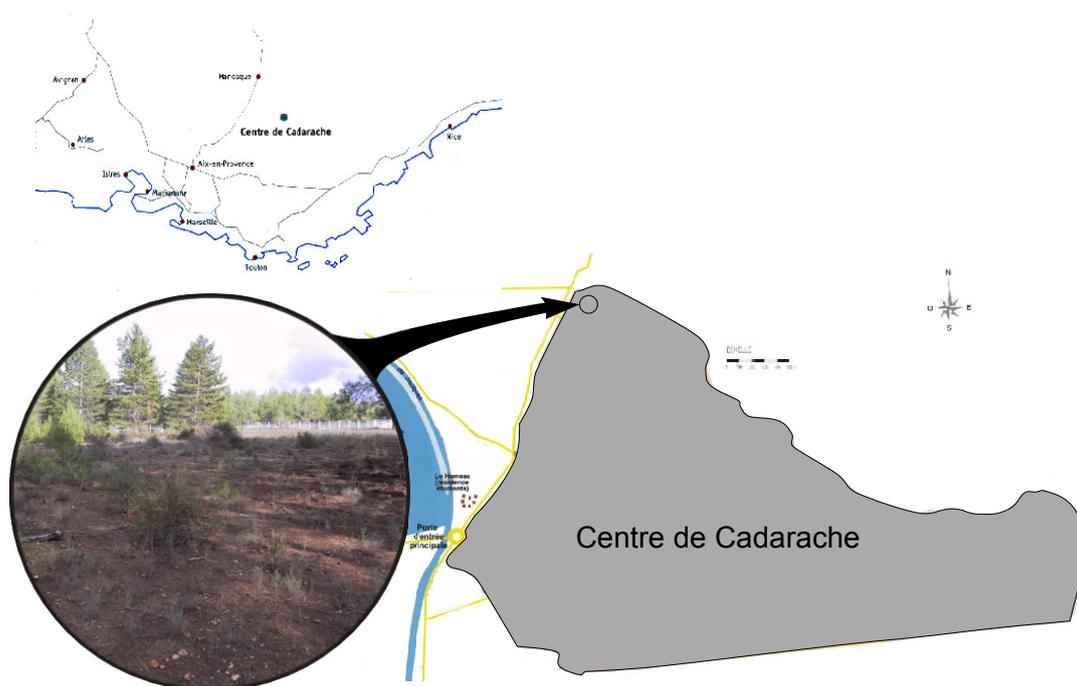


FIG. V.1 – Localisation du site de prélèvement du sol CAD.

trouve à l'annexe A § 2. L'analyse minéralogique par diffraction X sur poudre donne une composition formée principalement de quartz et de calcite avec des traces de feldspaths et des traces d'argiles. La fraction phylliteuse est constituée de deux tiers d'illite/micas et d'un tiers de chlorite avec des traces de kaolinite.

## 1.5 Caractéristiques physico-chimiques du sol CAD

La caractérisation physico-chimique du sol CAD a été effectuée par le Laboratoire d'Analyses des Sol de l'INRA à Arras. Un résumé des principales caractéristiques est présenté ci-dessous. L'ensemble des résultats d'analyse se trouve à l'annexe A § 1.

**texture** La texture du sol est celle d'un sable limoneux (sandy loam) d'après le Unified Soil Classification System (USCS),

**pH** Le  $\text{pH}_{\text{eau}}$  typique d'un sol calcaire est de 8,4 et le  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  de 7,8. Le  $\Delta\text{pH}$  de 0,6 souligne une acidité potentielle faible (Baize, 2000), conséquence du fort taux de carbonates présent dans le sol (26 %).

**Ca** La teneur en calcium total est de  $10,7 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ . La teneur en calcium sous forme de  $\text{CaCO}_3$  <sup>(1)</sup> est de  $10,3 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ . La quantité de calcium  $\text{CaO}$  non liée à la calcite, c'est à dire provenant des silicates <sup>(2)</sup> est de  $0,4 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ , soit moins de 4 %.

**Fe** La teneur en fer total est de  $2,44 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ . Plusieurs méthodes d'extraction ont été utilisées pour estimer les formes du fer libre dans le sol (voir Fig. V.2) (Baize, 2000 ; Pansu *et al.*, 2003). La méthode Mehra-Jackson ou CBD (citrate-bicarbonate-dithionite) donne accès à la totalité du fer dit « libre ». Elle permet de faire passer en solution les oxydes et hydroxydes pédogéniques (hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , goëthite  $\text{FeOOH}$ ) même bien cristallisés. La méthode Deb, plus ancienne mais similaire dans le principe, donne également accès au fer dit « libre ». Pour le sol CAD,  $\text{Fe}_{\text{CBD}} = 1,12 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$  et  $\text{Fe}_{\text{Deb}} = 1,27 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$  <sup>(3)</sup>. Le rapport  $\text{Fe}_{\text{libre}}/\text{Fe}_{\text{total}}$  est de  $\sim 46 - 52 \%$  en fonction de la méthode utilisée. La méthode Tamm (oxalate) donne accès au fer libre complexé à la matière organique, amorphe et faiblement cristallisé. Peu de fer se trouve sous cette forme dans le sol CAD ( $\text{Fe}_{\text{Tamm}} = 0,13 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$ ) ce qui représente 10 % du fer libre et seulement 5 % du fer total.

En résumé, le fer du sol provient pour moitié des silicates ( $\text{Fe}_{\text{silicates}} = \text{Fe}_{\text{total}} - \text{Fe}_{\text{CBD}}$ ), l'autre moitié dite « libre » est constituée à 90 % de fer bien cristallisé ( $\text{Fe}_{\text{CBD}} - \text{Fe}_{\text{Tamm}}$ ) et à 10 % de fer amorphe ou mal cristallisé ( $\text{Fe}_{\text{Tamm}}$ ).

**C/N** Le rapport carbone organique sur azote total C/N qui caractérise l'état de la matière organique est de 11,93. Il témoigne d'une humification moyenne (Baize, 2000).

1.  $\text{CaCO}_3 = 25,8 \text{ g} \cdot 100\text{g}^{-1}$  et  $m_{\text{Ca}} = 40/100m_{\text{CaCO}_3}$

2. les silicates contenant du calcium reconnus dans le sol sont les feldspaths plagioclase et la margarite, un phyllosilicate

3. La similarité des valeurs est rassurante

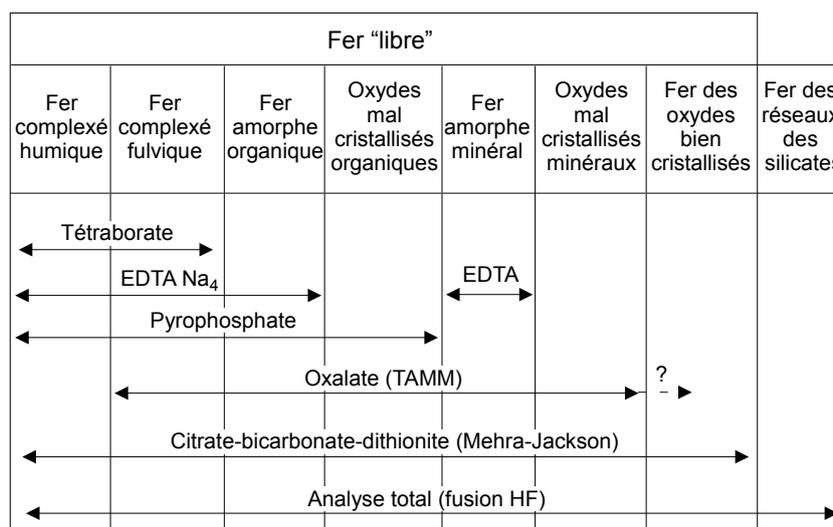


FIG. V.2 – Méthodes d'extraction du Fer dans les sols et formes associées. D'après Baize (2000).

**CEC** La CEC à la Cobaltihexammine est de  $11,7 \text{ cmol} + \cdot \text{kg}^{-1}$ , dominée logiquement par  $\text{Ca}^{2+}$  (>95 %). Le rapport  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  échangeables est de 36 ( $\gg 5$ ). Le calcaire est très faiblement dolomitisé et le sol est dit « calcique ». La CEC obtenue par la méthode Metson est de  $6,3 \text{ cmol} + \cdot \text{kg}^{-1}$ . Cette méthode est mal adaptée aux sols calcaires, car elle repose sur un échange à l'acétate d'ammonium à pH 7 qui favorise la dissolution des carbonates de calcium et de magnésium. Cette méthode reste cependant la plus utilisée et la valeur est donnée pour faciliter les comparaisons avec les données de la littérature.

Zachara *et al.* (1991) ont expérimentalement mesuré la capacité d'échange de la calcite et trouvent une valeur de  $0,36 \text{ cmol} + \cdot \text{kg}^{-1}$  (Méthode Metson). Compte tenu de la valeur trouvée pour le sol CAD, sol majoritairement calcaire, la CEC est probablement imposée par d'autres phases que la calcite, minérales (argiles, oxydes de fer) ou organiques.

## 1.6 Observation microscopique des phases minérales

Un ensemble de photos et de cartographies du sol avant contamination ont été réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM). L'observation s'est concentrée sur les principales phases réactives du sol, la calcite et les oxydes de fer, les argiles n'étant présentes qu'à l'état de traces. Un échantillon de photos est présenté, les cartographies EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) correspondantes ainsi que les conditions opératoires sont reportées à l'annexe A § 3.

### Vue d'ensemble

Une vue d'ensemble du sol permet de distinguer les différents compartiments mis en évidence par l'analyse pédologique (voir Fig. V.3). Le sol est constitué en majorité de grains de quartz sub-angulaires présentant un coating d'argiles. La calcite se présente sous plusieurs formes et dans le reste de la matrice solide plus ou moins détritique se

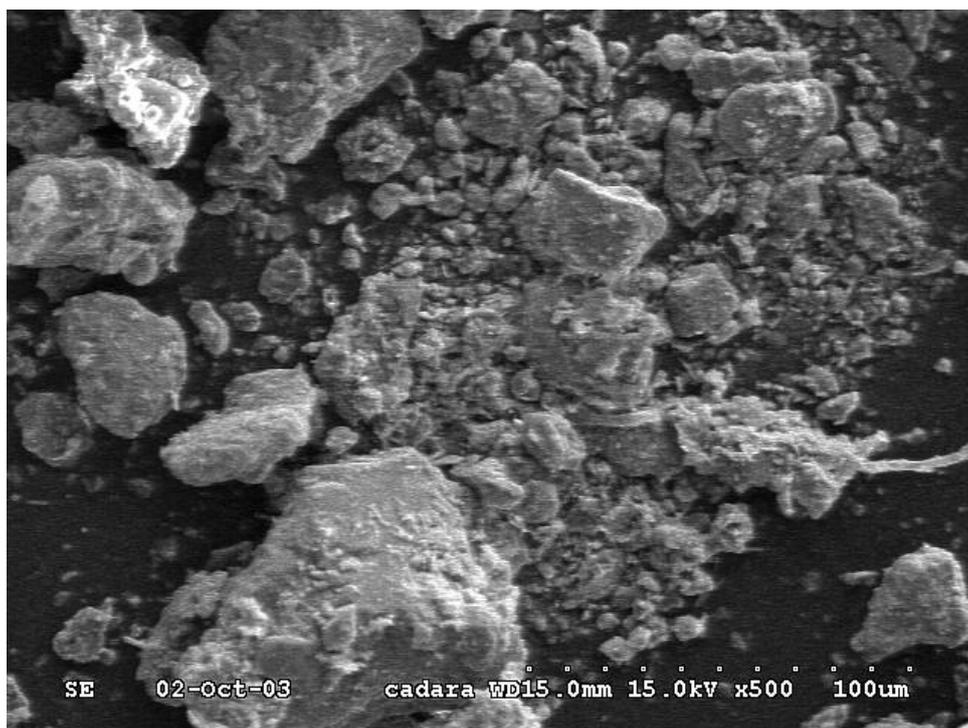


FIG. V.3 – Vue d'ensemble du sol CAD en MEB : grains de quartz dispersés, calcite, débris végétaux et argiles de recouvrement.

mélangent débris végétaux, oxydes de fer, argiles ainsi que d'autres phases cristallines comme l'apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ .

### Différentes formes de calcite dans le sol CAD

La calcite est présente dans le sol sous plusieurs formes<sup>(4)</sup> dont trois sont représentées Fig. V.4 : forme rhomboédrique, tubulaire et en réseau alvéolaire. La forme cristalline en rhomboèdre de  $\text{CaCO}_3$  caractérise une calcite automorphe probablement néoformée ou authigène. La calcite tubulaire correspond vraisemblablement à une précipitation sur des débris organiques (racines, radicelles). Enfin, les formes en réseau alvéolaire sont des formes typiques d'érosion.

### Phases comportant du Fe

L'analyse microscopique confirme la présence de phases réactives du fer avec l'observation d'oxydes de fer de formes principalement sphériques (voir Fig. V.5). L'analyse EDX révèle des associations Fe/Ca qui peuvent être attribuées à des carbonates de fer comme l'ankérite ( $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ). La présence de fer non associés aux éléments O, Ca et C reste non élucidée.

---

4. Plus de 170 formes de calcite sont connues dans la nature.

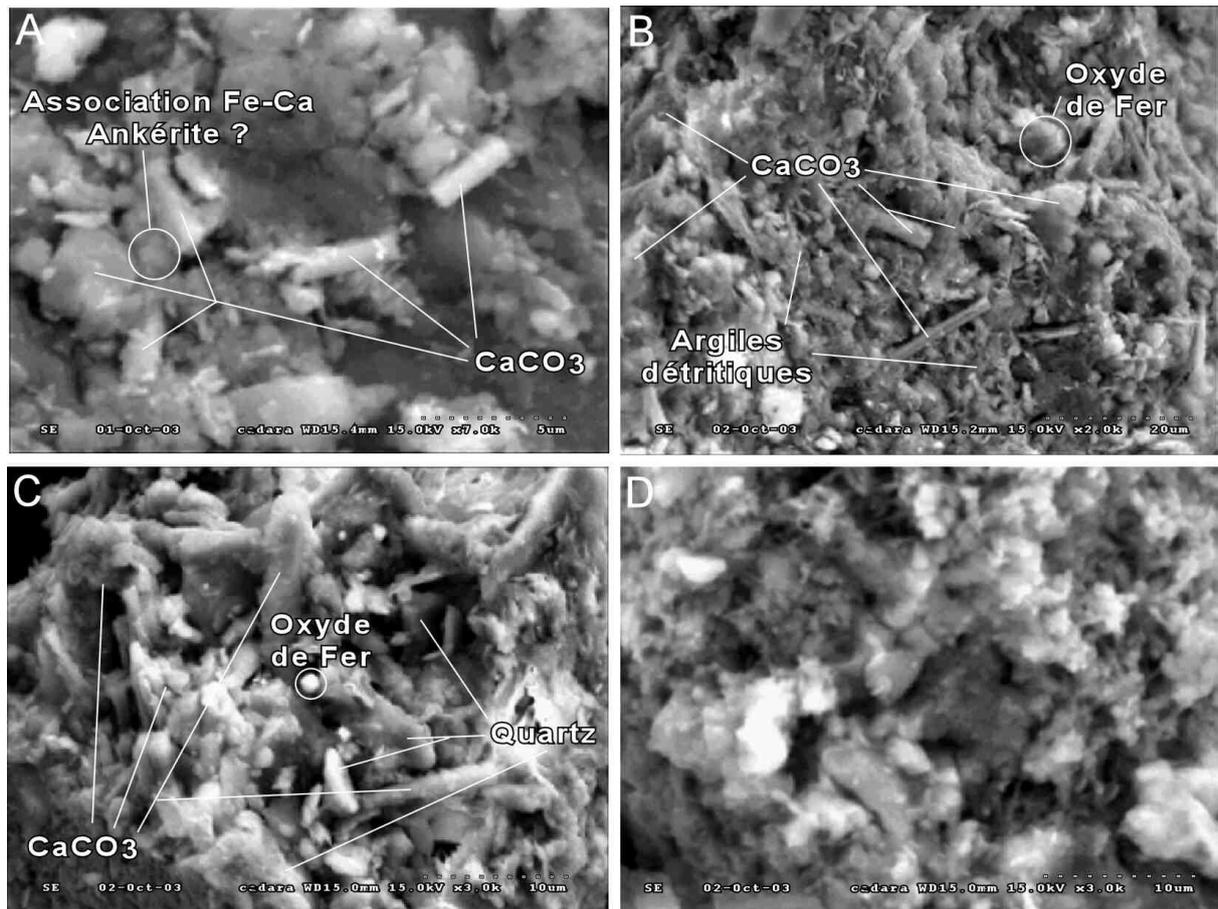


FIG. V.4 – Différentes formes de calcite observées dans le sol CAD. A) & B) calcite tubulaire, C) calcite rhomboédrique et D) réseau alvéolaire carbonaté (voir détails dans le texte).

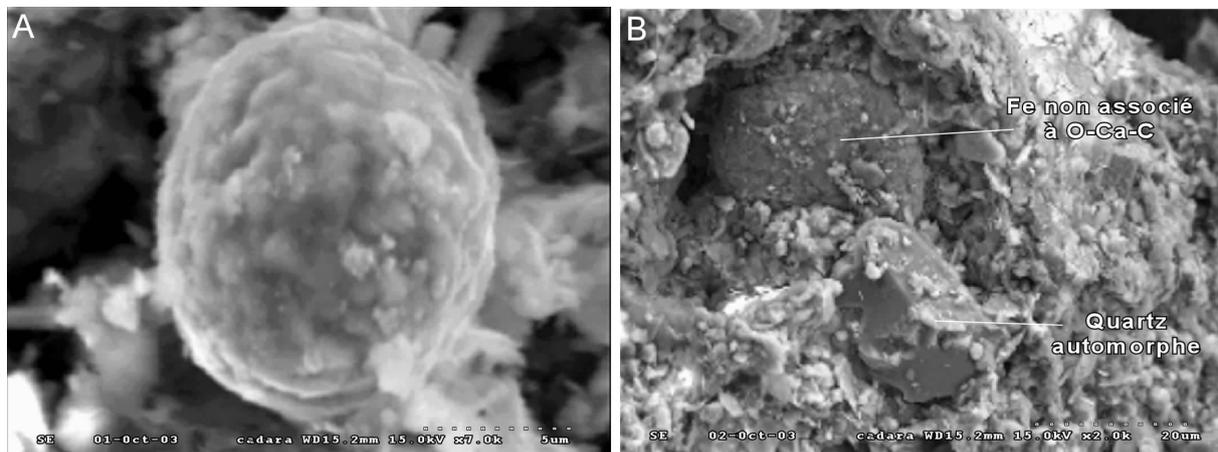


FIG. V.5 – Phases comportant du Fe dans le sol CAD. A) oxyde de fer et B) particule contenant du Fe non associé à O-Ca-C.

## 1.7 Isotherme d'adsorption BET – Surface spécifique du sol CAD

Les trois termes de porosité employés dans ce chapitre, macro-, méso-, et micro-porosité sont les mêmes que ceux utilisés pour la description de la porosité d'un sol (voir § II.1.2) mais ils correspondent à des définitions de taille totalement différentes compte tenu des pratiques courantes pour ce type d'analyse : micropores < 2 nm, mésopores 2 – 50 nm et macropores > 50 nm (Dabrowski, 2001, selon les recommandations IUPAC).

La connaissance de la réactivité des surfaces des solides est fondamentale pour comprendre les mécanismes à l'échelle moléculaire qui interviennent à l'interface solide/liquide (Dabrowski, 2001 ; Jones *et al.*, 1996a ; Sun *et al.*, 2003). La surface spécifique d'un solide dispersé (ici, le sol CAD) est un des paramètres principaux permettant de décrire cette réactivité. Le modèle de BET (Brunauer *et al.* (1938) cité dans Sun *et al.* (2003)) est un des plus couramment utilisé pour l'estimation de la surface spécifique d'un adsorbant. La méthode consiste à déterminer la quantité adsorbée sur la première couche à partir d'une isotherme d'adsorption, généralement obtenue avec l'azote à une température cryogénique ( $T = 78 \text{ K}$ ) ; la surface des pores est ensuite calculée en supposant que les molécules d'adsorbant recouvrent complètement la surface solide. L'ensemble des conditions opératoires est détaillé dans l'annexe A § 4. La surface spécifique du sol CAD selon la méthode BET est de :

$$\begin{aligned} - S_s &= 9,26 \pm 0,09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (80 \text{ }^\circ\text{C} - -900 \text{ min}) \\ - S_s &= 10,09 \pm 0,10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (200 \text{ }^\circ\text{C} - -900 \text{ min}) \end{aligned}$$

Cette valeur est nettement supérieure aux valeurs de surface spécifique des phases majoritaires qui la composent, principalement le quartz et la calcite. Pour un carbonate de calcium naturel une valeur de surface spécifique de l'ordre de  $0,20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  est classiquement mesurée (Mecherri *et al.*, 1990 ; Martin-Garin *et al.*, 2003). Pour le quartz, des mesures effectuées sur un matériau de référence provenant du Bureau of Community Reference (BCR) donnent une surface spécifique de  $S_s \approx 2,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  (Bassot *et al.*, 2003). La présence de phases argileuses, d'oxydes de fer et de matière organique détritique explique probablement cet écart. Enfin l'analyse de la forme de la courbe montre d'une part la présence de micropores et d'autre part une hysteresis typique des solides avec mésopores<sup>(5)</sup> qui concentrent la plus grande surface d'échange (Dabrowski, 2001).

## 1.8 Caractéristiques hydrologiques du sol CAD

La densité apparente sèche du sol CAD sur site est de  $\rho_d = 1,48 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-3}$ , la moyenne obtenue sur l'ensemble des colonnes est légèrement inférieure avec  $\rho_d = 1,37 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-3}$ . La conductivité hydraulique à saturation mesurée en colonne par la technique du perméamètre à charge variable (Musy *et al.*, 1991) est de  $K_s = 6 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  soit  $K_s = 2,2 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ . Les courbes caractéristiques  $h(\theta)$  et  $K(\theta)$  du sol en colonne n'ont pas été déterminées.

---

5. La forme de l'hysteresis ne semble pas montrer de types de mésopores dominants (pores en bouteille, etc.)

## 1.9 Biomasse du sol CAD

Une estimation de la flore totale du sol CAD par extraction à l'eau et ensemencement sur boîtes de Pétri (voir § VIII.4.1) donne une fourchette de  $2 \cdot 10^6 - 2 \cdot 10^7$  bactéries  $\cdot g^{-1}$  sol sec. Ces valeurs correspondent aux ordres de grandeur couramment trouvées dans les sols : Alexander (1977) donne des valeurs classiques de  $10^5 - 10^8$  bactéries  $\cdot g^{-1}$  sol sec obtenues par comptage sur boîtes, qui correspondent à des valeurs réelles (comptage direct par microscopie) de  $10^8 - 10^{10}$  bactéries  $\cdot g^{-1}$  sol sec. Seul 1 à 10 % de la flore totale du sol est en effet cultivable.

## 2 Contamination artificielle en $^{241}\text{Am}$ du sol CAD

La remobilisation du  $^{241}\text{Am}$  est effectuée à partir du sol CAD artificiellement contaminé par nos soins. Le choix de l'activité sur la phase solide en  $^{241}\text{Am}$  et le protocole de contamination sont détaillés ci-dessous.

### 2.1 Choix de la concentration de contamination

La concentration de contamination du sol en  $^{241}\text{Am}$  est déterminée de manière à pouvoir obtenir une activité en solution facilement mesurable, c'est-à-dire dosable par scintillation liquide (voir § VIII.2.1), ceci dans toutes les conditions d'études. Un calcul préliminaire conservatif utilisant une valeur de coefficient de partage de  $K_d = 10000 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$  (voir § III.4.2) et une activité en solution désirée de  $50 \text{ mBq} \cdot \text{mL}^{-1}$  donne une contamination de la phase solide minimum en  $^{241}\text{Am}$  de  $C_s = 500 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ . La contamination artificielle de l'ensemble des sols de l'étude est fixée à cette valeur qui correspond à une concentration de  $C_s \approx 1,6 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ .

### 2.2 Contamination sur sol humide par couches successives

Un protocole de contamination artificielle des sols en place au laboratoire depuis plusieurs années est utilisé (Roussel-Debet *et al.*, 1997). Le principe général est basé sur une contamination à la pipette de fines couches de sol, saturées en solution de sol. Le protocole complet est détaillé à l'annexe B § 2. Cette méthode de contamination sur sol humide présente deux avantages : (1) éviter toute remise en suspension de particules de sol contaminées en  $^{241}\text{Am}$ , et (2) obtenir une bonne homogénéité de contamination, qui résulte de la diffusion horizontale et en profondeur des gouttes de solution radioactive déposées sur le sol saturé et de la contamination par couches. Des essais préliminaires ont permis de vérifier l'obtention par ce protocole d'une contamination homogène en  $^{241}\text{Am}$  pour le sol CAD.

### 2.3 Interactions entre l'américium et les phases solides du sol CAD

Compte-tenu de la radioactivité des échantillons et de contraintes de radioprotection, il n'a pas été possible d'obtenir des images MEB du sol après contamination pour pré-

ciser les interactions entre l'Am et les phases solides du sol CAD. Quoi qu'il en soit, il est raisonnable de penser que ces nouvelles observations n'auraient amenées qu'une information qualitative sur la modification éventuelle des phases suite à l'apport d'américium (dissolution/re-précipitation, coating, etc.). Elles n'auraient en aucun cas permis de déterminer la nature des associations Am-minéraux en raison des concentrations trop faibles du radioélément dans le système. En conséquence et faute de données, les phases les plus réactives identifiées dans le sol, la calcite et les oxydes de fer désignées sous le terme de « phases porteuses », sont supposées être les phases sur lesquelles l' $^{241}\text{Am}$  est en majorité fixé (Davis *et al.*, 1990 ; Zhang *et al.*, 2002). La contamination en  $^{241}\text{Am}$  est également considérée majoritairement surfacique, même si l'existence de gangues de calcite entourant les atomes d'américium n'est pas à exclure. En effet la méthode de contamination qui apporte l'Am à la pipette en solution acide induit probablement de la dissolution et des re-précipitations de la calcite au niveau de la zone d'impact de la goutte.

L'estimation d'une contamination surfacique de l' $^{241}\text{Am}$  donne une contamination surfacique de  $C_s^s \approx 1,6 \cdot 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$  en considérant la mesure de surface spécifique obtenue par la méthode BET ( $\sim 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Un calcul probablement plus réaliste considérant que la totalité de l' $^{241}\text{Am}$  apporté se fixe sur la calcite, phase réactive majoritaire du sol ( $\sim 0,1 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1}$  de sol,  $S_s = 0,2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), fournit une valeur majorante de  $C_s^s \approx 8 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$ .

## 3 Solutions de sol

### 3.1 Solution naturelle du sol CAD

Afin de déterminer la composition chimique de la solution du sol CAD, une quantité de sol est mis en agitation dans de l'eau ultra-pure ( $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ ) en respectant un rapport  $V/M = 5$ . La composition chimique est suivie en fonction du temps jusqu'à l'équilibre, atteint au bout de deux mois. La composition de la solution prélevée et filtrée à  $0,45 \mu\text{m}$  est donnée dans le Tab. V.1.

La solution naturelle à l'équilibre du sol CAD est caractéristique d'une eau de sol calcaire, très peu minéralisée en dehors du calcium et des carbonates, avec juste un peu de magnésium et une faible fraction de composés organiques dissous. La concentration en nitrates apparaît assez élevée, sans que leur origine puisse être explicitée à partir des analyses pédologiques. Cependant, la solution apparaît sur-saturée en calcium et en carbonates, compte tenu qu'il s'agit d'un équilibre calcite-eau à pression atmosphérique dont le pH est de 8,2. Deux hypothèses sont possibles : (1) la calcite du sol a une solubilité différente de la calcite pure, ou (2) la solution n'est pas à l'équilibre. Néanmoins, la percolation de cette solution dans une colonne remplie de sol CAD ne change pas sa composition mais stabilise le pH à la valeur 7,6. Un rééquilibrage du pH à 8,2 est observé dans la solution hors colonne, de cinétique beaucoup plus rapide que celui du calcium et des carbonates, qui implique probablement la précipitation de calcite.

TAB. V.1 – Composition chimique de la solution naturelle du sol CAD.

pH = 8,2  
DOC<sup>†</sup> = 2 mg · L<sup>-1</sup>

	mg · L <sup>-1</sup>	mmol · L <sup>-1</sup>	meq · L <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,09	0,005	0,005
K <sup>+</sup>	1,00	0,026	0,026
Ca <sup>2+</sup>	39	0,97	1,95
Na <sup>+</sup>	0,14	0,007	0,007
Mg <sup>2+</sup>	1,5	0,062	0,123
Fe <sup>2+</sup>	0,105	0,002	0,004
		Σ =	~ 2,12
F <sup>-</sup>	0,1	0,005	-0,005
Cl <sup>-</sup>	0,1	0,003	-0,003
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	< 0,05	< 0,001	< -0,001
Br <sup>-</sup>	< 0,05	< 0,001	< -0,001
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,5	0,040	-0,040
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	< 0,05	< 0,001	< -0,001
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,3	0,003	-0,006
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		2,10	2,10
		Σ =	~ 2,16
		ΔÉlectroneutralité ~ 1%	

† DOC = carbone organique dissous

### 3.2 Solution artificielle du sol CAD

Une solution qui ne modifie pas les équilibres calco-carboniques du sol CAD en colonne est reconstituée artificiellement, pour lui garantir une composition constante. Baptisée « solution de référence » (REF), elle constitue la solution de fond de l'ensemble des solutions utilisées dans les expériences. Au vu de la composition de la solution naturelle à l'équilibre du sol CAD, la solution REF, de composition purement inorganique, est créée à partir d'eau (ultra-pure 18 MΩ · cm<sup>-1</sup>) mise en équilibre avec du carbonate de calcium (Aldrich CaCO<sub>3</sub> ≥ 99,0 % ACS Reagent, m<sub>CaCO<sub>3</sub></sub> = 5 g pour 1 L d'eau (sur-saturé)), sous une pression partielle de CO<sub>2</sub> dix fois supérieure à la P<sub>CO<sub>2</sub></sub> atmosphérique (bullage d'air enrichi en CO<sub>2</sub> à 3000 ppm soit log P<sub>CO<sub>2</sub></sub> = -2,5 — préparation Air Liquide). La composition obtenue est reportée dans le Tab. V.2. Elle présente un léger écart de composition avec la solution naturelle, jugé acceptable.

TAB. V.2 – Composition chimique de la solution artificielle de référence (REF) :  $\text{CaCO}_3$  en équilibre avec de l'eau à  $P_{\text{CO}_2} = 10 \times P_{\text{CO}_2}$ .

pH = 7,7
$\text{HCO}_3^- = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$
$\text{Ca}^{2+} = 44 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
$\log P_{\text{CO}_2} = -2,5$

### 3.3 Solutions d'exsudats artificiels

Les solutions d'exsudats artificiels sont préparées en combinant la solution de référence avec du glucose et/ou du citrate (Na-citrate ou acide citrique) à faible ( $10^{-4} \text{ M}$ ) et forte ( $10^{-2} \text{ M}$ ) concentrations. Certaines expériences sont effectuées à des concentrations intermédiaires ou plus élevées ( $10^{-3} \text{ M}$  et  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ). Les solutions sont préparées au moment des expériences, stérilisées par filtration à  $0,2 \mu\text{m}$  sur filtres polycarbonate (MILLIPORE™) et conservées en flaconnage stérile, sous bullage pour maintenir la  $P_{\text{CO}_2}$  de  $10^{-2,5}$ . Un contrôle de concentration est systématiquement effectué sur les solutions d'alimentation. Les produits de laboratoires utilisés pour la préparation de ces solutions sont reportés dans le Tab. V.3 :

TAB. V.3 – Références des exsudats artificiels utilisés.

nom	formule	$\mathcal{M}$ [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	référence
D(+) Glucose	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$	180,16	PROLABO™ Rectapur
Tri-Sodium Citrate	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7, 2\text{H}_2\text{O}$	294,10	PROLABO™ R.P Normapur AR
Acide Citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	192,12	SIGMA ALDRICH™



## **B** Chapitre VI

# Études en réacteurs fermés – Batch

LES EXPÉRIENCES en réacteurs fermés (ou batch) sont parmi les plus utilisées pour étudier les processus d'adsorption et de désorption des éléments réactifs (métaux lourds, radioéléments) dans les sols (OECD, 2000). Les données issues de ces études permettent d'estimer et de comprendre la mobilité des éléments et leur distribution dans le sol, et servent de support aux modèles. La distribution d'un élément entre le sol et la phase aqueuse est un processus complexe qui dépend de nombreux paramètres comme la nature chimique de l'élément ou les caractéristiques du sol (teneur en matière organique ou en argiles, texture du sol, pH). D'autres paramètres à prendre en compte sont la capacité d'échange cationique, la teneur en oxydes de fer et d'aluminium amorphes ou encore la surface spécifique (OECD, 2000). Les nombreux phénomènes et mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption (ou de désorption) d'un élément sur un sol ne peuvent être entièrement décrits par un simple modèle de laboratoire comme le batch. Néanmoins, même si l'ensemble des cas ne peut être couvert, ce type d'études fournit de nombreuses informations valables concernant l'adsorption d'éléments sur les sols (OECD, 2000).

## 1 Principe et méthode

Les expériences en batch permettent d'évaluer la mobilité de l'américium dans un sol via la détermination d'un coefficient de partage sol-solution du sol  $K_d$  [ $L^3 \cdot M^{-1}$ ], qui exprime la partition du soluté étudié entre la phase solide et la phase aqueuse. La méthode de détermination du  $K_d$  en batch consiste à mélanger une masse de sol et un volume de solution connus pendant une durée déterminée. Pour une étude de la sorption, c'est la solution apportée qui contient l'élément étudié, à une concentration connue. Pour des études en désorption, l'élément est déjà fixé sur la phase solide en proportions connues et passe en solution pendant l'expérience. A la fin de l'expérience, le liquide est séparé du solide par centrifugation, décantation et/ou filtration, la concentration résiduelle dans la phase liquide est mesurée et la fraction fixée est déduite par différence. Le coefficient de partage  $K_d$  [ $L^3 \cdot M^{-1}$ ] est alors calculé par le rapport des concentrations entre la quantité de soluté fixée sur la phase solide en fin d'expérience  $C_s^f$  [ $M \cdot M^{-1}$ ] et la concentration du soluté restant en phase aqueuse  $C_l$  [ $M \cdot L^{-3}$ ], au bout du temps  $t$  [T] selon l'équation III.13 51. La variation des concentrations initiales en solution (en sorption) ou sur le solide (en désorption) permet de tracer les isothermes de sorption et de désorption. La forme des

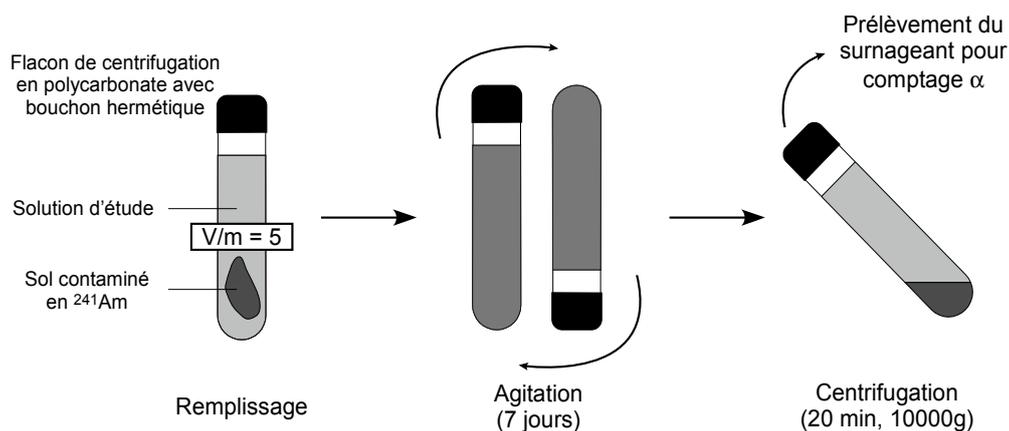


FIG. VI.1 – Principe des expériences en réacteurs fermés « batch ».

isothermes renseigne sur les interactions entre l'élément et la surface (EPA, 1999).

## 2 Protocole des batch $^{241}\text{Am}$ –sol CAD

L'étude de la remobilisation de l' $^{241}\text{Am}$  en réacteurs fermés correspond à une expérience de  $K_d$  en désorption. La durée de l'expérience est fixée à 7 jours. Trois réplicats et 2 blancs sont effectués par condition expérimentale. 8 g de sol humide ( $w = 15\%$  soit 7 g de sol sec et 1 g d'eau) contaminé en  $^{241}\text{Am}$  à  $500 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$  de sol sec sont mélangés dans un tube de centrifugation en polycarbonate (PC) de 50 mL (NALGÈNE™ Oak Ridge® à fermeture étanche) avec 34 mL de solution pour obtenir un rapport liquide/solide  $V/m$  de 5 (OECD, 2000). Les tubes sont placés à plat sur un plateau agitateur pendant 7 jours à  $\sim 300 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ , la vitesse étant ajustée en fonction de la texture du sol afin de garder les particules en suspension. La température est thermostatée à  $23^\circ\text{C}$ . Au bout de 7 jours, les tubes sont centrifugés 20 minutes à  $10000 \text{ g}$  (centrifugeuse HERAEUS™ Biostratos®, rotor Falcon). Le surnageant est prélevé sous sorbonne en  $2 \times 15 \text{ mL}$  dans deux flacons de scintillation pour le dosage de l' $^{241}\text{Am}$ . Parallèlement, deux blancs, sans sol et remplis d'une solution contaminée en  $^{241}\text{Am}$  à  $250 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$ , sont effectués pour chaque conditions afin de quantifier l'adsorption de l'américium sur le dispositif expérimental (plus particulièrement sur les parois des tubes de centrifugation). Un aliquot est prélevé à  $t_0$ . 20 mL de la solution sont directement prélevés en fin d'expérience. Enfin afin de vérifier les bilans de masse en américium et de quantifier l'adsorption sur les parois (blancs), les parois sont rincées trois fois à l'acide nitrique dilué. L' $^{241}\text{Am}$  est dosé dans l'aliquot, la solution prélevée et la solution de rinçage.

## 3 Limites générales de la méthode

Les limites de l'approche en batch résident essentiellement dans l'utilisation et dans la signification que l'on accorde au coefficient  $K_d$  déterminé. Le coefficient de partage  $K_d$

est censé refléter la partition du soluté entre phase solide et aqueuse à l'équilibre thermodynamique. Or d'une part l'équilibre n'est pas forcément atteint dans les expériences, et d'autre part l'équation III.13 n'est pas une réaction thermodynamique car elle ne conserve pas la masse de sites disponibles (Van der Lee, 1997) (voir § III.4). Le concept de  $K_d$  n'est donc qu'une description macroscopique de la rétention des solutés qui ne permet pas de distinguer les différents mécanismes : adsorption (physique ou chimique) sur les grains solides du sol, précipitation, adsorption sur la paroi des micro-organismes, absorption dans les micro-organismes, etc. Enfin les conditions expérimentales de l'essai batch sont assez éloignées de conditions in situ. En effet, (1) l'agitation permanente des batch augmente la surface spécifique des particules, qui peuvent être brisées, et favorise l'accès du soluté à tous les sites de rétention et (2) le ratio  $V/m$  est nettement supérieur à celui existant sur le terrain. L'utilisation des valeurs de  $K_d$  obtenues pour estimer la mobilité d'un soluté dans un sol in situ doit donc être effectuée avec la plus grande prudence.

Malgré ces limitations, les expériences en batch restent utiles pour obtenir rapidement et à moindres frais les grandes lignes des comportements de sorption et de remobilisation d'éléments dans différentes conditions rencontrées dans les sols. Elles restent également la technique la plus utilisée avec de nombreuses données disponibles pour comparaison dans la littérature. L'étude plus fine des phénomènes de sorption ou de désorption, notamment de leur cinétiques respectives pourra être effectuée à l'aide de techniques plus adaptées comme les réacteurs à flux continu (Martin-Garin, 2000 ; Martin-Garin *et al.*, 2003 ; Szenknect, 2003).

## 4 Conditions expérimentales testées en batch

La figure VI.2 reprend de façon synthétique l'ensemble des expériences réalisées en réacteurs fermés batch.

Référence	Glucose	Na-Citrate
- REF	- Glucose = $10^{-4}$ M - Glucose = $10^{-2}$ M	- Na-Citrate = $10^{-4}$ M - Na-Citrate = $10^{-2}$ M
Ac. Citrique	Glucose + Na-Citrate	Glucose + Ac. Citrique
- Ac. Citrique = $10^{-4}$ M - Ac. Citrique = $10^{-2}$ M	- Gluc + Na-Cit = $10^{-4}$ M - Gluc + Na-Cit = $10^{-2}$ M	- Gluc + H-Cit = $10^{-4}$ M - Gluc + H-Cit = $10^{-2}$ M

FIG. VI.2 – Récapitulatif des expériences réalisées batch.



## **B** Chapitre VII

# Études en colonnes de sol

LES ÉTUDES en colonnes permettent d'appréhender simultanément et dynamiquement les processus d'écoulement et de rétention dans un sol. Le principe de ce type d'expérience est décrit dans ce chapitre, de même que ses avantages et ses limites. L'ensemble du dispositif expérimental mis en place est aussi détaillé. Le principe de la caractérisation des écoulements par traçage selon une approche issue de la dynamique des systèmes est expliqué.

## 1 Colonnes : avantages et généralités

Le modèle expérimental de type colonne est utilisé comme réacteur ouvert. Il permet l'étude dynamique du transfert de solutions ou la lixiviation d'espèces présentes dans la colonne en contrôlant les paramètres physico-chimiques des solutions entrantes (pH, température, force ionique, concentration en ligands, etc.), les paramètres physiques du milieu poreux dans la colonne (longueur, masse de solide, porosité) et l'hydrodynamique du système (flux, teneur en eau, etc.). Ce système possède de nombreux avantages (Schweich *et al.*, 1981 ; Vauclin, 1990 ; Sigg *et al.*, 2000), avec entre autres :

- une échelle d'observation correspondant à une échelle locale macroscopique (voir § II.1.2 – Notion d'échelle) ;
- l'utilisation d'un milieu poreux structuré à la différence d'un réacteur fermé ;
- une séparation des phases en sortie non nécessaire ;
- la possibilité d'étudier la réversibilité des échanges sans avoir à perturber le réacteur par la séparation des phases ;
- des vitesses d'écoulement imposées au système pouvant être du même ordre de grandeur que celles observées sur le terrain.
- la possibilité de faire varier les vitesses d'écoulement pour étudier l'influence du temps de séjour sur la sorption ou le retard.

Deux types de colonnes peuvent être mis en place, les colonnes de sol non perturbé et les colonnes de sol uniformément remplies de sol tamisé. Le premier type correspond à des carottes de sol non perturbé qui peuvent être insérées en colonnes. Plus représentatives en terme de structure du milieu poreux (macropores, fissures, agrégats), elles sont très sensibles à l'échantillonnage et peuvent poser des problèmes de reproductibilité d'une colonne à l'autre. Elles sont principalement utilisées pour des études spécifiques sur les

écoulements en milieu poreux (Seyfried *et al.*, 1987 ; Magesan *et al.*, 1995 ; Perfect *et al.*, 2002). Pour les études portant principalement sur les interactions physico-chimiques entre une solution, un ou plusieurs polluants et un milieu poreux, des colonnes de sol remplies uniformément sont préférées (Martens, 1993 ; Faure, 1994 ; Pallud, 2000 ; Martin-Garin, 2000 ; Crançon, 2000 ; Février, 2001 ; Szenknect, 2003). La complexité de l'information structurale est perdue mais il reste néanmoins une structure qui est homogène, reproductible et plus aisément identifiable. C'est ce dernier type de colonne qui est utilisé dans ce travail.

En résumé, les colonnes de laboratoire offrent la possibilité de travailler en conditions dynamiques contrôlées à une échelle macroscopique, se rapprochant de la réalité du terrain et permettant une manipulation aisée.

## 2 Les colonnes de laboratoire en pratique

### 2.1 Types de colonnes

Le choix du type de colonne à utiliser est guidé par un ensemble de contraintes aussi bien pratiques que financières. Dans ce travail, les principales contraintes sont imposées par les normes de radioprotection inhérente à l'étude de l'américium (Delacroix *et al.*, 1994). Les colonnes sont remplies de sol initialement contaminé en  $^{241}\text{Am}$ . Pour éviter toute resuspension de particules fines contaminées, le sol est maintenu en permanence à une teneur en eau massique  $\geq w = 15\%$ . Le remplissage s'effectue donc avec un sol humide qui impose l'utilisation de colonnes annulaires afin de garantir un remplissage parfaitement homogène du milieu poreux et une bonne reproductibilité entre colonnes (Pallud, 2000). Compte tenu de l'activité de la phase solide ( $500 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$  de  $^{241}\text{Am}$ ) et afin de respecter l'activité maximale manipulable sous sorbonne<sup>(1)</sup> les dimensions des colonnes sont fixées ainsi : hauteur = 15 cm et diamètre = 3 cm, soit un volume =  $106 \text{ cm}^3$ . La masse de sol sec par colonne est de  $\sim 150 \text{ g}$ , soit une activité totale de  $\sim 7,5 \cdot 10^4 \text{ Bq}$  par colonne. Les dimensions des colonnes, notamment le ratio entre hauteur et diamètre peuvent influencer sur leur comportement hydrodynamique en particulier sur les colonnes insaturées (effets de bords, conditions aux limites). La faisabilité de colonnes insaturées des dimensions décrites a du être vérifiée.

Les colonnes sont construites sur mesure en plexiglass. Elles sont composées à partir d'anneaux ( $h = 7 \text{ cm}$ ), d'une embase ( $h = 1 \text{ cm}$ ) et d'une tête de colonne, assemblés ensemble par des chaînes ; l'étanchéité est réalisée par joints toriques. Les anneaux destinés aux colonnes insaturées sont percés pour permettre les échanges avec l'atmosphère. L'assemblage (de bas en haut) pour les deux types de colonnes est le suivant (voir Fig. VII.1) :

- colonne saturée en eau : une embase avec un filtre d'entrée en polycarbonate de  $12 \mu\text{m}$  (MILLIPORE™) et une grille de protection en polypropylène de  $500 \mu\text{m}$  (SPECTRUM MICROGON™) + deux anneaux + un filtre de sortie en fluorocarbone de  $70 \mu\text{m}$  (SPECTRUM™) + une tête de colonne
- colonne insaturée en eau : une embase avec un filtre de sortie en fluorocarbone de  $70 \mu\text{m}$  (SPECTRUM™) et une grille de protection en polypropylène de  $500 \mu\text{m}$

---

1. la lourdeur d'expériences en boîte à gants est ainsi évitée



Colonne insaturée en eau

Colonne saturée en eau

FIG. VII.1 – Colonnes annulaires de sol utilisées.

(SPECTRUM MICROGON™) + deux anneaux + un filtre d'entrée en polycarbonate de  $12\ \mu\text{m}$  (MILLIPORE™) + un anneau + une tête de colonne avec goutteur.

## 2.2 Remplissage

Le sol est mis en place humide dans les colonnes, à une teneur en eau massique d'environ  $w = 15\ \%$  ajustée juste avant remplissage. Le protocole de remplissage est adapté de Pallud (2000) pour obtenir, de façon reproductible, une masse volumique sèche apparente homogène sur l'ensemble de la colonne. Il consiste à apporter le sol par quantité fixe (21 g) et à le tasser avec un tournevis plat (20 coups de tournevis par apport de sol). Deux anneaux supplémentaires (une colonne est composée au final de deux anneaux) sont remplis afin d'assurer un remplissage homogène jusqu'au sommet de la colonne ; ils sont ensuite retirés. L'homogénéité du remplissage a été vérifiée lors de la mise au point des protocoles expérimentaux en utilisant un banc d'auscultation  $\gamma$  (Szenknect, 2003). Le principe de cet appareil est détaillé à l'annexe B § 3.

## 2.3 Mise en eau des colonnes

### Mise en eau des colonnes saturées

Préalablement à leur mise en eau, une circulation de protoxyde d'azote  $\text{N}_2\text{O}$  à 1 bar pendant 20 minutes permet de remplacer l'air des colonnes. Le protoxyde d'azote étant plus soluble dans l'eau que l'air, une meilleure saturation est atteinte lors de la mise en eau (Martin-Garin, 2000). La mise en eau des colonnes saturées s'effectue dans le même sens que l'écoulement, c'est-à-dire de bas en haut à un débit de  $0,04\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . La colonne est laissée en percolation à ce débit pendant deux jours afin d'atteindre une saturation

optimale. Une rampe programmée permet de passer progressivement du débit de mise en eau au débit de travail de  $0,16 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  en 6 à 12 heures. Toute la solution éluée dans cette phase de mise en eau est collectée.

### Mise en eau des colonnes insaturées

La mise en eau des colonnes insaturées s'effectue par le haut de la colonne à l'aide d'un goutte-à-goutte au débit de percolation ( $0,04 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Le suivi de la mise en eau d'une colonne insaturée a été effectuée sur le banc d'auscultation  $\gamma$  lors d'essais préliminaires. Il est représenté Fig. VII.2. La solution s'infiltre dans la colonne par gravité et capillarité. La solution atteint la base de la colonne avant que celle-ci ne soit entièrement saturée et à un certain moment le profil de teneur en eau est homogène dans la colonne. Si la base de la colonne n'est pas soumise à une succion (pompe), la colonne s'humidifie alors progressivement en partant du bas pour finalement atteindre une teneur en eau se rapprochant de la saturation. En pratique, la phase de mise en eau est terminée quand le profil de teneur en eau est homogène, moment où la pompe de sortie est enclenchée.

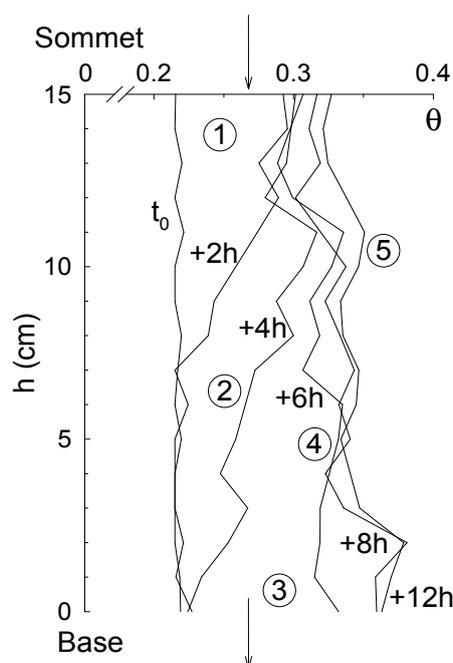


FIG. VII.2 – Suivi dans le temps par auscultation  $\gamma$  du profil d'infiltration lors de la mise en eau d'une colonne insaturée ( $q = 0,25 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ ). ① humidification initiale du haut de la colonne, ② progression du front d'infiltration vers la base, ③ humidification progressive de la base – sortie de l'eau en base de colonnes, ④ établissement d'un profil homogène de teneur en eau, ⑤ saturation progressive de la colonne par la base en l'absence de succion.

## 2.4 Dispositif expérimental des colonnes

Le dispositif expérimental mis en place (voir Fig. VII.3) reprend en grande partie les dispositifs utilisés dans des études similaires (Artinger *et al.*, 1998 ; Padilla *et al.*, 1999 ; Martin-Garin, 2000 ; Février, 2001). Le dispositif se décompose de trois parties : la colonne en elle-même, la ligne d'alimentation en amont de la colonne et la ligne de collecte en aval. Ces parties présentent de légères différences entre le montage saturé et le montage insaturé.

### Dispositif des colonnes saturées

**Colonne** Les colonnes saturées sont percolées de bas en haut pour éviter tout drainage du système. La masse des colonnes est suivie en continu par pesée sur une balance (DENVER INSTRUMENT™ XL-6100, précision 0,1 g).

**Ligne amont** La solution d'alimentation est conservée en bonbonne (stérile pour les solutions contenant du glucose et/ou du citrate) avec un bullage identique à celui de la solution de référence (air enrichi en CO<sub>2</sub>) afin d'éviter toute précipitation de calcite (voir § V.3). La solution est injectée en base de colonne avec une pompe HPLC GILSON™ 307<sup>(2)</sup>. Une vanne d'injection 7 voies (PHARMACIA BIOTECH™ V-7) est placée entre la pompe et la colonne. Elle est utilisée lors des traçages pour l'injection de créneaux de tritium.

**Ligne aval** La ligne aval est composée d'une série de détecteurs analytiques en ligne et d'un collecteur de fraction. Les détecteurs comprennent une sonde de conductivité et de pH en série (PHARMACIA BIOTECH™ pH & Conductivity flow cells) (voir § VIII.1.1) ainsi qu'un scintillateur liquide en ligne pour la mesure du tritium (PACKARD™ FloOne® 505 TR) (voir § V.2.3). La ligne se termine par un collecteur de fractions (GILSON™ 202 ou PHARMACIA BIOTECH™ Superfrac) qui récupère l'ensemble des éluats de colonne directement en flacon de scintillation en verre de 20 mL (PACKARD™).

**Connectiques et vannes** Une série de vannes 4 voies (HAMILTON™ modèle HVP) permet d'orienter le flux afin de mettre en ligne les appareils lorsque nécessaire (par exemple lors de traçage), d'effectuer le rinçage des capillaires ou encore de dévier le flux des sondes de conductivité et de pH pour en effectuer l'étalonnage. Des connectiques et tubes « flangeless » de chromatographie basse pression sont utilisés, en particulier des tubes No-Ox® en téflon gainé PVDF, inerte et imperméable à l'oxygène de diamètre interne  $\varnothing = 0,5$  mm (INTERCHIM™).

---

2. Les avantages de ce type de pompe sont la précision du débit délivré ( $\Delta < 2$  %) même en cas d'augmentation de la pression dans le circuit causée par exemple par un colmatage partiel en sortie de colonne, une protection en cas de surpression trop importante dans le circuit ou encore la possibilité de programmer des rampes d'augmentation de débit pour passer progressivement du débit de mise en eau ( $Q = 0,04$  mL · min<sup>-1</sup>) au débit de percolation (0,16 mL · min<sup>-1</sup>).

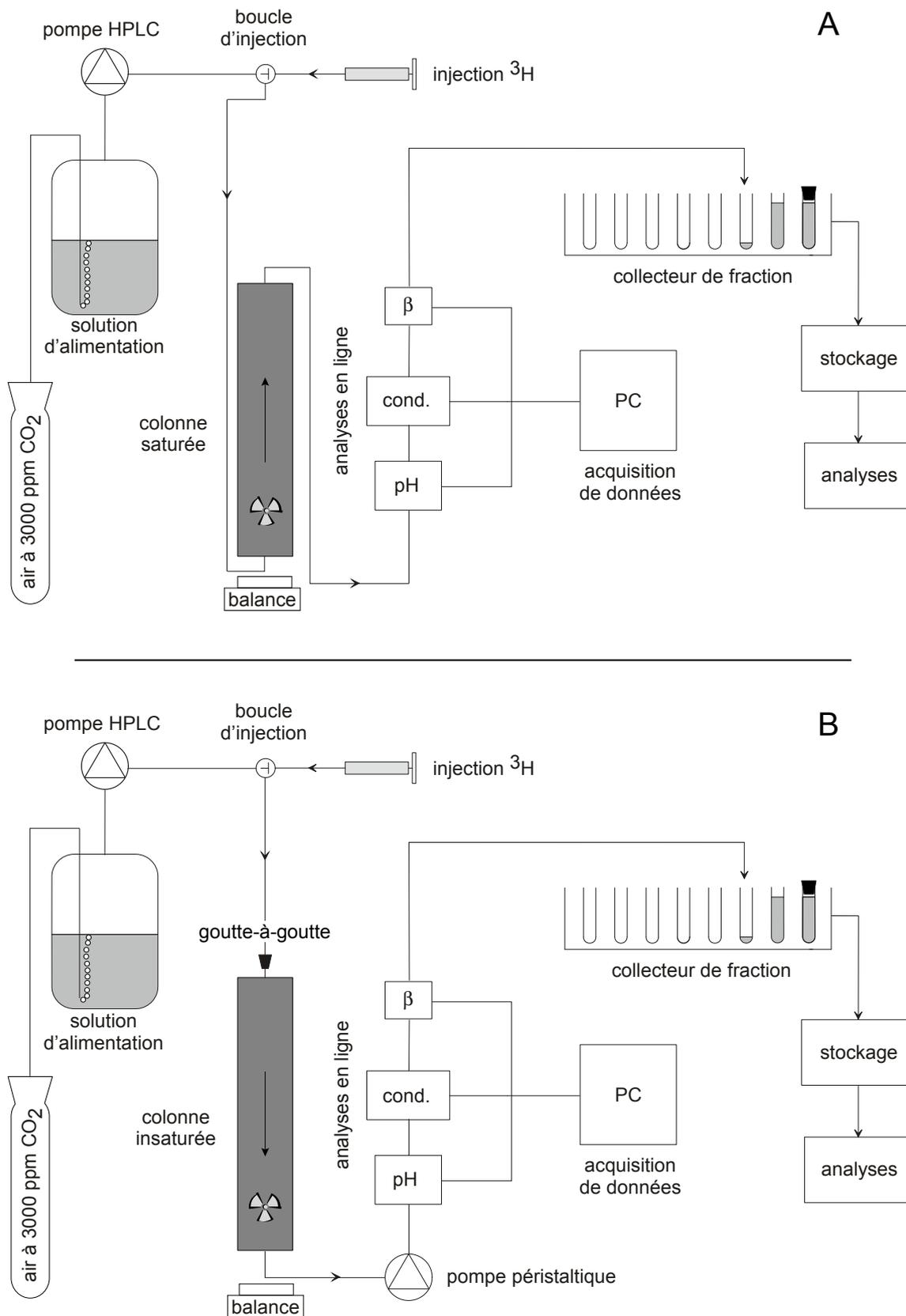


FIG. VII.3 – Schéma du dispositif expérimental en colonne. A) colonne saturée en eau et B) colonne insaturée en eau. Noter les sens d'écoulements opposés et la pompe en aval du montage insaturé.

### Dispositif des colonnes insaturées

**Colonne** La principale différence entre les colonnes insaturées et saturées provient du sens de l'écoulement. Il s'effectue dans le sens gravitaire pour les colonnes insaturées. La solution est apportée à un goutteur (pour l'obtention de gouttes régulières) au sommet de la colonne qui comporte un anneau supplémentaire, non rempli de sol. Cette hauteur supplémentaire fournie par l'anneau permet aux gouttes d'avoir l'énergie potentielle suffisante pour se briser sur une grille<sup>(3)</sup> placée en tête de colonne à cet effet. Ce dispositif permet de garantir une bonne dispersion des gouttes sur l'ensemble de la surface d'entrée de la colonne, favorise un front d'humidification homogène et évite la formation d'un creux dans le sol à l'aplomb de l'impact des gouttes. Un filtre en polycarbonate 12  $\mu\text{m}$  est placé entre la grille et la surface sol. Les colonnes comportent des trous latéraux qui permettent les échanges gazeux avec l'atmosphère.

**Ligne amont** Identique aux colonnes saturées

**Ligne aval** Une seconde pompe est disposée en sortie de colonne pour entraîner le flux d'eau au même débit que le débit d'entrée. Une pompe péristaltique est utilisée (ISMATEC™ IP® équipée de tubes Tygon Manifold® de diamètre interne  $\varnothing = 0,44$  mm) car contrairement aux pompes HPLC, ce type de pompe ne se désamorçait pas au passage des bulles d'air, régulièrement présentes à la sortie des colonnes insaturées. Le reste du dispositif d'analyse et de collecte est identique à celui décrit pour les colonnes saturées. Seule la durée des collectes est supérieure (500 min), adaptée au débit d'écoulement de  $0,04 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 2.5 Types d'écoulements et débits de travail

### Colonnes saturées

Les expériences sont effectuées en régime hydraulique permanent. En colonne saturée, la vitesse maximum d'infiltration  $q_{max}$  est égale à la conductivité hydraulique à saturation  $K_s$ . Le débit maximum utilisable est défini par  $Q_{max} = S \cdot q_{max} = S \cdot K_s$ . Pour une colonne de 3 cm de diamètre ( $S = 7,07 \text{ cm}^2$ ) et un  $K_s = 2,2 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$  on obtient un  $Q_{max} = 0,26 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le débit choisi pour l'ensemble des colonnes saturées est  $Q = 0,16 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (soit une vitesse de Darcy de  $q = 1,36 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ ). Ce débit correspond, compte tenu des dimensions des colonnes, aux vitesses classiquement utilisées pour les études de transfert de solutés dans les sols (Ma *et al.*, 1996).

### Colonnes insaturées

Les expériences sont effectuées en régime hydraulique permanent. En colonne insaturée, la teneur en eau et le débit d'écoulement sont liés (par la courbe caractéristique  $h(\theta)$ ). A une teneur en eau ne correspond qu'un seul débit d'écoulement possible. Le débit choisi pour l'ensemble des colonnes insaturées est  $Q = 0,04 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (soit une vitesse

---

3. Cette grille est en réalité composée de deux grilles de maille 0,5 mm collées avec une rotation de 45° qui favorise l'éclatement des gouttes

de Darcy de  $q = 0,34 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$ ) qui correspond expérimentalement à une teneur en eau  $\theta \approx 40-45 \%$ . Ce débit est du même ordre que ceux utilisés en colonnes insaturées remplies de sol de texture comparable (Pallud, 2000). L'idée générale des écoulements permanents en colonne insaturée est de garder un profil de teneur en eau homogène sur toute la hauteur de la colonne. Les deux pompes utilisées au même débit permettent de créer un écoulement en gardant ce profil homogène. En pratique, le colmatage et/ou l'aspiration de bulles d'air en base de colonne nécessite l'utilisation d'un débit légèrement supérieur en sortie de colonne afin d'obtenir un état de pseudo-équilibre<sup>(4)</sup>. Dans tous les cas, les régulations de débits doivent être exécutées de manière très progressive pour essayer de ne pas rompre l'écoulement et de rétablir un profil de teneur en eau homogène. Sans l'aide d'un banc d'auscultation  $\gamma$ , seule la masse de la colonne et une évaluation « à l'œil » très subjective de l'homogénéité d'humidification (parois de la colonne, filtre de sortie) permet de renseigner l'expérimentateur. Les colonnes insaturées sur le sol CAD montrent enfin une augmentation de la teneur en eau à mesure du vieillissement des colonnes.

## 2.6 Arrêt et destruction des colonnes

Le choix de l'arrêt d'une colonne intervient soit après une durée suffisante d'expérience, soit en cas de vieillissement avancé de la colonne (généralement caractérisé par des modifications de l'hydrodynamique : courts-circuits, colmatage, etc. ) voire de destruction complète. Dans ce travail, la durée des colonnes a été de l'ordre de 150 volumes de pores pour les colonnes saturées et de 20 à 50 volume de pores pour les colonnes insaturées. Cette durée est limitée car les solutions apportées sont agressives pour le milieu poreux (destabilisation des complexes argilo-humiques, dissolution de la matrice carbonatée). La durée de vie d'une colonne percolée par une solution de sol à l'équilibre peut en revanche atteindre plusieurs milliers de volumes de pores (Szenknect, 2003).

En fin d'expérience, la colonne est isolée du montage et laissée en drainage par écoulement gravitaire pour obtenir un sol avec  $w \sim 20 - 25 \%$  plus facilement manipulable. La colonne de sol est démontée coupée en tranches de 1 cm d'épaisseur. Chaque tranche est minéralisée selon le protocole décrit § VIII.3 afin d'obtenir le profil d'<sup>241</sup>Am. Les éléments majeurs (en particulier Fe et Ca) sont ensuite dosés par ICP-AES à partir des minéralisats dilués (voir § VIII.1.8).

## 2.7 Limites

Les expériences en colonnes ont de multiples avantages mais présentent néanmoins quelques inconvénients. La mise en place et le suivi d'une colonne sont plus complexes et plus lourds à gérer qu'une série de réacteurs fermés (temps, matériel). Il est ainsi rare de pouvoir multiplier le nombre de répliqués. En plus de ses limitations générales s'ajoutent

---

4. En cas de colmatage, le débit de sortie devient inférieur au débit d'entrée : la colonne prend de l'eau. Si le débit de sortie est plus important que celui d'entrée, la colonne s'assèche progressivement par le bas. La pompe aval finit par aspirer de l'air : la colonne reprend lentement de l'eau qui est à nouveau aspirer par la pompe quand la base de la colonne est assez humide. Si un flux sans bulles est généralement obtenu en début de colonne, l'utilisation d'un débit légèrement supérieur est le seul moyen par la suite de conserver une teneur en eau constante dans la colonne, au détriment de l'homogénéité du profil d'eau, probablement imparfaite

des contraintes spécifiques à cette étude. Comme souligné précédemment, en l'absence de banc d'auscultation  $\gamma$  une grande partie des informations sur l'état hydrologique de la colonne, qui dépend de la connaissance de la teneur en eau, provient de la masse de la colonne. La mesure de cette masse est sujette à plusieurs sources d'erreurs : précision de la balance, poids et contraintes sur les capillaires, zones d'eau morte mais surtout l'aspiration variable de la sorbonne sous laquelle est installé le montage. En pratique, le volume des colonnes de sol étant approximativement de 100 g, une erreur de 1 g sur la masse de la colonne correspond à une erreur de 1 % sur la teneur en eau volumique. L'erreur sur la teneur en eau est ainsi l'erreur prépondérante dans les études en colonnes (Padilla *et al.*, 1999) et elle se répercute sur l'ensemble des autres paramètres (volume de pores, vitesse de pores réelle, temps de séjour, etc.).

## 2.8 Conditions expérimentales testées en colonnes

La figure VII.4 reprend de façon synthétique l'ensemble des expériences réalisées en colonnes saturées et insaturées.

COLONNES SATUREES	Sous saturée Ca <sup>2+</sup>	Glucose	COLONNES INSATUREES
<p>Référence</p> <p>q=1,3 cm/h</p> <p>- REF</p>	<p>q=1,3 cm/h</p> <p>- REF</p> <p>- [Ca<sup>2+</sup>] = 20 mg.l<sup>-1</sup></p> <p>- [Ca<sup>2+</sup>] = 0 mg.l<sup>-1</sup></p> <p>- [Ca<sup>2+</sup>] = 0 mg.l<sup>-1</sup> + [NaCl] = 3.10<sup>-2</sup> M</p>	<p>Glucose</p> <p>q=1,3 cm/h</p> <p>- REF</p> <p>- Glucose = 10<sup>-4</sup> M</p> <p>- Glucose = 10<sup>-2</sup> M</p>	<p>Référence</p> <p>q=0,3 / 0,6 cm/h</p> <p>- REF</p>
<p>Na-Citrate</p> <p>q=1,3 cm/h</p> <p>- REF</p> <p>- Na-Citrate = 10<sup>-4</sup> M</p> <p>- Na-Citrate = 10<sup>-2</sup> M</p>	<p>Glucose + Na-Citrate (1)</p> <p>q=1,3 cm/h</p> <p>- REF</p> <p>- Gluc + Na-Cit = 10<sup>-4</sup> M</p> <p>- Gluc + Na-Cit = 2,5.10<sup>-2</sup> M</p>	<p>Glucose + Na-Citrate (2)</p> <p>q=1,3 cm/h</p> <p>- REF</p> <p>- Gluc + Na-Cit = 10<sup>-4</sup> M</p> <p>- Gluc + Na-Cit = 10<sup>-3</sup> M</p> <p>- Gluc + Na-Cit = 10<sup>-2</sup> M</p>	<p>Glucose (1)</p> <p>q=0,3 cm/h</p> <p>- REF</p> <p>- Glucose = 10<sup>-4</sup> M</p> <p>- Glucose = 10<sup>-3</sup> M</p>
<p>Glucose + Na-Citrate (3)</p> <p>q=1,3 cm/h</p> <p>- Gluc + Na-Cit = 10<sup>-2</sup> M</p>	<p>Glucose + Ac. Citrique (1)</p> <p>q=1,3 cm/h</p> <p>- Gluc + H-Cit = 10<sup>-2</sup> M</p>	<p>Glucose + Ac. Citrique (2)</p> <p>q=1,3 cm/h</p> <p>- Gluc + H-Cit = 10<sup>-2</sup> M</p>	<p>Glucose (2)</p> <p>q=0,3 cm/h</p> <p>- REF</p> <p>- Glucose = 10<sup>-4</sup> M</p> <p>- Glucose = 10<sup>-2</sup> M</p>

FIG. VII.4 – Récapitulatif des expériences réalisées en colonnes. Les solutions d'alimentation successives sont mentionnées par colonne.

### 3 Caractérisation expérimentale et modélisation des écoulements

La caractérisation des écoulements à l'échelle de cette étude a deux objectifs principaux, d'une part évaluer la reproductibilité des écoulements entre les différentes colonnes et suivre leur évolution temporelle au cours d'une même expérience, et d'autre part déterminer quels types d'écoulements interviennent dans le milieu poreux.

#### 3.1 Analyse des courbes de percée

L'analyse des courbes de percée permet la caractérisation des écoulements à travers d'une part l'examen de la forme de la courbe et d'autre part la détermination des moments temporels.

##### Forme de la courbe de percée

La forme de la courbe de percée du traceur renseigne sur le comportement interne du fluide dans la colonne (voir § IV.2.2). En résumé :

- un pic de restitution quasi symétrique est signe d'un milieu homogène,
- une courbe de restitution avec front raide et traînée traduit la présence de zones stagnantes,
- une courbe de restitution avec deux ou plusieurs pics traduit la présence de court-circuit ou d'un écoulement régionalisé (par ex. présence de macropores).

##### Moments de la courbe de percée

L'analyse des moments d'une courbe de restitution expérimentale permet la détermination du taux de restitution du soluté (bilan de masse) et le calcul du facteur de retard. Elle est possible quelle que soit la forme de la fonction d'entrée et les caractéristiques du traceur employé (Schoen *et al.*, 1999 ; Pang *et al.*, 2003, par ex.). Les moments temporels sont obtenus à l'aide de programmes spécifiques (par ex. feuille de calcul MathCAD - voir annexe C § 1).

**Moment d'ordre 0 – Bilan de masse :** Le moment d'ordre 0 correspond à la surface sous la courbe, soit une masse. Il est défini comme :

$$\mu_0(C(t)) = \int_0^{\infty} C(t)dt \quad (\text{VII.1})$$

Par définition le moment d'ordre 0 d'une fonction normée  $f(t)$  est égal à 1 ; c'est le cas de la DTS avec  $\mu_0(E(t)) = 1$ .

Le moment d'ordre 0 permet par comparaison à la surface de la fonction d'entrée  $\mu_0(x(t))$  de vérifier le bilan de masse (BM) du traceur qui est défini comme :

$$\text{BM} = \frac{\mu_0(C(t))}{\mu_0(x(t))} \quad (\text{VII.2})$$

Deux cas peuvent se présenter :

- $BM = 1$  : tout le soluté injectée en entrée est restitué en sortie. Le soluté est dit « conservatif ». S'il a subi des interactions, elles sont entièrement réversibles. C'est le cas pour un traceur inerte comme le tritium.
- $BM < 1$  : le soluté a subi de interactions irréversibles à l'échelle de temps de l'observation (volatilisation, dégradation par des bactéries, précipitation, fixation irréversible, etc.)

**Moment d'ordre 1 – Temps de séjour :** Le moment d'ordre 1 correspond à la position du centre de gravité de la courbe, il est défini comme :

$$\mu_1(C(t)) = \int_0^{\infty} tC(t)dt \quad (\text{VII.3})$$

Le temps de séjour  $t_s$  du réactif lié au transport convectif est défini par :

$$t_s = \frac{\mu_1}{\mu_0} \quad (\text{VII.4})$$

Le moment d'ordre 1 d'une fonction normée  $f(t)$  est par définition égal à  $t_s$ . C'est le cas de la DTS avec  $\mu_1(E(t)) = t_s$ .

Le facteur retard  $R$  définit le retard que subit un soluté réactif au cours de son transfert dans le milieu poreux, par rapport au transfert d'une molécule d'eau. Il s'écrit :

$$R = \frac{t_s^{\text{sol.}}}{t_s^{\text{eau}}} \quad (\text{VII.5})$$

Dans le cas d'un écoulement permanent uniforme, on a  $t_s^{\text{eau}} = \frac{L \cdot \theta}{q} = \frac{V_p}{Q}$  avec  $L$  [L] la longueur de la colonne,  $\theta$  la teneur en eau volumique,  $q$  [ $L \cdot T^{-1}$ ] et  $Q$  [ $L^3 \cdot T^{-1}$ ] la vitesse et le flux de Darcy et  $V_p$  [ $L^3$ ] le volume de pore.

Trois cas peuvent se présenter :

- $R = 1$  : il n'y a pas d'interactions entre le soluté et le milieu géo-pédologique. C'est le cas du tritium.
- $R < 1$  : le soluté avance plus vite que les molécules d'eau. Il ne « voit » pas tout le volume de pore. C'est le cas des solutés anioniques  $Br^-$ ,  $Cl^-$  dans des sols de charge globale négative, on parle d'exclusion anionique.
- $R > 1$  : le soluté est en retard par rapport aux molécules d'eau. C'est le cas lorsqu'il subit des interactions avec la matrice solide au cours du transfert.

Le temps médian  $t_m$ , temps au bout duquel la moitié du soluté est sorti, est parfois utilisé en remplacement ou complément de  $t_s$ , en particulier quand  $BM < 1$  (Février, 2001). Il est obtenu graphiquement à partir de la courbe normée cumulée. Attention, les temps de séjours  $t_s$  et médian  $t_m$  ne sont identiques que pour des courbes de restitution symétriques et de  $BM = 1$ .

**Moment centré d'ordre 2 – Variance :** Le moment centré d'ordre 2 correspond à l'étalement du signal autour du temps de séjour moyen  $t_s$ . Il est défini comme :

$$\mu_2'(C(t)) = \int_0^{\infty} (t - t_s)^2 C(t) dt \quad (\text{VII.6})$$

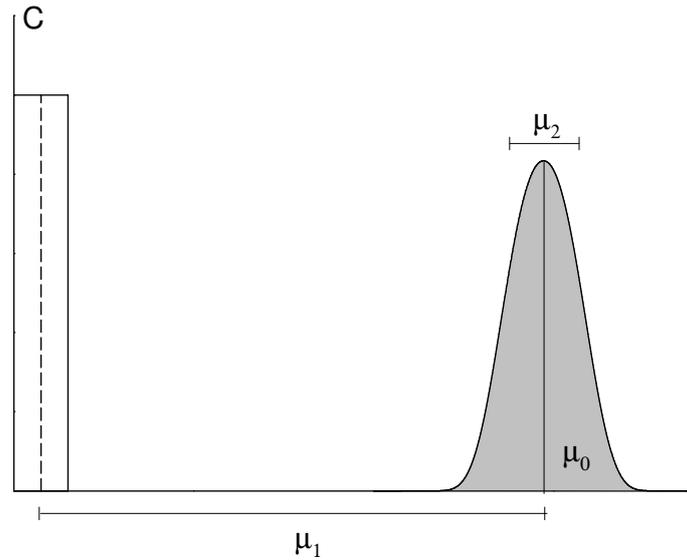


FIG. VII.5 – Moments d'ordre 0 ( $\mu_0$ ), 1 ( $\mu_1$ ) et 2 ( $\mu_2$ ) d'une courbe de réponse à un créneau

Il caractérise la variance  $\sigma^2$  de la distribution, elle-même définie comme :

$$\sigma^2 = \frac{\mu_2'}{\mu_0} \quad (\text{VII.7})$$

Cet étalement est lié au transport dispersif sans échange (modèle CDE) ou avec échanges (modèle MIM), voire au transport dispersif plus les interactions si elles existent. Il est calculé à titre indicatif.

### 3.2 Ajustement des modèles d'écoulement aux résultats expérimentaux

L'ajustement des modèles d'écoulements convection-dispersion (CDE) et/ou eau mobile/immobile (MIM) (voir § IV.3.1 et 3.2) est réalisé sur des courbes normées après vérification d'un bilan de masse de 1. Les modèles sont résolus analytiquement à l'aide des solutions proposées par Toride *et al.* (1993) pour une injection de type impulsion de Dirac. La résolution est effectuée à l'aide d'une feuille de calcul MathCAD (voir annexe C § 2) développée au Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE) de Grenoble. Plusieurs solutions peuvent exister pour ajuster la même courbe et le résultat d'un ajustement automatique est très sensible aux valeurs initiales sélectionnées (Koch *et al.*, 1993 ; Martens, 1993), pouvant fournir, certes des valeurs aux paramètres de formes, mais pas nécessairement une information mécaniste ou physique (voir § IV.3.6). La procédure d'optimisation choisie pour cette étude est donc manuelle (Février, 2001).

Les paramètres obtenus sont le coefficient de dispersion du milieu  $D$  [ $L^2 \cdot T^{-1}$ ] traduit en termes de dispersivité  $[L]$  et de nombre de Peclet  $Pe$   $[-]$ , auxquels s'ajoute la fraction d'eau mobile  $\beta$   $[-]$  et le coefficient d'échange  $\alpha$  [ $T^{-1}$ ] dans le cas d'ajustements avec

le modèle MIM. Les temps caractéristiques de l'écoulement sont aussi déterminés (voir § IV.3.3 et 3.5).

### 3.3 Récapitulatif des paramètres hydrodynamiques obtenus en colonnes

De nombreux outils expérimentaux et analytiques donnent accès aux paramètres descriptifs et hydrodynamiques des colonnes. Le tableau VII.1 synthétise l'ensemble de ces paramètres et leur méthode d'obtention.

TAB. VII.1 – Méthodes d'obtention des variables descriptives, des temps caractéristiques et des paramètres hydrodispersifs des colonnes de sol. D'après Pallud (2000).

		Données expérimentales	Moments de la DTS	Modèles CDE/MIM
$q$	$[L \cdot T^{-1}]$	×		
$\rho_d$	$[M \cdot L^{-3}]$	×		
$w$	$[M^3 \cdot M^{-3}]$	×		
$\theta$	$[L^3 \cdot L^{-3}]$	×		
$V_p$	$[M^3]$	×		
$\delta t$	$[T]$	×		
BM	$[-]$		×	
$R$	$[-]$		×	
$D_{(m)}$	$[L^2 \cdot T^{-1}]$			×
$\alpha$	$[T^{-1}]$			×
$\theta_m$	$[L^3 \cdot L^{-3}]$			×
$\beta$	$[-]$			×
$Pe$	$[-]$			×
$t_{conv}$	$[T]$	×		
$t_s$	$[T]$		×	
$t_\alpha$	$[T]$			×



## **B** Chapitre VIII

# Outils analytiques

UN ENSEMBLE de paramètres chimiques, radiochimiques et microbiologiques ont été évalués en utilisant un large panel de techniques analytiques. Les analyses chimiques sur les échantillons liquides regroupent la mesure du pH et de la conductivité par électrodes de verre, les dosages de l'alcalinité par la méthode de Gran, des cations et des acides organiques par électrophorèse capillaire, des anions par chromatographie ionique liquide, du glucose et du fer par colorimétrie, du carbone organique et inorganique avec un COT-mètre ainsi qu'un dosage multi-élémentaire par ICP-AES. Les analyses radiochimiques sur les échantillons liquides concernent le dosage de  $^{241}\text{Am}$  par scintillation liquide  $\alpha$  et/ou spectrométrie  $\gamma$ , la mesure en ligne du tritium par scintillation liquide  $\beta$ . Pour l'analyse des profils de sols en  $^{241}\text{Am}$  et en éléments majeurs (Ca, Fe, Al) une minéralisation préalable a été effectuée, les analyses étant ensuite effectuée sur les minéralisats liquides. Enfin le suivi macroscopique de la réponse microbiologique du sol a consisté d'une part dans l'estimation de la biomasse par dénombrement des colonies bactériennes sur boîtes de Pétri, et d'autre part dans le suivi de l'activité microbienne par des mesures de respiration. Le détail des protocoles analytiques est reporté dans ce chapitre et en annexes.

## 1 Analyses chimiques

Les échantillons sont conservés au réfrigérateur à  $+4\text{ °C}$  après collecte. Les échantillons contenant des substances organiques (glucose, acides organiques) sont congelés à  $-20\text{ °C}$  après une filtration à  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  par filtre seringue en polycarbonate (système de filtration Swinex<sup>®</sup> MILLIPORE<sup>™</sup>) ou polyethersulfone PES (NALGÈNE<sup>™</sup>), selon les recommandations de Karlsson *et al.* (1999). Le seuil de coupure particulaire/dissous est fixé dans cette étude à  $0,2\text{ }\mu\text{m}$ <sup>(1)</sup> et se superpose au seuil non stérile/stérile.

### 1.1 Mesure du pH, de la conductivité et de l'alcalinité

La mesure du pH des solutions est réalisée sur paillasse avec un pH-mètre WTW<sup>™</sup> Inolab 1 équipé d'une micro-électrode en verre SenTix Mic<sup>®</sup>.

---

1. Ce seuil est communément fixé à  $0,45\text{ }\mu\text{m}$

En colonnes, la mesure de pH est effectuée en ligne, en sortie de colonne avec une micro-électrode (PHARMACIA BIOTECH™) montée dans une cellule à flux continu, et qui inclut une correction automatique des légères fluctuations possibles de la températures des solutions. Le temps de réponse est rapide avec un équilibre atteint pour des temps de contact de l'ordre de la minute. Le temps de réponse peut augmenter en cas de coating (argiles, oxydes de fer) sur l'électrode en cours d'expérience. La dérive est négligeable sur la durée d'une expérience en colonne ( $\sim 1$  mois). Ces électrodes sont étalonnées avant chaque utilisation avec des solutions tampons certifiées (DIN/NBS).

La conductivité est mesurée en ligne à la sortie des colonnes de sol à l'aide d'une cellule à flux continu de  $5 \text{ mm}^3$  (PHARMACIA BIOTECH™) qui inclut également une correction automatique température. La réponse est linéaire en fonction de la concentration d'une espèce donnée et quasi instantanée, ce qui est tout à fait adapté à l'observation d'un phénomène transitoire rapide. L'électrode est contrôlée périodiquement à l'aide de solutions certifiées à 147 et  $1413 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

La gestion des électrodes de pH et de conductivité en ligne est effectuée par le moniteur pH/C-900 PHARMACIA BIOTECH™ et les réponses sont enregistrées sur les deux lignes analogiques indépendantes de l'appareil de scintillation liquide en ligne FloOne® 505 TR de PACKARD™.

## 1.2 Dosage de l'alcalinité par la méthode de Gran

### Présentation et principe du dosage de l'alcalinité

L'alcalinité traduit la capacité d'une solution à neutraliser les acides et correspond à la somme des concentrations de toutes les bases en solution. Dans un système carbonaté simple elle s'exprime comme :

$$\text{Alc} = [\text{HCO}_3^-] + 2 [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (\text{VIII.1})$$

Pour les solutions contenant peu ou pas d'acides faibles et dans des gammes proches de la neutralité, seul l'acide carbonique dissous intervient dans l'alcalinité. Pour des pH inférieurs à 8,3 moins de 1 % de l'acide carbonique est présent sous la forme  $\text{CO}_3^{2-}$  et seul  $\text{HCO}_3^-$  intervient. L'alcalinité est dans ces conditions un moyen direct de doser  $\text{HCO}_3^-$ . L'alcalinité est généralement déterminée par titration avec une solution acide de titre connu. La méthode la plus précise est la titration de Gran qui transforme en fonction linéaire  $F$  la courbe de titrage. La fonction  $F$  est définie par :

$$F = (V + V_0) \cdot 10^{-\text{pH}} \quad (\text{VIII.2})$$

où  $V$  est le volume d'acide ajouté et  $V_0$  est le volume initial de l'échantillon. Au delà du point où tous les  $\text{HCO}_3^-$  ont été convertis en  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , le pH décroît linéairement avec l'ajout d'acide. En pratique, on représente  $F$  en fonction du volume d'acide ajouté. Le point d'équivalence (autour de  $\text{pH}=4.3-4.5$ ) correspond à l'intersection avec l'axe des abscisses de la partie linéaire de la courbe (voir Fig. VIII.1).

Les principaux avantages de la méthode sont : (1) le point d'équivalence n'a pas besoin d'être déterminé précisément lors de la titration, (2) le point d'équivalence est déterminé par régression linéaire sur plusieurs valeurs de pH et enfin (3) les erreurs de calibration

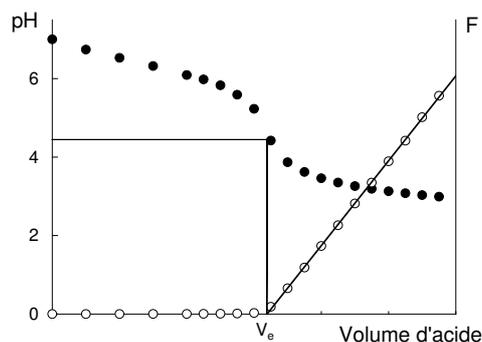


FIG. VIII.1 – Principe du dosage de l'alcalinité par la méthode de Gran.

du pH-mètre ne sont pas importantes car seuls des changements relatifs de  $[H^+]$  sont utilisés (Appelo *et al.*, 1996). Le principal inconvénient dans l'assimilation de l'alcalinité à la concentration en  $HCO_3^-$  est de rester dans le domaine de validité précédemment défini. La présence d'acides organiques à des concentrations équivalentes à celle des carbonates (environ  $10^{-4} - 10^{-3}$  M) ne permet donc plus d'associer la valeur d'alcalinité à la concentration en carbonates. C'est le cas dans les solutions contenant du citrate et/ou du glucose (dégradation en acides organiques secondaires) à partir de  $10^{-4}$  M. La concentration en carbonates est alors obtenue par le dosage du carbone inorganique (voir § 1.7).

### Appareillage et mesure

La titration est effectuée dans un bécher agité de 5 mM, avec un volume initial d'échantillon  $V_0$  de 4ml et des ajouts de 100  $\mu$ L d'acide HCl à  $10^{-2}$  M. Les mesures de pH sont prises à l'équilibre avec un pH-mètre de paillasse. L'étalonnage de l'électrode est effectué sur deux points (pH 4 et 7) avec des solutions tampons certifiées (DIN/NBS). Le point d'équivalence est calculé sur un tableur par régression de la partie linéaire de la courbe (4 points minimum).

## 1.3 Dosage des cations et des acides organiques par électrophorèse capillaire

### Présentation et principe de l'électrophorèse capillaire

L'électrophorèse capillaire est une méthode analytique permettant de doser de nombreuses molécules et/ou ions, à la fois inorganiques (anions et cations) et organiques (e.g. les acides organiques), dans la mesure où elles sont chargées (+ ou -). Ses principaux avantages sont une quantité requise d'échantillon très faible ( $< 500 \mu$ L), des temps d'analyses courts ( $< 10$  min) et une consommation de réactifs ou de solvants négligeable, pour une bonne sensibilité et des performances comparables à celles de la chromatographie liquide.

Le principe de l'électrophorèse capillaire repose sur la migration des espèces en solution porteuses d'une charge électrique globale, sous l'effet d'un champ électrique. La migration s'effectue dans un tube capillaire ouvert à ses extrémités, en verre de silice de très faible diamètre (15 à 150  $\mu$ m) d'une longueur  $L$  variant entre 20 et 80 cm en contact avec les

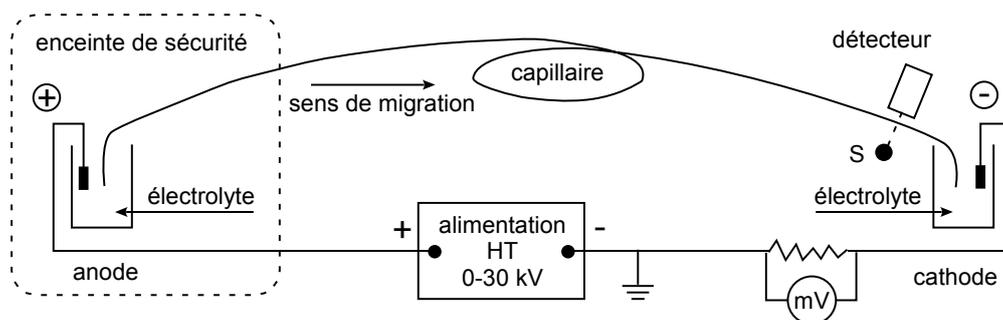


FIG. VIII.2 – Principe de l'électrophorèse capillaire. D'après Rouessac *et al.* (2000).

électrodes par deux réservoirs remplis d'électrolyte situés de part et d'autre. Le capillaire est rempli du même électrolyte dans lequel se déplacent les espèces, les espèces cationiques migrant vers la cathode, les espèces anioniques vers l'anode, le flux général dépendant de la polarité de la paroi du capillaire<sup>(2)</sup>. L'ensemble est placé dans une enceinte thermostatée. Après injection de l'échantillon dans le capillaire, on applique aux électrodes une différence de potentiel pouvant atteindre 30 kV<sup>(3)</sup>. Le système de détection étant placé à une seule extrémité du capillaire, on inverse ou non les pôles et la polarité de la paroi du capillaire selon la nature des espèces à doser. En mode UV (cette étude), le capillaire coupe le trajet optique entre la source et le photomultiplicateur, ce qui permet de mesurer l'absorbance de la solution en évitant tout volume mort. La détermination des concentrations s'effectue par comparaison à une courbe d'étalonnage réalisée avant chaque dosage en utilisant des étalons multi-éléments adaptés.

### Appareillage et mesure

Le dosage des cations et des acides organiques est réalisé avec un appareil WATERS™ CIA, équipé d'un capillaire de silice de longueur 60 cm et de diamètre interne 75  $\mu\text{m}$ . Les deux dosages sont effectués séparément, la configuration de l'appareil étant différente (voir un récapitulatif Tab. B.1 à l'annexe B § 4). Les électrophorégrammes sont traités avec le logiciel WATERS™ Millennium®.

**Dosage des cations** Les cations dosés sont par ordre de sortie :  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . La méthode employée (WATERS, 1995) utilise comme électrolyte un mélange UV Cat2® – 18 Crown 6 – Tropolone. La tension utilisée pour la migration est de 20 kV. La mesure est effectuée par mesure UV inverse à 185 nm, en mode hydrostatique. Le volume nécessaire à la mesure est de 500  $\mu\text{L}$  et le temps d'analyse de 6,5 minutes. Les échantillons sont préalablement filtrés à 0,2  $\mu\text{m}$  et acidifiés<sup>(4)</sup>. Les gammes d'étalonnage types utilisées

2. Le sens de l'écoulement de l'électrolyte (ou flux electro-osmotique) peut être inversé en ajoutant des surfactant qui modifient la charge de surface du capillaire

3. L'intensité ne doit pas dépasser 100  $\mu\text{A}$  (soit une puissance dissipée d'environ 3 W maximum) afin d'éviter l'échauffement du capillaire

4. 10  $\mu\text{L}$  d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  68 % supra-pur sont ajoutés par cupule d'échantillon de 500  $\mu\text{L}$ , le facteur de dilution étant directement pris en compte dans l'étalonnage par ajout de 10  $\mu\text{L}$  d'eau ultra-

dans l'étude pour le dosage des cations par électrophorèse capillaire sont données dans le tableau VIII.1. Un électrophorégramme type de séparation de cations est représenté Fig B.4 à l'annexe B § 4.

Quelques références bibliographiques : Jandik *et al.* (1993) ; WATERS (1995) ; Aupiais (1997) ; Rouessac *et al.* (2000)

**Dosage des acides organiques** Les acides organiques et les anions dosés sont par ordre de sortie :  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , citrate, malate,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , acétate et lactate. La méthode employée (WATERS, 1995) utilise comme électrolyte un mélange Chromate – OFM-OH<sup>®</sup> – Acide borique. La tension utilisée pour la migration est de 15 kV. La mesure est effectuée par mesure UV inverse à 254 nm, en mode hydrostatique. Le volume nécessaire à la mesure est de 500  $\mu\text{L}$  et le temps d'analyse de 8 minutes. Les gammes d'étalonnage types utilisées dans l'étude pour le dosage des acides organiques par électrophorèse capillaire sont données dans le tableau VIII.1. Les gammes d'étalonnage pour les anions ne sont pas reportées car les anions ont été dosés séparément par chromatographie ionique liquide. Un électrophorégramme type de séparation d'anions et d'acides organiques est représenté Fig B.5 à l'annexe B § 4.

Quelques références bibliographiques : Jandik *et al.* (1993) ; WATERS (1995) ; Göttlein *et al.* (1996) ; Westergaard *et al.* (1998) ; Zhang *et al.* (1998) ; Barbas *et al.* (1999) ; Chen *et al.* (1999) ; Strobel *et al.* (1999) ; Van Hees (1999) ; Dahlen *et al.* (2000) ; Dabek-Zlotorzynska *et al.* (2000) ; Hagberg *et al.* (2000) ; Strobel (2001).

TAB. VIII.1 – Gammes d'étalonnage types utilisées pour le dosage des cations et des acides organiques par électrophorèse capillaire.

	Gammes d'étalonnage cations		Gammes d'étalonnage AO	
	( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )	(M)		(M)
$\text{NH}_4^+$	0,1 – 3	$5,56 \cdot 10^{-6} - 1,67 \cdot 10^{-4}$	Citrate	$5 \cdot 10^{-6} - 10^{-4}$
$\text{K}^+$	1 – 10	$2,56 \cdot 10^{-5} - 2,56 \cdot 10^{-4}$	Malate	$5 \cdot 10^{-6} - 10^{-4}$
$\text{Ca}^{2+}$	20 – 80	$5,00 \cdot 10^{-5} - 2,00 \cdot 10^{-3}$	Acétate	$5 \cdot 10^{-6} - 10^{-4}$
$\text{Na}^+$	1 – 10	$4,35 \cdot 10^{-5} - 4,35 \cdot 10^{-4}$	Lactate	$5 \cdot 10^{-6} - 10^{-4}$
$\text{Mg}^{2+}$	0,1 – 3	$4,12 \cdot 10^{-6} - 1,23 \cdot 10^{-4}$		

### Problèmes éventuels

L'acidification pour le dosage des cations est impératif pour les solutions fortement carbonatées. Elle prévient d'une mauvaise séparation des pics de  $\text{Ca}^{2+}$  et de  $\text{Na}^+$ , ainsi que de pics de  $\text{Mg}^{2+}$  présentant une forte traînée (WATERS, 1995).

---

pure par cupule d'étalon. Les impuretés éventuelles apportées par l'ajout d'acide sont contrôlées par des blancs (eau ultra-pure acidifiée).

## 1.4 Dosage des anions par chromatographie ionique liquide

### Présentation et principe de la chromatographie ionique liquide

La chromatographie ionique liquide (ILC) est une des plus anciennes techniques de chromatographie. Elle permet la purification, l'identification et le dosage de nombreuses molécules. Le principe de l'ILC est basé sur un échange d'ions sur résine, chargée soit positivement (pour séparer des anions) soit négativement (pour séparer des cations). Les ions sont entraînés par une phase mobile (éluant) et séparés par l'action de la phase stationnaire (colonne composée d'une résine échangeuse d'ion) (voir Fig VIII.3). Selon que l'interaction électrostatique entre la résine de la colonne et les ions à séparer est plus ou moins forte, la séparation se fera plus ou moins facilement. La détection s'effectue dans cette étude par conductimétrie. Comme de façon classique en chromatographie, la surface des pics permet de calculer, de façon relative, les proportions des différents composés constituant la solution. Pour effectuer un dosage, il est donc nécessaire de se référer à une solution étalon.

### Appareillage et mesure

Le dosage des anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) est réalisé avec un appareil DIONEX™ DX-120, piloté par le logiciel Chromeleon® version 6.20 et équipé d'une pré-colonne Ionpac® AG-14 et d'une colonne Ionpac® AS-14. Ce type de colonne permet également de détecter la présence d'acides organiques à faible poids moléculaire comme l'acétate, le formate et l'oxalate. Le volume nécessaire à la mesure est de 5 mL. Le temps d'analyse est de l'ordre de 16 min pour un éluant composé de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à  $3,5 \cdot 10^{-3}$  M et de  $\text{NaHCO}_3$  à  $10^{-3}$  M et injecté à un débit de  $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (voir les chromatogrammes Fig. B.7 de l'annexe B § 5). Un éluant moins concentré a aussi été utilisé pour améliorer la séparation des composés organiques entre les fluorures et les chlorures, amenant à des temps d'analyse  $> 16$  min (voir les chromatogrammes Fig. B.6 de l'annexe B § 5). Une filtration préalable de l'échantillon à  $0,2 \mu\text{m}$  est effectuée. Les limites de détection et de quantification pour les anions sont données dans le tableau VIII.2.

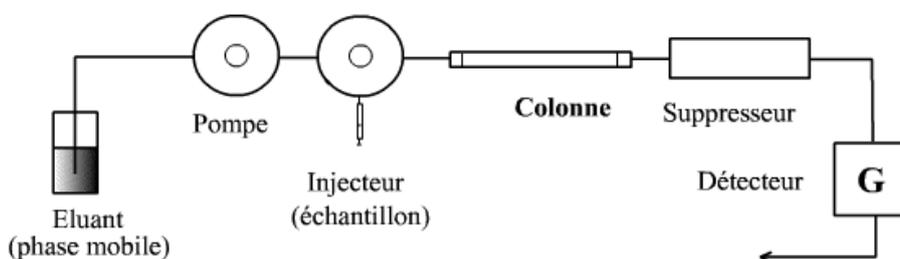


FIG. VIII.3 – Principe de la chromatographie ionique liquide.

TAB. VIII.2 – Gammes d'étalonnage types utilisées pour le dosage des anions par chromatographie ionique.

	Gammes d'étalonnage types	
	( $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ )	(M)
F <sup>-</sup>	100 – 1000	5,26 10 <sup>-6</sup> – 5,26 10 <sup>-5</sup>
Cl <sup>-</sup>	100 – 1000	2,82 10 <sup>-6</sup> – 2,82 10 <sup>-5</sup>
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	100 – 1000	2,17 10 <sup>-6</sup> – 2,17 10 <sup>-5</sup>
Br <sup>-</sup>	100 – 1000	1,25 10 <sup>-6</sup> – 1,25 10 <sup>-5</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	100 – 1000	1,61 10 <sup>-6</sup> – 1,61 10 <sup>-5</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100 – 1000	1,04 10 <sup>-6</sup> – 1,04 10 <sup>-5</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	200 – 1000	2,11 10 <sup>-6</sup> – 1,05 10 <sup>-5</sup>

### Problèmes éventuels

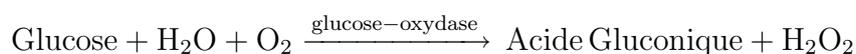
La présence de citrate à fortes concentrations dans les échantillons entraînent de nombreuses perturbations dans les dosages, notamment de la ligne de base, ce qui limite voire empêche la quantification des autres espèces. En effet, les concentrations d'éluants utilisées sont trop faibles pour faire sortir le citrate pendant la séquence de l'échantillon ou même après les rinçages ; le citrate reste piégé dans la colonne de chromatographie et n'est élué que tardivement, au cours des séquences suivantes. La solution consiste à effectuer des séquences à deux concentrations successives d'éluants. La première concentration habituelle d'éluant permet d'élué les anions, un éluant plus concentré étant utilisé en fin d'analyse pour élué la colonne des molécules comme le citrate. Cette technique à double éluant (à base de tétraborate de sodium), encore en cours de mise en place au laboratoire, n'a pu être opérationnelle pour cette étude. Le dosage des anions par ILC n'a par conséquent donné que peu de résultats dans les échantillons fortement concentrés en citrate.

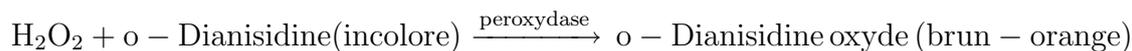
Quelques références bibliographiques : DIONEX (1998) ; Rouessac *et al.* (2000).

## 1.5 Dosage du glucose par colorimétrie

### Présentation et principe du dosage du glucose par colorimétrie

La mesure quantitative du glucose en solution est obtenue par dosage colorimétrique à partir du kit SIGMA™ 510-A. Ce dosage est basé sur deux réactions enzymatiques couplées. Le réactif du kit est composé des deux enzymes glucose-oxydase et peroxydase ainsi que du réactif coloré o-dianisidine. Le glucose, en milieu aqueux et en présence d'oxygène, est oxydé en présence de glucose oxydase, en acide gluconique avec formation de peroxyde d'hydrogène. Celui-ci réagit avec l'o-dianisidine (incolore) en présence de peroxydase, pour former de l'o-dianisidine oxydée, qui devient brun-orangé. L'intensité de la coloration mesurée à  $\lambda = 445$  nm est proportionnelle à la concentration en glucose.





### Appareillage et mesure

Le dosage colormimétrique du glucose est réalisé avec le spectrophotomètre MPM 3000 (WTW™) à  $\lambda = 445$  nm (position 1). Le volume nécessaire à la mesure est de 400  $\mu\text{L}$  qui donne pour un rapport réactif/échantillon de 10 une gamme de concentrations allant de  $5 \cdot 10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-4}$  M (limite de linéarité à  $10^{-3}$  M). Il est possible de descendre à des concentrations en glucose de  $10^{-5}$  M en utilisant un rapport réactif/échantillon de 2,5. Le volume d'échantillon nécessaire est alors de 1,6 mL. Le temps de réaction est de 45 minutes. Aucun pré-traitement de l'échantillon n'est nécessaire.

## 1.6 Dosage du fer total par colorimétrie

### Présentation et principe du dosage du fer total par colorimétrie

Le dosage du fer total en solution s'effectue avec le kit WTW™ 14761. Le fer (II) réagit avec le réactif Fe-An Ferrospectral® (acide (pyridyl-2)-3-bis(phényl-4-sulfonique)-5,6-triazine-1,2,4 sel disodique dans un tampon thioglycolate) en formant un complexe soluble coloré violet dosé par colorimétrie. L'addition du réactif Fe-An contenant du thioglycolate d'ammonium permet de minéraliser les complexes faibles de fer et de réduire le Fe(III) en Fe(II). L'intensité de la coloration mesurée à  $\lambda = 540$  nm est proportionnelle à la concentration en fer total présent en solution.

### Appareillage et mesure

Le dosage colorimétrique du fer total est réalisé avec le spectrophotomètre MPM 3000 (WTW™) à  $\lambda = 540$  nm (position 4). Le volume nécessaire à la mesure est de 10 mL est nécessaire pour couvrir la gamme de concentrations 0,02 à 0,8  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , auquel 6 gouttes de réactif (excès) sont ajoutés. Pour une gamme de concentrations plus élevées, 0,1 à 4  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , un volume de 5 mL est suffisant, auquel sont ajoutés 3 gouttes de réactif (excès). Le temps de réaction varie de 3 à 30 minutes. Aucun pré-traitement de l'échantillon n'est nécessaire.

## 1.7 Dosage du carbone organique et inorganique par COT-mètre

### Présentation et principe de la mesure TOC

Le carbone sous sa forme organique ou inorganique en solution est obtenu par plusieurs types de mesures. La mesure du carbone total (TC) procède par une combustion de l'échantillon dans un four chauffé à 680 °C avec analyse du  $\text{CO}_2$  formé par un détecteur infrarouge. Pour la mesure du carbone inorganique (IC), l'échantillon est acidifié par ajout d'acide phosphorique 25 % qui entraîne la décomposition du carbone inorganique en  $\text{CO}_2$ , dosé en infrarouge. Le carbone organique (TOC) est obtenu par différence entre le carbone total et le carbone inorganique.

## Appareillage et mesure

Le dosage du carbone organique et inorganique en solution est réalisé avec un COT-mètre SHIMADZU™ TOC SSM-5000A équipé d'un catalyseur haute sensibilité. Le volume nécessaire pour un dosage complet ( $\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$ ) est de 50 mL. La gamme de mesure en TC et IC utilisée dans cette étude s'étend de 0,2 à 3000  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . Une filtration préalable de l'échantillon à 0,2  $\mu\text{m}$  est effectuée.

Dans les solutions contenant des acides organiques en quantité importante ( $[\text{AO}] \sim [\text{HCO}_3^-]$ ), le dosage IC est utilisé en remplacement du dosage d'alcalinité pour connaître la concentration en solution des carbonates. La correspondance entre la donnée IC et la concentration en solution en carbonates ( $[\text{HCO}_3^-]$  dans les gammes de pH de l'étude) est donnée par la relation :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{m_{\text{IC}}}{\mathcal{M}_{\text{C}}} = \frac{1}{12} \cdot m_{\text{IC}} \quad [\text{M}] \quad (\text{VIII.3})$$

avec  $[\text{HCO}_3^-]$  [M] la concentration en carbonate,  $m_{\text{IC}}$  [ $\text{g} \cdot \text{L}^{-3}$ ] la concentration massique en carbone inorganique et  $\mathcal{M}_{\text{C}}$  [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] la masse molaire du carbone.

## Problèmes éventuels

La détermination d'une faible concentration en carbone organique dans une eau fortement carbonatée (IC élevé) peut poser des problèmes avec notamment des résultats où  $\text{IC} > \text{TC}$ . Pour y remédier, il est possible d'ajouter à l'échantillon, préalablement au dosage, une certaine quantité d'acide (chlorhydrique) et de purger la solution par bullage (gaz neutre) afin d'enlever la composante inorganique. L'ajout d'acide doit resté modéré pour ne pas commencer à minéraliser la matière organique présente dans l'échantillon. Le carbone restant, noté NPOC pour « Non Purgeable Organic Carbon » correspond au carbone organique moins les composés organiques volatils et est dosé en mode TC. La valeur NPOC est théoriquement plus exacte car obtenue directement et s'affranchit du calcul par différence  $\text{TC} - \text{IC}$ .

## 1.8 Dosage multiélémentaire par ICP–AES

### Présentation et principe de l'ICP–AES

Le dosage multi-élémentaire par ICP/AES (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) est une technique puissante permettant la mesure simultanée de nombreux éléments en traces ou ultra traces. En pratique, l'échantillon liquide est nébulisé et transporté par un flux d'argon vers le plasma où il est décomposé, atomisé et ionisé à de très hautes températures (7000 à 15000 K). Les atomes et les ions excités émettent des ondes électromagnétiques formant des spectres discrets de raies qui caractérisent les transitions électroniques de chacun des éléments. L'analyse de la concentration d'un élément de la solution se fait par comparaison avec une gamme étalon.

## Appareillage et mesure

Le dosage d'éléments en ICP–AES est réalisé sur un appareil PERKIN ELMER™ OPTIMA 4300 DV équipé d'un nébuliseur concentrique Meinhard type C et d'une chambre cyclonique Umbalbed. Le volume d'échantillon nécessaire est de 5 ml et la durée d'une analyse est de 6 min. La gamme de mesure s'étend de 0,5 à 50 mg · L<sup>-1</sup>.

## 2 Analyses de l'<sup>241</sup>Am

### 2.1 Dosage de l'<sup>241</sup>Am en solution par scintillation liquide $\alpha$

#### Présentation et principe de la scintillation liquide

La scintillation liquide consiste à mélanger un échantillon radioactif avec un cocktail scintillant qui comprend les composants suivants : un solvant organique (toluène, xylène ou pseudocumène), une molécule fluorescente (émettrice de photons) telle que le PPO et un émulsifiant assurant un mélange efficace de l'échantillon aqueux dans la phase organique. La fonction du cocktail scintillant est de convertir l'énergie cinétique de la particule radioactive en une émission de lumière (photons) susceptible d'être détectée par la photocatode de l'appareil. Le schéma de principe est détaillé Fig. VIII.4. Le mélange échantillon/cocktail scintillant s'effectue dans un flacon transparent aux photons lumineux, en verre ou en plastique, d'un volume utile égal à 20 mL.

La scintillation liquide est à l'origine la technique de prédilection utilisée pour le dosage des émetteurs bêta comme le tritium. Depuis une dizaine d'années, les constructeurs ont développé des appareils permettant de discriminer les impulsions engendrées par un électron  $\beta$  de celles produites par une particule  $\alpha$  (système Pulse Shape Analyser de WALLAC™). Ces appareils disposent également de chambres permettant d'éliminer les impulsions coïncidentes générées par les particules cosmiques. Ces deux innovations offrent la possibilité de doser un émetteur alpha isolé avec une très grande sensibilité grâce à une efficacité de détection très élevée (voisine de 100 %) conjuguée à un bruit de fond très faible (voisin de 3 à 4 impulsions par minute)<sup>(5)</sup> (Morello *et al.*, 2001).

En plus de son efficacité de détection, la scintillation liquide  $\alpha$  présente le deuxième avantage de ne nécessiter qu'une préparation mineure de l'échantillon lorsque l'isotope est associé à une matrice simple (eau ou solution de sol). La préparation est plus conséquente lorsque celui-ci doit être libéré par minéralisation d'une matrice minérale (sol – voir § 3), organique ou végétale pour limiter l'atténuation du signal par re-adsorption des photons.

#### Préparation des échantillons pour le dosage en scintillation liquide

Pour les matrices aqueuses simples, un rapide pré-traitement est effectué sur l'échantillon directement dans le flacon de scintillation de 20 mL. L'opération consiste à évaporer à sec l'échantillon sur un bain de sable à 80 – 100 °C et à redissoudre le résidu obtenu dans un volume contrôlé (1 mL) d'acide faiblement concentré (HNO<sub>3</sub> à 0,1 N). Cet ajout

---

5. Ces appareils ne peuvent cependant pas différencier des isotopes émetteurs alpha dont les énergies d'émissions ne diffèrent que de 500 à 800 keV.

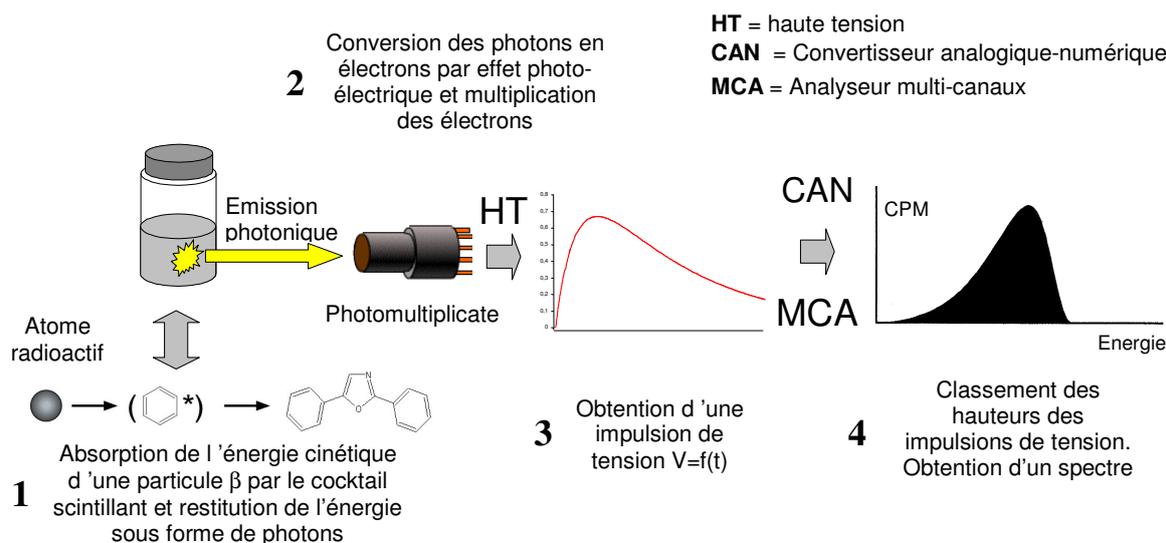


FIG. VIII.4 – Principe de la scintillation liquide. D'après Morello *et al.* (2001).

est à nouveau évaporé pour permettre un lessivage des parois du flacon par les vapeurs acides condensées et ainsi récupérer la partie adsorbée<sup>(6)</sup>. Le résidu est à nouveau repris dans 1 mL de  $\text{HNO}_3$  à 0,1 N. Ceci conduit à la préparation d'une série d'échantillons aux propriétés physico-chimiques relativement homogènes laissant néanmoins une certaine latitude dans le volume de la prise d'essai utilisable. Le mélange scintillant est ajouté (19 mL) pour compléter le flacon de comptage à 20 mL et le flacon est homogénéisé par agitation manuelle.

Pour des échantillons contenant de fortes concentrations en substances organiques (par exemple citrate et/ou glucose à  $10^{-2}$  M), une minéralisation plus poussée est nécessaire. Cette étape s'effectue après l'évaporation initiale de l'échantillon par action à chaud en voie humide d'un mélange acide oxydant. Cette minéralisation s'effectue en plusieurs cycles comprenant chacun une phase d'évaporation à sec suivie d'une reprise par un mélange composé de 1 mL d' $\text{HNO}_3$  plus ou moins concentré + 100 – 200  $\mu\text{L}$  d' $\text{H}_2\text{O}_2$  pur. Le résidu minéral obtenu (généralement de couleur blanche) est ensuite repris dans 1 mL de  $\text{HNO}_3$  à 0,1 N avant d'être complété par le mélange scintillant selon les proportions indiquées précédemment.

Cette étape de minéralisation a pour but de limiter le quenching chimique des échantillons, même si l'incidence du quenching sur la détection du signal produit par une particule  $\alpha$  reste mineure<sup>(7)</sup> (Morello *et al.*, 2001). En fonction de la matrice de l'échantillon, le temps de préparation peut donc varier de la minute à une douzaine d'heures.

6. Cette étape est déterminante pour des éléments comme  $^{241}\text{Am}$  qui ont une forte propension à s'adsorber sur tous les types de parois.

7. L'intensité du quenching dépend à la fois de la charge saline de l'échantillon et des substances utilisées pour le maintenir en solution. Ce phénomène est donc susceptible de varier d'un échantillon à l'autre et peut occasionner une perte d'efficacité importante, notamment pour le dosage d'un émetteur  $\beta$ .

## Appareillage et mesure

Le dosage de l' $^{241}\text{Am}$  par scintillation liquide  $\alpha$  est réalisé par un appareil WALLAC<sup>TM</sup> Quantulus<sup>®</sup> capable de mesurer de très faibles activités, grâce aux technologies, matérielles et logicielles qui permettent d'atteindre et de garantir des bruits de fond extrêmement bas. Le mélange scintillant utilisé est l'Ultima Gold<sup>®</sup> (PACKARD<sup>TM</sup>) avec un rapport échantillon/mélange scintillant de 1/19. Les temps de comptage sont de l'ordre de 1 à 5 heures. La limite de quantification du  $^{241}\text{Am}$  dans ces conditions est de l'ordre de  $0,010 \pm 0,008$  Bq/échantillon (erreur donnée à  $2\sigma$ ) pour une résolution en énergie de 300 à 500 keV. Le recours à la spectrométrie  $\alpha$  (précédée d'une séparation radiochimique), plus sensible ( $10^{-4}$  Bq/échantillon) mais beaucoup plus lourde, est repoussé à des échantillons présentant soit des concentrations encore plus faibles, soit des matrices contenant des matériaux réfractaires (Morello *et al.*, 2001).

Quelques références bibliographiques : Aupiais *et al.* (2001) ; Morello *et al.* (2001)

## 2.2 Dosage de l' $^{241}\text{Am}$ par spectrométrie $\gamma$

### Présentation et principe de la spectrométrie $\gamma$

Le principe de la spectrométrie  $\gamma$  repose sur la conversion par un spectromètre du spectre de raies émis par un échantillon radioactif en une combinaison de pics et de composantes continues. L'énergie des pics et leur amplitude des pics renseigne sur l'élément et sa concentration dans l'échantillon. Les différentes étapes de détection et de mesure du signal sont résumées Fig. VIII.5.

La spectrométrie  $\gamma$ , particulièrement à l'aide de cristaux de germanium hyper pur (GeHP), est l'une des plus puissantes techniques d'analyse multiélémentaire. La spectrométrie  $\gamma$  est une technique très souple acceptant tous types d'échantillons (liquides : solutions plus ou moins concentrées ou chargées ; ou solides : sol, organisme animal ou végétal, etc.) dans des volumes d'échantillons variables et qui ne requiert généralement qu'une préparation rapide et non-destructive (voire nulle) de l'échantillon. Les détecteurs semi-conducteur GeHP ont une très bonne résolution en énergie, bien supérieure aux détecteurs à iodure de sodium NaI(Tl) pourtant plus sensibles. Plusieurs systèmes permettent d'améliorer sensiblement la performance globale du système comme l'utilisation de matériaux à faible bruit de fond dans la construction du détecteur, de son cryostat et de la chambre de mesure.

### Appareillage et mesure

Le dosage de l' $^{241}\text{Am}$  par spectrométrie  $\gamma$  est réalisé par des spectromètres  $\gamma$  bas bruit de fond LEMER<sup>TM</sup> équipés de détecteurs GeHP et couvrant une gamme d'énergie de 25(50) – 1900 keV. Les temps de comptage sont de l'ordre de 1 à 24 heures. La limite de quantification du  $^{241}\text{Am}$  est de l'ordre de 0,1 à 1 Bq/échantillon avec une erreur de comptage de 5 à 10 %, et une résolution en énergie de 1 keV. Les faibles énergies des transitions  $\gamma$  du  $^{241}\text{Am}$  limitent l'utilisation de cette technique dans notre étude aux seuls échantillons, solides ou liquides, fortement concentrés. Sont concernés les échantillons de

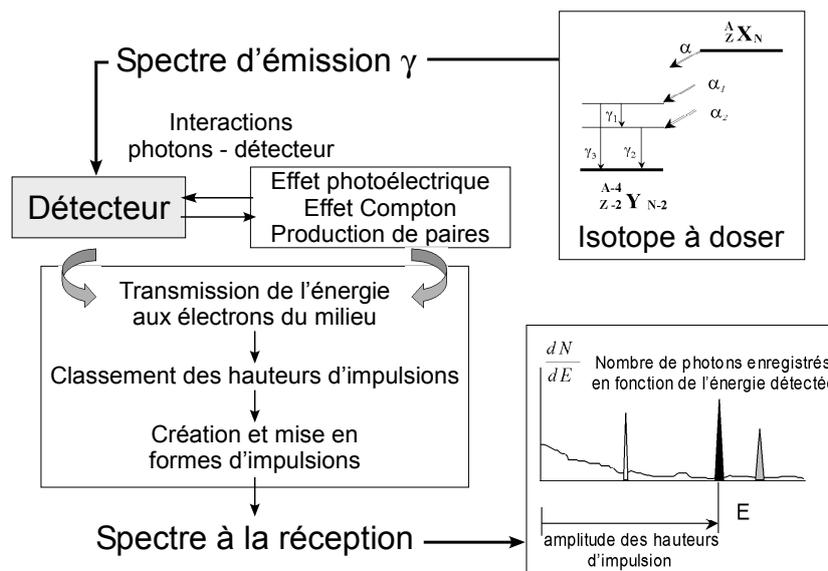


FIG. VIII.5 – Principe de la spectrométrie  $\gamma$ . D'après Morello, comm. pers.

sol en vue d'une estimation rapide de leur contamination et le contrôle des résidus de sol après minéralisation ( $< 10 \text{ Bq}$  – temps de comptage de 7 – 16 h). Les échantillons liquides concernés sont principalement les minéralisats de colonnes de sol concentrés ( $> 1000 \text{ Bq}$  – temps de comptage de 0,5 à 1 h), ce qui permet d'effectuer des bilans de masse globaux sur la minéralisation (voir § 3).

Quelques références bibliographiques : Aupiais *et al.* (2001) ; Le Petit *et al.* (2002)

## 2.3 Mesure en ligne du tritium par scintillation liquide $\beta$

### Présentation et principe de la scintillation liquide $\beta$ en ligne

Le principe physique de la scintillation liquide  $\beta$  en ligne est identique à celui décrit au § 2.1. Les différences concernent le mode de mesure et le mélange de l'échantillon et du cocktail scintillant. Le flacon de comptage est remplacé par un capillaire et la solution est mélangée avec le cocktail scintillant directement dans le capillaire. Le mélange passe en continu dans la chambre de détection constituée des spires du capillaire enroulées dans un même plan qu'entourent les deux photomultiplicateurs.

### Appareillage et mesure

Le dosage du  $^3\text{H}$  par scintillation liquide  $\beta$  est réalisé par un appareil PACKARD<sup>TM</sup> FloOne<sup>®</sup> 505 TR, équipé d'une chambre de détection de  $550 \mu\text{L}$  sans volume stagnant. Le cocktail scintillant utilisé est l'Ultima Flo<sup>®</sup> de PACKARD<sup>TM</sup> avec un rapport échantillon/cocktail de 1/1. Le scintillant, amené par une pompe régulée en débit par l'appareil, est mélangé au flux d'échantillon dans une spire de mélange en amont de la chambre de

détection. La fenêtre de détection utilisée<sup>(8)</sup> est de 0 à 18,5 keV et le temps d'intégration de 30 s. Les fonctions d'optimisation de la détection sont activées : Chemiluminescence (coups attribués à la luminescence chimique) + TRLSC (réduction du bruit de fond). Les résultats de comptage sont donnés en coups bruts (CTS) ou en coups par temps d'intégration. Les activités mesurées  $C(t)$  sont exprimées par rapport à l'activité de la solution injectée  $C_o$ , mesurée dans les mêmes conditions. Le rendement de comptage pour le  $^3\text{H}_2\text{O}$  dans les conditions décrites est de  $\sim 18\%$ .

Quelques références bibliographiques : Crançon (2000) ; Martin-Garin (2000)

### 3 Minéralisation du sol CAD contaminé en $^{241}\text{Am}$

L'obtention des profils de contamination en  $^{241}\text{Am}$  des colonnes de sol peut s'effectuer directement par spectrométrie  $\gamma$  sur les tranches de colonne. L'incertitude relative de la mesure rend délicat l'interprétation des profils obtenus car elle ne permet pas d'attribuer de faibles variations mesurées à des variations réelles. Pour bénéficier de la précision de comptage de la scintillation liquide, il convient de faire passer l'américium fixé sur la phase solide en solution par minéralisation. Une minéralisation à chaud en ballons à reflux en conditions acides et oxydantes (acides chlorhydrique et nitrique +  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) permet d'obtenir des rendements proches de 100 %.

#### 3.1 Protocole de minéralisation d'une tranche de sol en ballon à reflux

Une tranche de colonne de sol contient un équivalent humide de  $\sim 10$  g de sol sec, qui sont répartis ainsi : 5–6 g dans le ballon (volume 1 L) pour la minéralisation et le reste pour la détermination parallèle de la teneur en eau de l'échantillon (à l'étuve pendant 24 heures à 105 °C). Un premier ajout à froid dans le ballon de 20 mL d'HCl 18 % permet d'éliminer la majorité de la matrice carbonatée. La minéralisation en ballon s'effectue ensuite à chaud après ajout de 150 mL d' $\text{HNO}_3$  33 % pendant 48 heures. 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  30 % sont ajoutés pendant cette étape pour faciliter la minéralisation des matières organiques. L'ensemble homogénéisé est filtré à froid à 0,45  $\mu\text{m}$  sur filtre acétate de cellulose MILLIPORE™ HA. Le filtrat est récupéré en erlen après triple rinçage à  $\text{HNO}_3$  5 % du matériel ; le résidu solide et le filtre sont placés en géométrie pour un comptage ultérieur en spectrométrie  $\gamma$ . Le filtrat subit un cycle de minéralisation sur bain de sable. Il est évaporé, repris une fois avec 40 mL d' $\text{HNO}_3$  33 % plus 15 mL d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et réévaporé. La croûte est reprise dans 40 mL d' $\text{HNO}_3$  33 %. Trois aliquots de 1 mL sont prélevés pour une mesure en scintillation liquide  $\alpha$ . Le reste du filtrat et les solutions de rinçage des parois de l'erlen sont récupérés pour un comptage en spectrométrie  $\gamma$  afin de compléter le bilan de masse.

---

8. une deuxième fenêtre de détection est disponible par exemple pour un double marquage  $^3\text{H}_2\text{O}/^{36}\text{Cl}$ .

### 3.2 Problèmes éventuels

L'étape de remplissage et de contrôle de la teneur en eau  $w$  constitue la principale source d'imprécision de la méthode. Sur les tranches très humides, l'homogénéisation est difficile à obtenir et peut entraîner une erreur d'échantillonnage difficilement quantifiable entre l'échantillon minéralisé et celui prélevé pour le calcul de la teneur en eau. Les masses d'échantillons étant relativement faibles et tous les calculs de concentration étant rapportés en masse sèche, une faible différence de masse d'eau entre les deux prélèvements à une répercussion directe sur le résultat final.

## 4 Outils pour l'étude macroscopique de la réponse microbiologique du sol

Le suivi macroscopique de la microbiologie du sol a pour but d'évaluer la réponse du sol dans les différents systèmes et conditions de l'étude en termes de biomasse microbienne et d'activité de cette biomasse. En pratique, le nombre de colonies bactériennes est quantifié par dénombrement sur boîte de Pétri et l'activité microbienne est suivie par des mesures de respiration aérobie. La dynamique des populations microbiennes est étudiée (stabilité, croissance, adaptation au stress, extinction, recolonisation d'un sol stérilisé) en regardant l'inhibition éventuelle de l'activité due à la contamination du sol en  $^{241}\text{Am}$  (toxicité) mais surtout l'effet de l'apport d'amendements carbonés comme le glucose et le citrate (temps de réponse, amplitude de la dégradation, dégagement de  $\text{CO}_2$  induit, etc.).

### 4.1 Évaluation de la biomasse par dénombrement sur boîtes de Pétri

#### Présentation et principe

La caractérisation de la flore totale du sol ou d'une solution de sol est évaluée quantitativement par une méthode indirecte de comptage. Les bactéries présentes dans la solution du sol ou mise en suspension par extraction aqueuse sont dénombrées après mise en évidence de leur croissance sur un milieu nutritif. Le dénombrement s'effectue par la mesure du nombre de colonies sur boîte de Pétri ramené soit au volume de solution soit à la masse de sol sec. En effet, chaque bactérie étalée sur la boîte donne une colonie visible à l'œil nu qui correspond à l'amas de cellules nouvellement formées, nommé Unité Formant Colonie (UFC). Le nombre et la nature des colonies se développant renseignent sur la biomasse et la diversité des colonies bactériennes présentes. L'analyse (œil nu, loupe binoculaire, microscope optique) se fait sur des critères quantitatifs de nombre de colonies et des critères qualitatifs de taille, de mucosité, de couleur (pigments) et de formes (rugosité, relief, contour, etc.).

Les avantages de cette technique sont sa facilité de mise en œuvre et son faible coût. Elle permet de plus un nombre important de répétitions et peut servir de support à des expériences plus poussées comme la culture et l'identification spécifique des colonies jugées intéressantes, travail qui ne sera pas effectué dans cette étude. Sa principale limitation est l'aspect sélectif du milieu nutritif choisi : un même milieu nutritif peut être trop

riche pour certains types de bactéries, trop pauvres pour d'autres ou encore optimal. Les conditions de cultures (aérobies, anaérobies) sont aussi sélectives. Les types, quantités et proportions relatives des colonies bactériennes cultivées ne sont donc pas représentatifs de l'ensemble des microorganismes présents dans le milieu d'étude. Ce qui est un avantage pour des études portant sur des espèces spécifiques devient limitant dans l'approche macroscopique de la diversité microbienne d'un sol recherchée dans notre type d'étude. La proportion de bactéries révélées sur boîte n'est ainsi que de 1 à 10 % (Alef, 1995 ; Tate, 1995). Enfin dans le cas d'un dénombrement des bactéries du sol, où seule une faible quantité des colonies présentes dans le sol est effectivement extraite, se pose un problème de représentativité. La représentativité de l'extraction sur un échantillon est ainsi difficile à assurer, de même que sa reproductibilité, sans oublier la difficulté d'obtenir un échantillonnage de sol représentatif pour une énumération (Stevens *et al.*, 1995).

### Choix du milieu nutritif

Le milieu nutritif utilisé dans cette étude est un milieu non sélectif, le Tryptone Soy Agar (TSA). Le TSA permet en effet la culture d'un grand nombre de genres et il est fréquemment utilisé dans le dénombrement de la flore bactérienne hétérotrophe aérobie, en particulier dans les sols (Alef, 1995 ; Balestra *et al.*, 1997 ; Pallud, 2000 ; Grayston *et al.*, 2001 ; Février, 2003 ; Baudoin *et al.*, 2003). Le TSA est utilisé dilué au dixième pour avoir un milieu moins riche et favoriser l'obtention d'une diversité maximale. Cependant même ce type de milieu nutritif ne permet de cultiver que 1 à 10 % des bactéries présentes dans le sol (Alexander, 1977 ; White *et al.*, 1998).

### Matériel

**Extraction des bactéries du sol** Contrairement au dénombrement des bactéries dans la solution du sol (ou dans les éluats de colonnes) qui ne nécessite aucune étape préalable avant l'ensemencement, le dénombrement des bactéries d'un sol nécessite leur extraction préalable. Aucune technique normalisée n'existe pour l'extraction des bactéries d'un sol. Le protocole utilisé dans cette étude repose dans une extraction simple à l'eau stérile (rapport sol/eau de 1/10) par agitation pendant 1 heure.

**Ensemencement sur boîtes de Pétri** Le milieu nutritif utilisé est du Tryptone Soy Agar dilué au dixième (TSA 1/10) préparé de la manière suivante :

- 4 g de Tryptone Soy Agar (Gélose Caséine - Soja) (BIOKAR DIAGNOSTICS™)
- 13,5 g d'agar en granulé

dans 1 L d'eau, le tout porté à ébullition puis stérilisé par autoclavage à 121 °C pendant 20 minutes. Aucun anti-fongique n'est ajouté pour favoriser une vision globale des différents micro-organismes présents (bactéries + champignons). Les boîtes sont coulées sous hotte à flux laminaire après refroidissement du milieu nutritif à ~ 50 °C.

Les dilutions à partir de la suspension de sol ou directement de la solution se font en cascade au dixième dans un tampon KCl stérile (8 g · L<sup>-1</sup>) en tubes EPPENDORF™ de 1 mL (100 µL de solution, 900 µL de KCl). Plusieurs dilutions (2 ou 3) sont ensemencées (40 µL par boîte) avec 3 réplicats pour garantir un nombre d'UFC pour le comptage

compris entre 3 et 100 par boîtes<sup>(9)</sup>. Les boîtes sont mises en incubation aérobie dans une chambre thermostatée à  $23 \pm 1$  °C pendant une semaine. Le nombre d'UFC par boîte est noté quotidiennement. En pratique, la valeur à 48 ou 72 heures est utilisée pour les comparaisons mais il est intéressant d'avoir un temps d'incubation supérieur pour pouvoir observer une diversité en général plus importante. Un schéma du principe est représenté Fig. VIII.6.

La valeur du nombre d'UFC par gramme de sol sec ou par millilitre de solution est déduite des comptages et des facteurs de dilution. L'erreur cumulée de comptage, inter-réplicats et inter-dilutions peut atteindre 50 % voir 100 % dans certains cas, à laquelle s'ajoute l'erreur non quantifiable d'échantillonnage. Il faut donc garder à l'esprit que ce type de méthode ne permet de comparer que des ordres de grandeur.

N. B. L'ensemble des opérations de dilutions et d'ensemencements se fait sous hotte à flux laminaire avec du matériel et des solutions stériles.

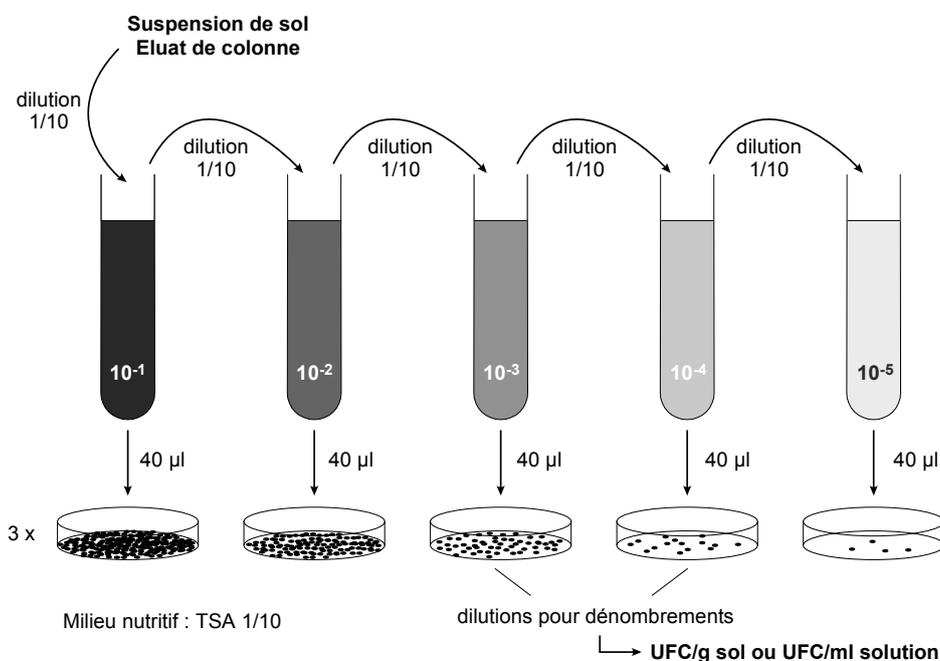


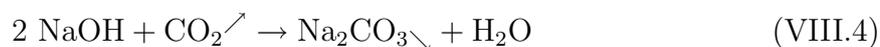
FIG. VIII.6 – Méthode de comptage sur boîtes : dilution successive et ensemencements. Détermination du nombre d'UFC (d'après Tate (1995)).

9. Au dessus de 100 UFC par boîte, outre la difficulté de comptage, le nombre de colonies comptées est sous estimé car les bactéries se gênent pour pousser et le milieu nutritif disponible peut devenir limitant. En dessous de 3 (une dizaine est préférable) aucune statistique n'est possible.

## 4.2 Évaluation de l'activité microbienne par respirométrie

### Présentation et principe

Un moyen simple de mesurer l'activité microbienne globale d'un sol est de suivre sa respiration aérobie. La réponse obtenue dans les différentes conditions d'études et en particulier lors d'un apport de substrat renseigne sur la dynamique des populations bactériennes. C'est une méthode fréquemment utilisée en microbiologie des sols (Anderson *et al.*, 1978 ; Alef, 1995 ; Martens, 1995 ; Lin *et al.*, 1999 ; Grayston *et al.*, 2001 ; Stenström *et al.*, 2001 ; Hollender *et al.*, 2003). Le principe de la mesure repose sur le suivi en système fermé de la consommation en oxygène O<sub>2</sub> et/ou du dégagement de CO<sub>2</sub> résultant de la respiration des microorganismes du sol. La consommation d'O<sub>2</sub> et/ou la production de CO<sub>2</sub> peuvent être suivies de manière directe (mesure du CO<sub>2</sub> par analyseur infra-rouge, mesure de l'O<sub>2</sub> par un oxymètre) ou de manière indirecte comme dans cette étude. Le système Oxitop® de WTW™ utilisé mesure, dans un bocal hermétiquement fermé maintenu à température constante, la dépression résultant de la consommation de l'O<sub>2</sub>, le CO<sub>2</sub> dégagé en parallèle étant piégé par des pastilles de soude selon l'équation :



Un schéma du dispositif est présentée Fig. VIII.7. La réaction de respiration aérobie produit du CO<sub>2</sub> en quantité proportionnelle à la consommation d'O<sub>2</sub>. La dépression enregistrée peut donc en théorie être directement reliée à la respiration du sol.

### Appareillage et mesure

Le système Oxitop® est utilisé sur des flacons en verre (SCHOTT™ à col GL45) d'un volume de 250 mL. Le sol (75 g pour un flacon de 250 mL) est humidifié avec la solution à étudier pour avoir une teneur en eau massique de  $w \sim 15\%$  (soit  $m_s = 65$  g et  $m_w = 10$  g). Le sol est introduit dans le flacon qui est fermé hermétiquement avec la tête Oxitop® après ajout de deux pastilles de soude. Le flacon est placé dans une enceinte thermostatée à  $23 \pm 1$  °C et l'acquisition est lancée pour une durée d'une à deux semaines. La dépression est enregistrée en fonction du temps dans la mémoire interne de chaque tête de mesure. Les informations de l'ensemble des têtes de mesures sont récupérées à distance avec le contrôleur externe OC 110 et transférées sur ordinateur.

La sensibilité du capteur de pression est de 1 hPa, ce qui correspond à une variation de pression partielle d'O<sub>2</sub> de 0,5 %. La dépression maximum enregistrable est de -200 hPa, ce qui correspond, selon la loi des pressions partielles, à la consommation de la totalité de l'O<sub>2</sub> de l'air ( $\sim 21\%$ ) contenu dans le flacon, à pression atmosphérique ( $\sim 10^5$  Pa soit 1000 hPa) et à température ambiante.

Remarque : la température et la quantité de sol choisies correspondent à des conditions classiquement utilisées dans ce type d'études (Anderson *et al.* (1978) cité dans Alef (1995)).

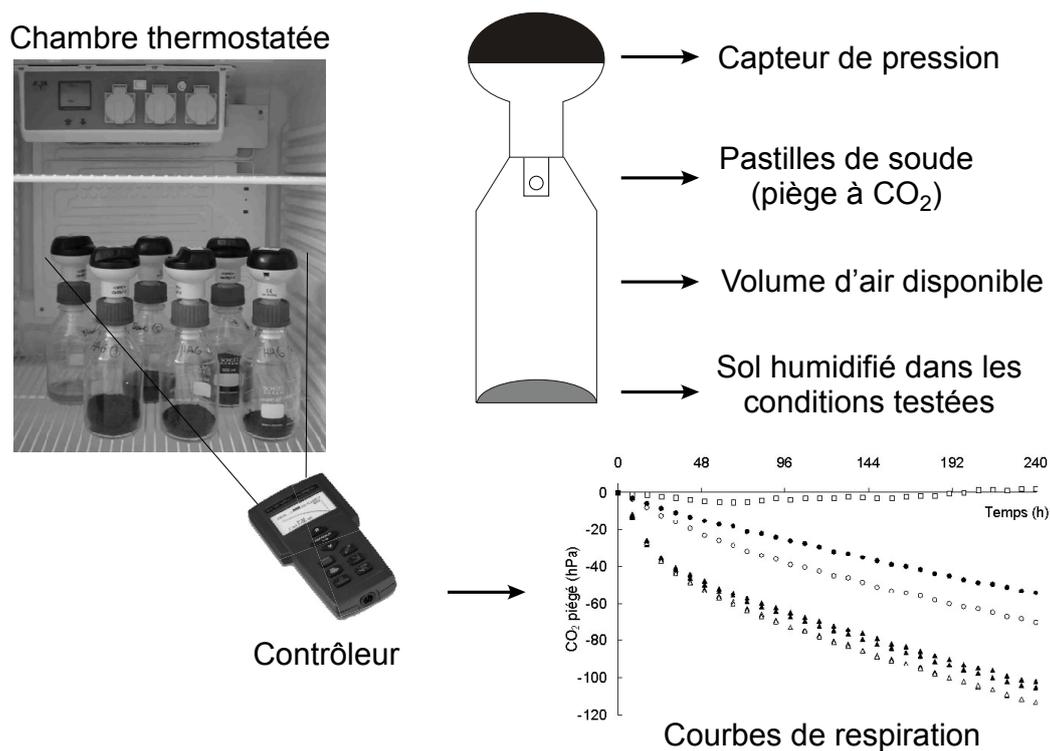


FIG. VIII.7 – Principe des mesures de respiration des sols par Oxitop<sup>®</sup>.

### Principales expériences

Le système est utilisé dans des expériences préliminaires pour déterminer :

- le mode de conditionnement du sol à moyen terme permettant d'obtenir une activité microbienne respiratoire reproductible ;
- l'effet de la contamination en <sup>241</sup>Am du sol sur l'activité microbienne respiratoire ;
- les taux de dégradation des substrats carbonés glucose et citrate ;
- l'efficacité de l'inhibiteur d'activité microbienne NaN<sub>3</sub>.

Les quantités de substrats carbonés introduites dans les flacons par la solution d'humidification sont recalculées en gramme de carbone par kilogramme de sol ( $\text{g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$ ). Les molécules de glucose et de citrate comportant chacune 6 atomes de carbone ( $\mathcal{M} = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), l'apport d'une solution de glucose ou de citrate à  $10^{-2} \text{ M}$  correspond à un apport de  $10^{-4} \text{ mol}$  par flacon, soit  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$ .

## Remarques générales sur les méthodes mises en œuvre

L'ensemble des techniques analytiques décrites précédemment ont été adaptées, développées et mises en place au laboratoire pendant la durée de ce travail. Faute d'avoir toutes les techniques disponibles au moment de la collecte des échantillons, de nombreuses analyses ont été effectuées *a posteriori* après un temps parfois long de conservation (cations, anions, fer). D'autres analyses n'ont pas été effectuées du tout comme le suivi de la biomasse par ensemencements sur boîte de Pétri pour les premières colonnes. Enfin, certaines analyses ont été abandonnées, la conservation ayant été jugée mauvaise (temps de conservation des échantillons trop long, absence de filtration à 0,2  $\mu\text{m}$ , non congélation, etc.). C'est le cas en particulier de dosage de carbone organique et inorganique pour les échantillons conservés plus de deux mois au réfrigérateur. Ceci explique certains manques et autres disparités entre les expériences au niveau des différents paramètres, en particulier dans les premières expériences effectuées dans ce travail pour lesquelles nombre de protocoles étaient encore en développement.

Par ailleurs d'autres techniques que celles décrites ont été testées pendant la thèse qui ont du être abandonnées, faute de résultats probants. En particulier, l'estimation de la biomasse bactérienne active par dosage de l'ATP a du être abandonnée, la réponse observée pour le sol CAD étant de l'ordre de grandeur de la variabilité de la méthode, ce qui ne permettait pas de distinguer les différentes conditions d'études.

Enfin, en complément des études regardant l'effet des microorganismes stimulé par un apport conséquent de substrat en système fermé et en colonnes, des expériences similaires sur sol stérile étaient initialement programmées. Pour des raisons de radioprotection, il n'a pas été possible de faire irradier (stérilisation  $\gamma$ ) une colonne de sol CAD contenant de l' $^{241}\text{Am}$ . De même, pour des raisons lié au risque chimique, la fumigation des colonnes au chloroforme ou au  $\text{CH}_3\text{Br}$  n'était pas envisageable au laboratoire. Des essais d'inhibition de l'activité microbienne à l'azide de sodium  $\text{NaN}_3$  ont été réalisés en réacteurs fermés mais la concentration nécessaire pour assurer une inhibition suffisante ne permettrait pas d'attribuer les éventuels changements observés uniquement à un changement de réponse microbienne et pas à une modification des conditions chimiques (voir § 1.5).

**Troisième partie**  
**Résultats et Discussion**



# **C** Chapitre IX

## Revue critique et compléments des bases de données thermodynamiques

CE CHAPITRE synthétise les travaux effectués au laboratoire sur les bases de données thermodynamiques, en termes de revue critique et d'harmonisation des données existantes, de mise à jour à partir des données les plus récentes et d'ajouts de nouvelles espèces, notamment le citrate. L'essentiel des apports de ce travail concerne le système Am – H<sub>2</sub>O – CaCO<sub>3</sub> – Citrate.

### 1 Généralités sur la spéciation et les bases de données thermodynamiques utilisées

#### 1.1 Définition et importance de la spéciation

La « spéciation » est le terme général utilisé pour décrire les formes et les abondances relatives des différentes entités chimiques pouvant exister dans un système. En chimie de l'environnement ce terme recouvre aussi bien la spéciation physique, *i. e.* la distribution à travers les formes dissoutes, colloïdales ou particulaires, que la spéciation chimique, *i. e.* les espèces chimiques en solution distinctes, les complexes de surface, constitués des états redox et des complexes à la fois inorganiques et organiques et les espèces solides. La spéciation est un paramètre clé de nombreux processus environnementaux car elle détermine les concentrations effectives des différentes espèces, qui sont plus ou moins réactives. La concentration totale d'un élément (polluant) dans un système n'est généralement pas suffisante et doit s'accompagner des principaux paramètres en contrôlant la spéciation, comme par exemple le pH ou la concentration des principaux ligands. Les études de spéciation sont devenu un thème central en environnement et sont indispensables à la compréhension des processus intervenant dans les systèmes géochimiques, même simples.

Il n'est généralement pas possible de mesurer directement les activités (concentrations) des différentes espèces en solution, particulièrement aux faibles concentrations rencontrées dans les études environnementales. L'approche la plus fréquemment utilisée est donc l'utilisation de modèles de spéciation géochimique prédictifs pour estimer la distribution des différentes espèces possibles d'un même élément. La spéciation en solution à l'équilibre

a été abondamment étudiée et un cadre théorique complet a été développé, basé sur les principes de la thermodynamique. Il ne sera pas fait mention dans ce mémoire de la théorie thermodynamique pour laquelle le lecteur se reportera à la littérature avec des ouvrages complets (Stumm *et al.*, 1996 ; Allard *et al.*, 1997) ou des synthèses plus abordables généralement disponibles avec les codes géochimiques (par exemple Van der Lee, 1998).

L'application de ces principes thermodynamiques pour calculer à la main la répartition des espèces est extrêmement fastidieuse, même pour les systèmes les plus simples, en particulier pour les systèmes géochimiques où interviennent les phases solides et gazeuses. Un certain nombre de codes spécialisés a donc été développé, tous basés sur les mêmes principes mais avec leurs spécificités propres. Ils reposent sur le principe de conservation de la masse. La masse n'est ni créée ni détruite dans le système mais transférée entre les phases solides, liquides et gazeuses. La conservation de la concentration totale de l'élément est combinée à la description des équilibres chimiques.

## 1.2 Les bases de données thermodynamiques

Les modèles géochimiques nécessitent en entrée les paramètres thermodynamiques du système considéré. Ces valeurs sont préférentiellement issues de données expérimentales, bien que des valeurs estimées puissent être utilisées en cas de manque. Elles sont compilées en une base de données, dans un format compatible avec le logiciel. Les données thermodynamiques pour les espèces aqueuses sont normalement données sous la forme de constantes de formation ou constantes d'équilibre.

En règle générale, les données thermodynamiques disponibles dans la littérature pour les différents éléments (l'américium n'échappe pas à la règle) sont très nombreuses. Mais elles sont aussi disparates, incomplètes voire incohérentes entre elles. Ceci est le résultat de plusieurs facteurs dont les principaux sont (1) la difficulté d'interpréter les résultats expérimentaux, en particulier dans le cas d'équilibres complexes et (2) la comparaison de mesures effectuées à différentes époques (des années 50 à nos jours pour l'américium), avec différentes techniques (spectrophotométrie, diffraction des rayons X, TRLFS, EXAFS, etc.) et dans différentes conditions expérimentales (sel de fond, force ionique, température, etc.), le tout dans des laboratoires distincts. Ainsi il convient de trier et de synthétiser l'information disponible. Car aussi bonne soit l'aptitude du modèle mathématique à représenter le système physique, la qualité des résultats du modèle est déterminée par la qualité des paramètres d'entrée, selon la formule appropriée en modélisation : "*Garbage in, garbage out!*" (Serne *et al.*, 1996).

Une base de données thermodynamiques de grande qualité, adaptée au domaine d'étude, est donc essentielle pour les calculs de spéciation. Elle doit présenter les qualités suivantes :

- être exhaustive par rapport au système étudié, c'est-à-dire contenir toutes les espèces susceptibles d'être formées dans les conditions de l'étude. Faire des calculs en oubliant des espèces peut amener à des résultats totalement erronés ;
- être intérieurement cohérente, c'est-à-dire écrire l'ensemble des réactions dans un même repère composé des espèces de bases<sup>(1)</sup>, avec les corrections nécessaires (par

---

1. les espèces de base (« basis species » en anglais) correspondent au jeu minimum d'espèces fondamentales nécessaires pour décrire toutes les espèces libres et dérivées (complexes) présentes. Elles ne sont pas nécessairement réellement présentes dans le système : la seule limitation est qu'elles doivent être mu-

exemple correction des constantes d'équilibre de la force ionique pour se placer dans des conditions de dilution infinie);

- être transparente et traçable, c'est-à-dire fournir les sources des données et leurs méthodes de traitements;
- fournir les incertitudes associées aux valeurs;
- être exempte d'erreurs, ce qui paraît évident mais qui est concrètement difficile à satisfaire compte-tenu de la taille et de la complexité des bases de données.

Obtenir une telle base nécessite donc une sélection et/ou une ré-interprétation des données publiées effectuée(s) selon des procédures scrupuleuses qui doivent être, de même que les sources de données, clairement documentées (Allard *et al.*, 1997 ; Denison, 2002).

### 1.3 Les bases de données NEA et NAGRA/PSI

Au milieu des années 1980, les compilations existantes de base de données thermodynamiques utilisables en environnement ne permettaient pas de modéliser la migration de radionucléides. L'Organisation pour la Coopération Économique et le Développement–Autorité pour l'Énergie Nucléaire (OECD-NEA) a donc initié des revues critiques de données thermodynamiques pour certains radioéléments dont l'américium (Östhols *et al.*, 2000). L'objectif du projet était de compiler « une base de données compréhensive, cohérente intérieurement et reconnue internationalement » pour les besoins en modélisation des études d'impact des sites de stockages de déchets radioactifs. Le projet est encore en cours et loin d'être complet pour l'ensemble de ces systèmes. Néanmoins, à l'heure actuelle, les synthèses de données de chimie inorganique ont été complétées pour cinq radioéléments importants/récurrents dans le contexte des stockages radioactifs (uranium, plutonium, américium, technetium et neptunium), ainsi que pour un grand nombre d'éléments auxiliaires liés aux systèmes géologiques. Ces données ont été publiées depuis sous forme de livres, la synthèse sur l'américium a été écrite par Silva *et al.* et publiée en 1995. Les fichiers bruts sont disponibles sur le site <http://www.nea.fr/html/dbtdb/cgi-bin/tbdbdocproc.cgi>. Ces données constituent la base de données thermodynamiques (ou TDB pour thermodynamical database) nommée NEA. Cette base est intégrée dans certains codes géochimiques comme CHESS (Van der Lee, 1998).

Plus récemment le Paul Scherrer Institut (PSI), laboratoire national suisse, a lui aussi initié un projet de base de données thermodynamiques pour les études environnementales (Hummel *et al.*, 2002). L'accent est encore porté sur les stockages de déchets nucléaires avec l'intégration des actinides et des produits de fission en plus des éléments classiques constituant les principaux ligands des eaux naturelles. Les données sont disponibles sous forme d'ouvrage (Hummel *et al.*, 2002) ou téléchargeables sur le site du PSI (<http://les.web.psi.ch/TDBbook/index.htm>). Elles constituent la base de données thermodynamiques chimiques NAGRA/PSI, dont la dernière version est baptisée NAGRA/PSI TDB 01/01. La base NAGRA/PSI adopte une philosophie de rigueur identique à celle de la base NEA dont elle reprend une large quantité de données en y appor-

---

tuellement indépendantes et doivent fournir une description stœchiométrique complète du système. Pour des raisons d'efficacité numérique et afin d'éviter les erreurs d'arrondi et les problèmes de convergence, il est préférable de choisir des espèces de base dont la concentration est significative par rapport à la concentration totale de l'élément

tant des compléments. Elle s'efforce non seulement d'estimer la précision des quantités thermodynamiques recommandées mais aussi d'en estimer la justesse. Elle se veut enfin pragmatique dans le cas où la compréhension des processus est incomplète, en incluant des données qui ne sont pas thermodynamiques au sens strict mais qui reproduisent des données expérimentales pertinentes. Dans le cas de données expérimentales insuffisantes, des données estimées voire incertaines peuvent même être incluses (Hummel *et al.*, 2002).

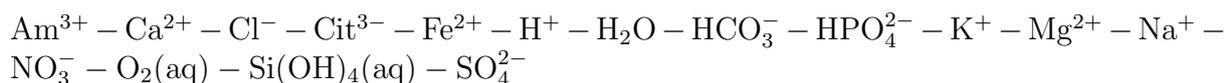
## 1.4 Les bases de données IRSN\_LRE et IRSN\_LRE\*

Quoi qu'il en soit et malgré le gros travail effectué sur des bases comme NEA ou NAGRA/PSI, aucune d'elles n'est exempte d'erreur ou parfaitement adaptée à nos systèmes. Il convient donc de les corriger, de les compléter (ajouts de composés organiques et d'autres éléments parfois absents comme le Fer), voir de les recompiler en une nouvelle base.

### La base IRSN\_LRE

Ce travail a été effectué au laboratoire par Frank Denison avec la création d'une nouvelle base de données basée sur les données NEA notée « IRSN\_LRE TDBv6 » dans sa dernière version. Elle est documentée en détails dans Denison (2002). La création d'une nouvelle base a été initiée par le constat de problèmes et d'incohérences entre les données originales NEA et la base NEA convertie pour une utilisation par des codes géochimiques. Ces problèmes consistent en des espèces manquantes, des double-entrées, certaines équations de conservation de la masse fausses ou encore des constantes de formation significativement différentes de celles directement calculées avec les données NEA ; sans oublier des équations non cohérentes en termes d'états d'oxydation (Denison, 2002). Ces erreurs et incohérences de la base NEA ont aussi été relevées par d'autres auteurs (Kim *et al.*, 2000). La nouvelle compilation a permis, outre la correction des erreurs, l'insertion de nouvelles espèces (par exemple le citrate), des dépendances en fonction de la température lorsque les données étaient disponibles, le tout dans un nouveau repère d'espèces de base, plus adapté que celui de la NEA à la modélisation dans les milieux aquatiques. Les nouvelles données proviennent principalement des compilations de données thermodynamiques NIST et IUPAC (Smith *et al.*, 2001 ; IUPAC, 2001) et d'articles de recherche originaux ou de synthèse. Le format de travail développé est sur tableur (Microsoft Excel®). Il est extensible et permet d'incorporer des nouvelles espèces (par exemple pour améliorer la cohérence de la base dans un domaine d'intérêt particulier). Des macros écrites en Visual Basic permettent d'exporter dans le format du programme de spéciation choisi.

Les constantes thermodynamique de stabilité  $K$  sont calculées dans le système d'espèces de base suivant (Denison, 2002) :



Elles sont données en valeurs  $\log_{10}$  à 298,15 K et sont corrigées de la force ionique selon la formule de Debye-Hückel. Les valeurs d'incertitudes sont données pour un intervalle

de confiance de 0,95 pour les valeurs de  $\log_{10}K$ . Le format de base choisi est celui du code CHESS version 3. Ce format offre de nombreux avantages par rapport aux autres programmes disponibles, à savoir que les références et des commentaires peuvent être inclus pour chaque espèce et lus par l'utilisateur final directement via l'interface graphique associée JCHESS. Ceci constitue une amélioration majeure en termes de traçabilité des bases de données compilées.

### La base IRSN\_LRE\*

La base de données thermodynamiques utilisée dans ce travail, notée IRSN\_LRE, est une simple extension de la base IRSN\_LRE\*. Elle bénéficie d'ajouts et de corrections spécifiques à l'américium réalisés avec l'auteur de la base et donnant lieu à une recompilation spécifique. Les corrections concernent la révision des données sur l'Am au vu des publications récentes et des mises à jour des bases existantes (notamment la révision des constantes d'équilibre Am-hydroxyde revue dans la dernière version de la base NAGRA/PSI (Hummel *et al.*, 2002)). Les données ajoutées concernent les constantes de formation de complexes entre l'américium et le citrate. Elles proviennent des compilations NIST et IUPAC (Smith *et al.*, 2001 ; IUPAC, 2001) et de publications récentes.

En résumé la base IRSN\_LRE\* est constituée de données recompilées des bases NEA, NAGRA/PSI ainsi que des compilations NIST et IUPAC, comme la majorité des bases utilisées par les grands organismes travaillant sur des problématiques similaires de transfert de radionucléides dans la géosphère (Kim *et al.*, 2000).

## 2 Effet de l'incertitude des base de données sur la spéciation calculée de l'Am

Dans le cas d'une solution dans un sol calcaire, le système des ligands carbonates se complique avec la présence des hydroxydes. Trois ligands possibles interviennent :  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  dont les équilibres sont intimement connectés. Aucun d'eux ne peut varier indépendamment des deux autres. C'est pourquoi il faut considérer le système Am-carbonate comme un système à trois composantes comprenant le métal, les hydroxydes et les carbonates (Clark *et al.*, 1995). L'effet du choix des données thermodynamiques utilisées et de leur incertitude dans les calculs de spéciation est illustré Fig. IX.1 sur le système américium(III)-hydroxyde-carbonate. Les aires de prédominance et de solubilité calculées sont reportées pour un système américium(III)-hydroxyde-carbonate dans la gamme  $6 \leq \text{pH} \leq 10$  en fonction de la pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Les calculs sont effectués à force ionique nulle et  $T = 298,15$  K pour trois concentrations en américium total :  $10^{-12}$  –  $10^{-9}$  et  $10^{-6}$  M. Deux séries de diagrammes sont présentées. La première utilise les constantes d'hydrolyse revues et recommandées par NAGRA/PSI (Hummel *et al.*, 2002) qui sont celles incluses dans la base IRSN\_LRE\*. La deuxième série utilise les données recommandées par la NEA (Silva *et al.*, 1995). Ces constantes ne diffèrent que par un ordre de grandeur, une différence inférieure à l'incertitude propre de chaque valeur. Le choix de l'un ou l'autre des jeux de données apparaît donc peu significatif. Pourtant les diagrammes de spéciation sont significativement différents, notamment la répartition des espèces  $\text{Am}^{3+}$ ,

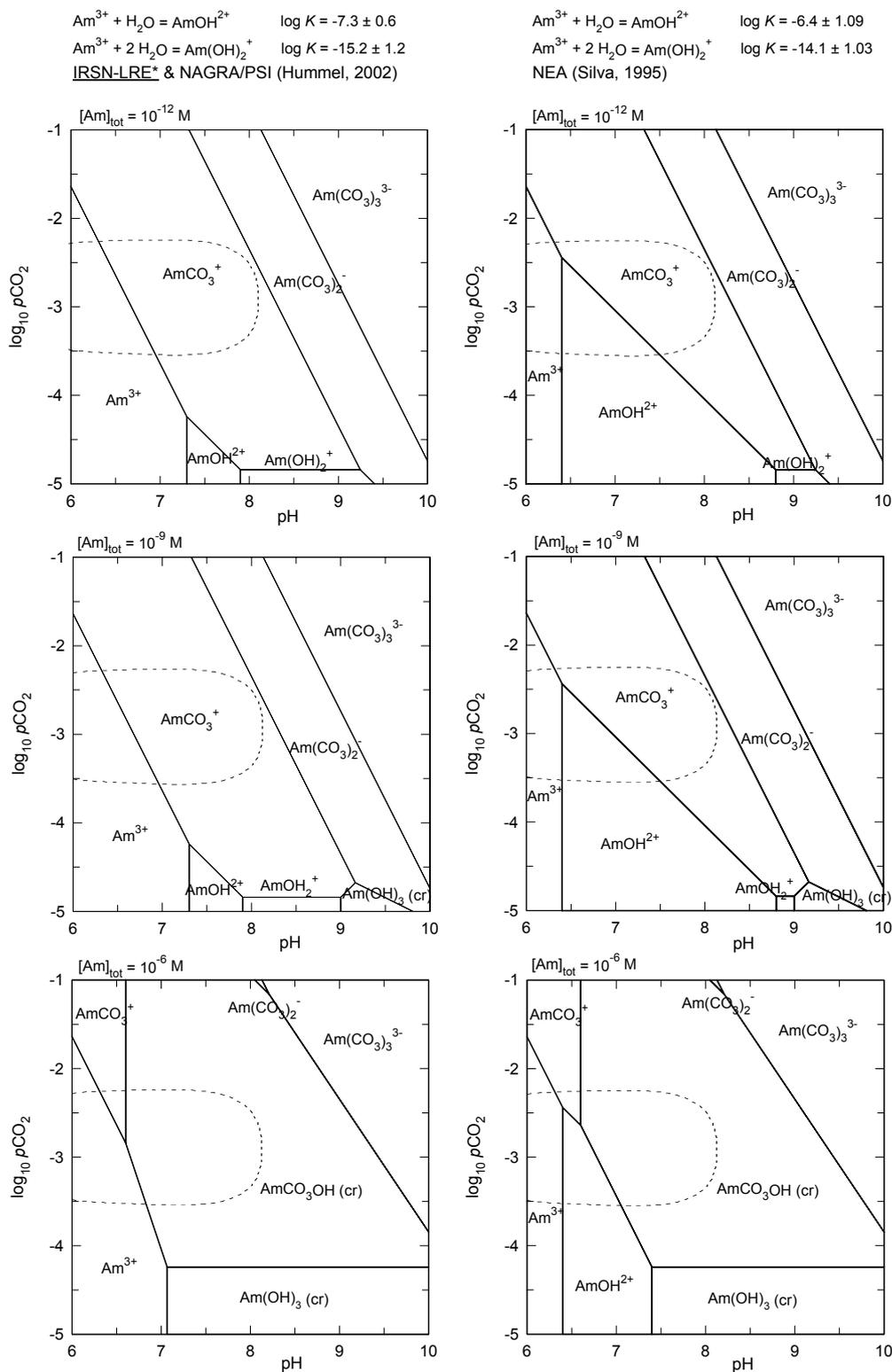


FIG. IX.1 – Diagramme des aires de prédominance et de solubilité calculées pour un système améri­cium(III)-hydroxyde-carbonate dans la gamme  $6 \leq \text{pH} \leq 10$  en fonction de la pression partielle de  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Calculs à  $I = 0$  et  $T = 298,15 \text{ K}$  pour  $[\text{Am}]_{\text{tot}} = 10^{-12} - 10^{-9} - 10^{-6} \text{ M}$  avec deux jeux de constantes d’hydrolyse : (1) NAGRA/PSI (utilisé dans ce travail) et (2) NEA. Noter les faibles différences entre les  $\log K$  des deux jeux (inférieures aux incertitudes), et la différence dans la spéciation calculée, en particulier dans la zone d’étude (zone en pointillés).

AmOH<sup>2+</sup> et Am(CO<sub>3</sub>)<sup>+</sup> et leur point triple, pour des pH neutres et des pressions partielles de CO<sub>2</sub> jusqu'à dix fois supérieure à la pCO<sub>2</sub> atmosphérique (pCO<sub>2</sub>(atm) = 10<sup>-3.5</sup>) qui correspondent aux conditions géochimiques de référence. L'incertitude sur la spéciation exacte de l'américium est donc importante même à de très faibles concentrations où n'existe aucune phase solide. Il convient donc de rester prudent dans les interprétations, la répartition des espèces n'étant qu'estimative.

### 3 Application au système Am – H<sub>2</sub>O – CaCO<sub>3</sub> – Cit

Les constantes de complexation entre l'Am et le citrate ont été explicitées dans le § III.3. Leur ajout dans la base IRSN-LRE\* permet de prendre en compte l'effet du citrate dans le système Am – H<sub>2</sub>O – CaCO<sub>3</sub>. Les aires de prédominance et de solubilité calculées sont reportées pour un système américium(III)-hydroxyde-carbonate + Citrate dans la gamme 6 ≤ pH ≤ 10 en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub>(g). Les calculs sont effectués à force ionique nulle et T = 298,15 K avec [Am]<sub>tot</sub> = 10<sup>-12</sup> et [Cit]<sub>tot</sub> = 10<sup>-4</sup>. En présence de citrate, ce dernier est le complexant principal de l'américium, sous forme du complexe AmCit(aq).

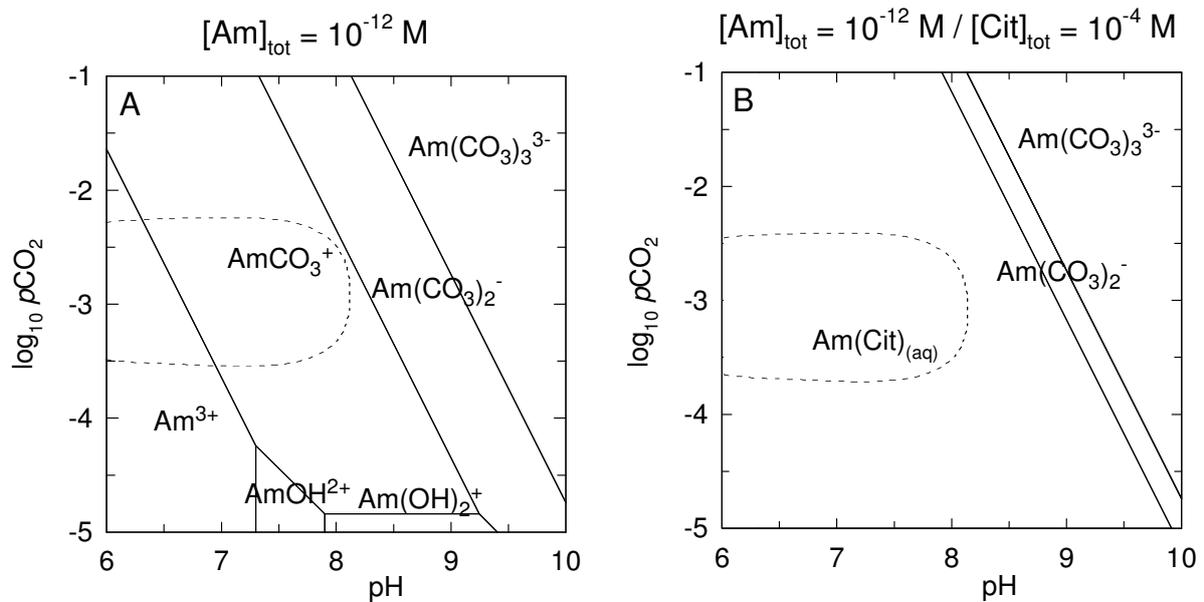


FIG. IX.2 – Diagramme des aires de prédominance et de solubilité calculées pour un système américium(III)-hydroxyde-carbonate (A) et américium(III)-hydroxyde-carbonate-citrate (B), dans la gamme 6 ≤ pH ≤ 10 en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub>(g). Calculs à I = 0 et T = 298,15 K pour [Am]<sub>tot</sub> = 10<sup>-12</sup> et [Cit]<sub>tot</sub> = 10<sup>-4</sup>. Base de données IRSN-LRE\*.



## **C** Chapitre X

# Hydrodynamique des colonnes de sol CAD

L'HYDRODYNAMIQUE du sol CAD est étudiée dans ce chapitre afin de mettre en évidence les mécanismes prépondérants impliqués dans l'écoulement, à la fois en conditions saturées et insaturées. Des expériences de traçage couplées à la modélisation des courbes de restitution obtenues permettent d'identifier et de quantifier les paramètres caractéristiques des différents processus de l'écoulement.

Les résultats des conditions saturées et insaturées sont présentés séparément et comparés par la suite ; l'effet de la déstructuration des colonnes sur les paramètres hydrodynamiques est discuté.

## 1 Écoulement en colonnes saturées

### 1.1 Reproductibilité des colonnes saturées

Deux aspects de la reproductibilité des colonnes sont envisagés, d'une part la reproductibilité des caractéristiques physiques des colonnes (densité apparente, teneur en eau, etc.), d'autre part la reproductibilité de l'hydrodynamique des colonnes à travers l'analyse des courbes de traçages. Les courbes de traçages obtenues lors d'injections successives d'eau tritiée dans une même colonne sont comparées pour suivre l'évolution de l'hydrodynamique des colonnes au cours du temps, ainsi que les courbes obtenues pour chacune des colonnes afin de comparer les différentes colonnes entre elles. Les caractéristiques physiques et hydrodynamiques de l'ensemble des colonnes sont reportées dans le Tab. X.1. Les paramètres issus d'ajustements au modèle CDE sont également reportés. Ils sont discutés au § 1.2.

La reproductibilité des caractéristiques physiques des colonnes saturées est jugée moyenne, des auteurs obtenant sur des sols de texture proche une reproductibilité bien meilleure (Pallud, 2000). Elle reste cependant acceptable. Les contraintes d'un remplissage sous sorbonne et l'utilisation d'un sol contaminé qui ne permet pas de démonter et de remonter une colonne si la qualité d'un premier remplissage est moyenne expliquent en partie ce constat.

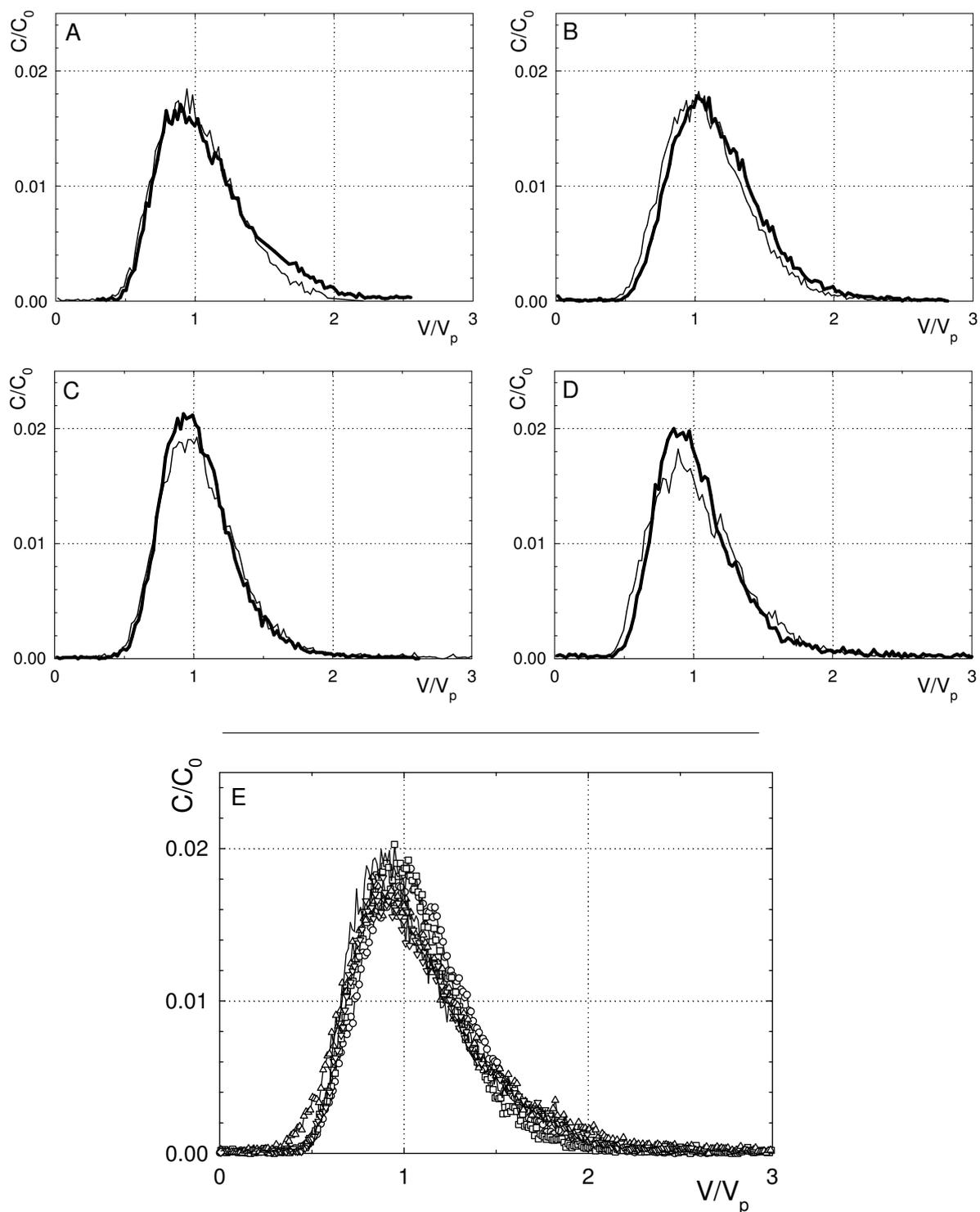


FIG. X.1 – Evaluation de la reproductibilité des essais de traçages dans les colonnes saturées. Reproductibilité intra-colonne (traçages successifs sur une même colonne) : (A) REF :  $-t_0 + 25 V/V_p$  et  $-t_0 + 44 V/V_p$ , (B) Na-Citrate :  $-t_0 + 64 V/V_p$  et  $-t_0 + 88 V/V_p$ , (C) Glucose+Na-Citrate (1) :  $-t_0 + 6 V/V_p$  et  $-t_0 + 40 V/V_p$  et (D) Sous saturée  $Ca^{2+}$  :  $-t_0 + 27 V/V_p$  et  $-t_0 + 63 V/V_p$ .

Reproductibilité inter-colonne (superposition des traçages de l'ensemble des colonnes) : (E)  $\nabla$  REF,  $-$  Glucose,  $\circ$  Na-Citrate,  $\square$  Glucose+Na-Citrate (1),  $\triangle$  Glucose+Na-Citrate (2),  $\diamond$  Sous saturée  $Ca^{2+}$ .

TAB. X.1 – Caractéristiques physiques et hydrodynamiques des colonnes saturées. Paramètres ajustés au modèle CDE.

		REF	Glucose	Na-Cit	Gluc+Cit (1)	Gluc+Cit (2)	SS Ca <sup>2+</sup>
$\varnothing$	cm	3	3	3	3	3	3
$L$	cm	15	15	15	15	15	15
$q$	cm · min <sup>-1</sup>	2,21 10 <sup>-2</sup>	2,22 10 <sup>-2</sup>	2,23 10 <sup>-2</sup>	2,23 10 <sup>-2</sup>	2,22 10 <sup>-2</sup>	2,23 10 <sup>-2</sup>
$\rho_d$	g · cm <sup>-3</sup>	1,33	1,31	1,42	1,31	1,42	1,37
$\theta$	cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup>	0,56	0,54	0,55	0,58	0,51	0,55
$V_p$	cm <sup>3</sup>	59,8	57,0	58,5	61,5	54,5	58,5
$\delta t$	min	3,2	3,2	4,7	4,7	4,7	4,7
BM	- ±5 %	1	1	1	1	1	1
$R$	-	1,02	0,99	1,04	1,01	1,10	1,05
$\beta$	-	1	1	1	1	1	1
$D_{(m)}$	cm <sup>2</sup> · min <sup>-1</sup>	0,02	0,02	0,03	0,02	0,04	0,03
$\lambda$	cm	0,6	0,5	0,7	0,5	0,9	0,7
$Pe$	-	25	31	20	25	16	20
$t_{conv}$	min	387	403	369	381	346	376
$t_s$	min	396	399	384	387	380	395
$\alpha$	min <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-
$\theta_m$	cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup>	-	-	-	-	-	-
$t_\alpha$	min	-	-	-	-	-	-

La répercussion sur l'hydrodynamique des colonnes reste cependant faible, comme attesté sur la Fig. X.1-E par la superposition des courbes de traçages, exprimées en données adimensionnelles, de l'ensemble des colonnes saturées. De la même façon, la reproductibilité au sein d'une même colonne est correcte pour chacune des colonnes (Fig. X.1 A-D). L'analyse des moments des courbe de traçage (Tab. X.1) confirme la reproductibilité des colonnes observée visuellement en termes de temps de séjour, avec une moyenne des temps de séjour de  $390 \pm 7$  minutes. Cette analyse vérifie en outre l'aspect conservatif (bilan de masse recouvert de 1) et non interactif (facteur retard en moyenne de 1) du traceur tritium.

La bonne reproductibilité du comportement hydrodynamique des colonnes saturées est vérifiée, et il est donc possible d'envisager leur comparaison pour l'ensemble des autres paramètres biophysicochimiques.

## 1.2 Un écoulement saturé de type convection-dispersion

Un ajustement des courbes de traçages acquises pour l'ensemble des colonnes a été réalisé à l'aide du modèle de convection-dispersion CDE et/ou du modèle eau mobile-eau immobile MIM. Toutes les colonnes saturées peuvent être ajustées à l'aide du modèle

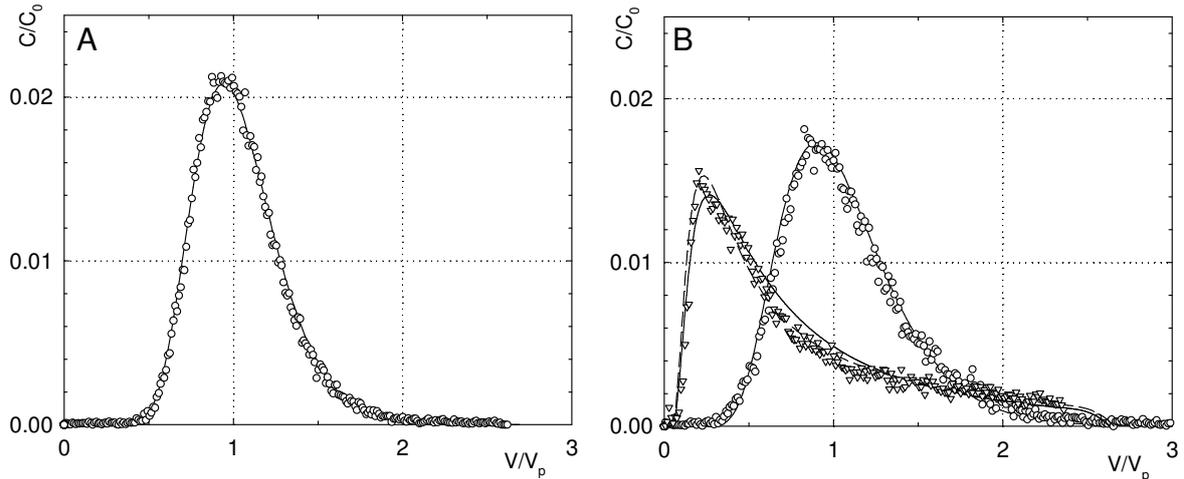


FIG. X.2 – Ajustement de modèles CDE et MIM aux courbes d'élution du traceur en colonnes saturées. (A) Colonne **Glucose+Na-Citrate** (1) ( $t_0 + 8 V/V_p$ ) et (B) colonne **Glucose+Na-Citrate** (2) ( $t_0 + 65 V/V_p$  et  $t_0 + 128 V/V_p$ ).  $\circ$  et  $\nabla$  points expérimentaux, — ajustement CDE, - - ajustement MIM.

CDE. Deux exemples d'ajustements sont représentés Fig. X.2. Un coefficient de dispersion  $D$  est déterminé pour chaque colonne ainsi que les paramètres qui en dérivent ( $Pe$ , dispersivité  $\lambda$ ) (voir Tab. X.1). A nouveau la bonne reproductibilité des colonnes est vérifiée quantitativement, et le Peclet moyen de 26, confirme que la convection est le processus hydrodynamique qui domine dans les colonnes. La valeur moyenne de dispersivité  $\lambda$  est inférieure au centimètre, ce qui est cohérent avec des valeurs obtenues dans des conditions expérimentales proches (colonnes de sol tamisé à 2 mm) sur du sol de texture semblable (Pallud, 2000).

### 1.3 Effet de la déstructuration des colonnes sur le type d'écoulement

La percolation des solutions contenant des exsudats, ou en déséquilibre chimique avec le sol (variations de force ionique), entraîne des modifications physico-chimiques profondes dans les colonnes avec notamment la dissolution de la calcite du sol (voir chapitres suivants) ou la redistribution de fractions colloïdales (Faure, 1994). Ce phénomène se traduit par une modification plus ou moins progressive des écoulements et des conditions hydrodynamiques des colonnes, qui trahissent une modification du milieu poreux (porosité, perméabilité). Ces modifications sont mises en évidence à partir des traçages et se caractérisent en règle générale par une augmentation de la dispersion (diminution du Peclet). C'est le cas de la colonne **Sous Saturée en  $Ca^{2+}$** , présentée Fig. X.3, où l'apport successif de solutions sous saturée en calcium entraîne une dissolution progressive de la calcite du sol. Un cas plus extrême est observé dans la colonne **Glucose+Na-Citrate** (2), présentée Fig. X.2-B, où le coefficient de dispersion  $D$  augmente d'un facteur 10 entre deux traçages, l'un effectué avant l'injection de glucose et de citrate à  $10^{-2}$  M, l'autre après.

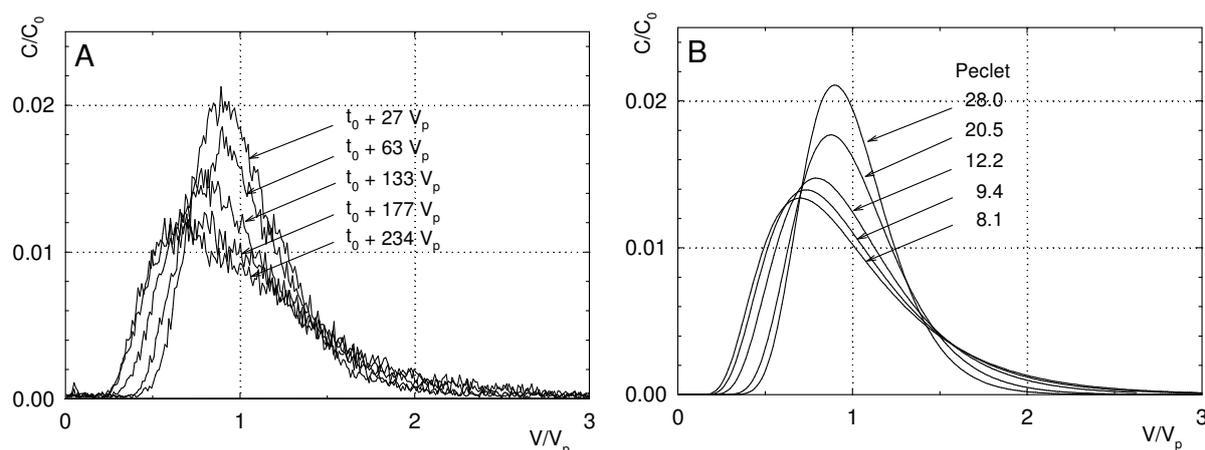


FIG. X.3 – Degré de dégradation progressive de la colonne Sous Saturée en  $\text{Ca}^{2+}$ . (A) Points expérimentaux. (B) Ajustements au modèle CDE et valeurs de Peclet calculées.

Ceci résulte probablement de l'effet couplé d'un choc de force ionique et de la dissolution de la matrice carbonatée. Il est intéressant de souligner qu'il n'est pas forcément nécessaire de faire appel à la conceptualisation plus avancée du modèle MIM pour ajuster la courbe de percée de ce milieu poreux dégradé. En effet, si un meilleur ajustement est obtenu avec le modèle MIM (3 paramètres d'ajustement), l'ajustement avec le modèle CDE reste acceptable.

## 2 Écoulement en colonnes insaturées

### 2.1 Reproductibilité des colonnes insaturées

Les caractéristiques physiques et hydrodynamiques de l'ensemble des colonnes insaturées sont reportées dans le Tab. X.2. Les paramètres issus d'ajustements aux modèles CDE et MIM sont également reportés. En termes de caractéristiques physiques, les variations entre les colonnes sont du même ordre que pour les colonnes saturées. Une plus importante variabilité sur la teneur en eau pendant les écoulements est cependant notée, qui souligne la difficulté à obtenir des conditions d'écoulements insaturés permanents sur un sol naturel, de surcroît identiques d'une colonne à l'autre. Cette variabilité, sans conséquences majeures dans les colonnes saturées, se traduit dans les colonnes insaturées par des variations importantes du comportement hydrodynamique. Ces variations se visualisent sur la Fig. X.4-B par des courbes peu similaires. La reproductibilité hydrodynamique des colonnes insaturées réalisées dans ce travail est donc mauvaise. En revanche, au sein d'une même colonne (Fig. X.4-A), il est possible de conserver des conditions hydrodynamiques stables quand aucune perturbation du milieu poreux n'intervient (par ex. par la percolation d'une solution avec des concentrations élevées en exsudats).

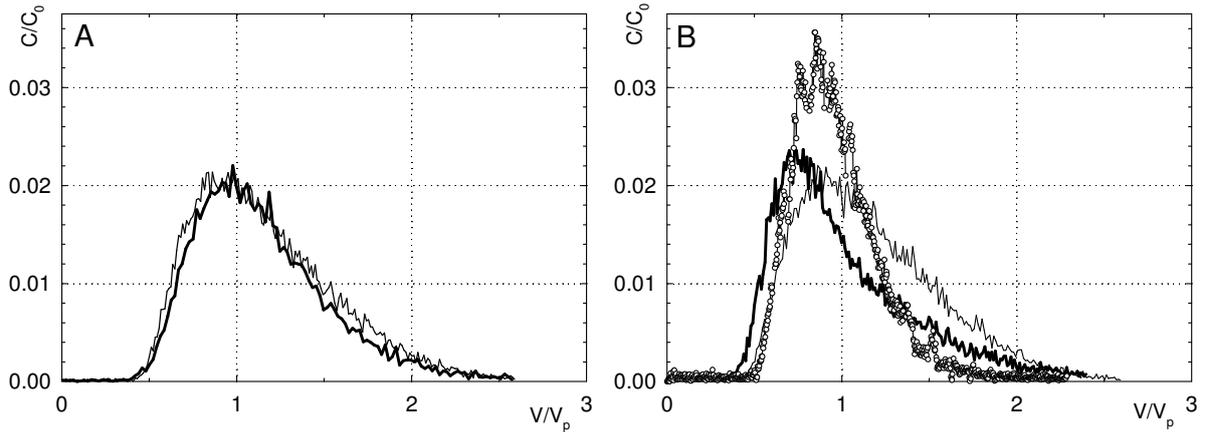


FIG. X.4 – Evaluation de la reproductibilité des essais de traçages dans les colonnes insaturées. (A) Reproductibilité intra-colonne : exemple de la colonne REF. —  $t_0 + 8 V/V_p$  et —  $t_0 + 20 V/V_p$ . (B) Reproductibilité inter-colonne : — colonne REF, — colonne Glucose (1) et o Glucose (2).

## 2.2 Ajustement des courbes de percée des colonnes insaturées

Un ajustement des courbes de traçages acquises pour l'ensemble des colonnes a été réalisé à l'aide du modèle de convection-dispersion CDE et/ou du modèle eau mobile-eau immobile MIM. Les paramètres ajustés sont reportés dans le Tab. X.2. Le traçage de la première colonne a été ajusté avec un modèle de convection-dispersion et un coefficient de dispersion du même ordre que dans les colonnes saturées. En revanche, ce type de modèle n'était pas applicable pour les deux autres colonnes qui ont nécessité un ajustement de type MIM. L'ajustement MIM de la colonne Glucose (1) est représenté sur la Fig. X.5. Les

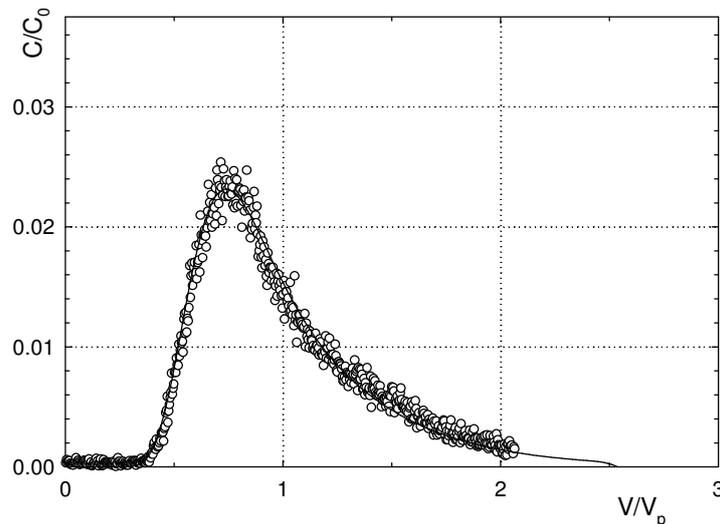


FIG. X.5 – Ajustement d'un modèle MIM à la courbe d'éluion du traceur dans la colonne insaturée Glucose (1).

TAB. X.2 – Caractéristiques physiques et hydrodynamiques des colonnes insaturées. Paramètres ajustés aux modèles CDE ou MIM.

		REF	Glucose (1)	Glucose (2)
$\varnothing$	cm	3	3	3
$L$	cm	15	15	15
$q$	$\text{cm} \cdot \text{min}^{-1}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$
$\rho_d$	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1,31	1,41	1,34
$\theta$	$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	0,38	0,42	0,43
$V_p$	$\text{cm}^3$	41,0	45,1	45,4
$\delta t$	min	20,0	19,7	22,4
BM	$\pm 5 \%$	1	1	1
$R$	–	1,10	1,00	0,96
$\beta$	–	1	0,78	0,90
$D_{(m)}$	$\text{cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$	0,02	0,008	0,004
$\lambda$	cm	1,3	0,5	0,3
$Pe$	–	12	31	45
$t_{conv}$	min	1062	1201	1375
$t_s$	min	1217	1203	1324
$\alpha$	$\text{min}^{-1}$	-	$3 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5}$
$\theta_m$	$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$	-	0,33	0,39
$t_\alpha$	min	-	1100	5570

deux ajustements présentent des valeurs du coefficient d'échange  $\alpha$  faible, soulignant des échanges par diffusion entre les phase mobile et immobile lents, au regard de la convection dans le milieu. Il y a donc une compartimentalisation de l'eau dans le milieu en une fraction mobile et une fraction immobile. Cependant le temps de séjour moyen devrait en conséquence être plus court que le temps convectif calculé, ce qui est certes le cas dans la colonne **Glucose (2)** mais pas dans la colonne **Glucose (1)**. Il convient donc de rester prudent sur les conclusions effectuées en termes de processus à partir des paramètres ajustés MIM, d'autant que plusieurs ajustements restent toujours possibles avec des jeux de paramètres différents.

### 3 Conclusions sur l'hydrodynamique des colonnes

Les résultats sur l'hydrodynamique des colonnes ont montré que les colonnes saturées avaient une hydrodynamique comparable, ce qui n'était pas le cas des colonnes insaturées. Ce dernier point souligne la difficulté potentielle à obtenir et conserver des conditions d'écoulement insaturé permanent dans des colonnes remplies de certain type de sol naturel.

Les traçages ont également confirmé la dégradation effective du milieu poreux lors de la percolation de solutions entraînant de fortes perturbations chimiques à l'intérieur des colonnes. Enfin, des ajustements aux modèles classiques de convection-dispersion et/ou eau mobile-eau immobile ont été réalisés, permettant la détermination des paramètres de dispersion et de régionalisation de l'écoulement qui peuvent être utilisés ultérieurement dans une modélisation à l'aide de codes de transport réactif.

## **C** Chapitre XI

# Réponse microbiologique du sol CAD

CE CHAPITRE présente l'ensemble des résultats concernant la réponse microbiologique du sol CAD dans les différentes conditions de l'étude. Les essais préliminaires par respirométrie pour tester d'une part la non-toxicité de l' $^{241}\text{Am}$  sur la population microbienne et d'autre part pour évaluer la réponse globale du sol à un ajout de substrat carboné sont présentés. Les biomasses microbiennes suivies par dénombrement sur boîtes de Pétri sont comparées pour les différentes colonnes.

## 1 Études préliminaires de l'activité microbienne du sol CAD en Oxitop<sup>®</sup>

Une série d'expériences préliminaires a été effectuée sur le sol CAD avec le dispositif Oxitop<sup>®</sup> afin d'évaluer l'influence sur l'activité microbienne d'une part des conditions de conservation et de conditionnement du sol et d'autre part de la présence d' $^{241}\text{Am}$  à  $\sim 500 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ . Enfin, d'autres expériences ont vérifié et essayé de quantifier la réponse du sol dans les différentes conditions d'études (conditions de références, apport de glucose et de citrate à des concentrations de  $10^{-4} - 10^{-2} \text{ M}$ ). Un paragraphe expose au préalable les limites du système de mesure Oxitop<sup>®</sup> pour les conditions de l'étude.

N.B. Les blancs réalisés pour les différents essais sont constitués de flacons uniquement remplis d'air, sans sol. Les courbes des blancs ne sont pas retranchées aux courbes présentées.

### 1.1 Limites du système de mesure Oxitop<sup>®</sup>

Plusieurs limitations du système de mesure Oxitop<sup>®</sup> existent qui sont inhérentes au matériel et à la méthode utilisée. Les essais évaluent la réponse microbiologique du sol en conditions aérobies. La mesure étant effectuée par différence de pression, la première limitation concerne la faible sensibilité du système ( $\pm 1 \text{ hPa}$ ), qui correspond à une variation interne de 0,5 % de la pression partielle d' $\text{O}_2$ . De plus, la pression est très sensible à

la température, toute variation de la température se traduisant par une dilatation ou une contraction du volume d'air enfermé dans le flacon et donc à une variation de la réponse. L'utilisation d'une chambre thermostatée résout en partie le problème, sauf pour l'état initial. Si la température interne du flacon n'est pas à l'équilibre avec celle de la chambre thermostatée<sup>(1)</sup>, le début de l'acquisition enregistre la mise en température du système et non la réponse du système aux conditions testées. L'acquisition est donc lancée après un temps de mise en température des flacons dans l'enceinte thermostatée (3 heures). Cependant l'absence d'enregistrement de la réponse pendant les trois premières heures peut être gênant dans le cas de réponses rapides du système, notamment après un apport conséquent d'un substrat carboné comme le glucose.

L'échantillonnage du sol et son conditionnement pour les expériences constituent une autre source potentielle de problèmes. Dans le protocole utilisé, le sol séché à l'air est réhumidifié avec la solution de la condition à tester. Cette procédure de standardisation pour contrôler la teneur en eau peut accroître la respiration par relargage de nutriments pendant le séchage et la réhumidification (Strange, 2000), indépendamment des conditions testées. De plus la présence de racines, d'autres organismes non microbiens ou encore d'une activité enzymatique résiduelle (cas des sols stérilisés) peuvent interférer dans la réponse (Alef, 1995 ; Marschner *et al.*, 2002).

Enfin, le CO<sub>2</sub> produit n'a pas forcément pour origine directe la dégradation par respiration de l'O<sub>2</sub>. En sol calcaire, une acidification du milieu peut entraîner une dissolution de la calcite et dégager du CO<sub>2</sub>, d'origine minérale. Bien que ce CO<sub>2</sub> soit également piégé dans les pastilles de soude, ce phénomène ne modifie pas la pression à l'intérieur du système, et la dépression enregistrée peut être directement relié à la consommation d'O<sub>2</sub> par respiration. Malgré cela, l'évaluation de bilans de masse et de flux précis O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> et C reste quasi-impossible avec ce type de système (Alef, 1995). Les informations relatives et globales obtenues avec ce dispositif, au regard de sa simplicité de mise en œuvre sous des conditions contraignantes de radioprotection, n'en demeurent cependant pas moins intéressantes.

## 1.2 Effet du conditionnement et de la conservation du sol CAD

L'effet du conditionnement et de la conservation sur l'activité microbienne du sol CAD ont été évalués avec le dispositif Oxitop®. La figure XI.1 présente cinq séries de mesures effectuées sur le sol CAD non contaminé en <sup>241</sup>Am, avec 2 réplicats par condition. Trois séries (○, □, ▽) ont été effectuées à 0, 7 et 20 jours d'intervalle à partir du sol humidifié à  $w = 15\%$  la veille du lancement de la première série ( $t_0$ ) et conservé à humidité constante pour les deux séries suivantes. Les deux autres séries (⊙, ●) ont été réalisées 3 mois et 3,5 mois plus tard à partir du même lot de sol, mais conservé sec à  $23 \pm 1$  °C, humidifié juste avant l'expérience.

Une bonne homogénéité entre les réplicats d'une même série est observée sauf pour un des réplicats d'une série. Les trois séries effectuées à partir de sol sec humidifié juste avant l'expérience sont reproductibles, même pour un temps de conservation  $\geq 3$  mois. En revanche, la conservation du sol à une humidité de  $w = 15\%$  entraîne une diminution

---

1. C'est généralement le cas, la température de la pièce (ou la sorbonne) où sont préparés les flacons étant le plus souvent inférieure à celle de la chambre, *i.e.*  $23 \pm 1$  °C.

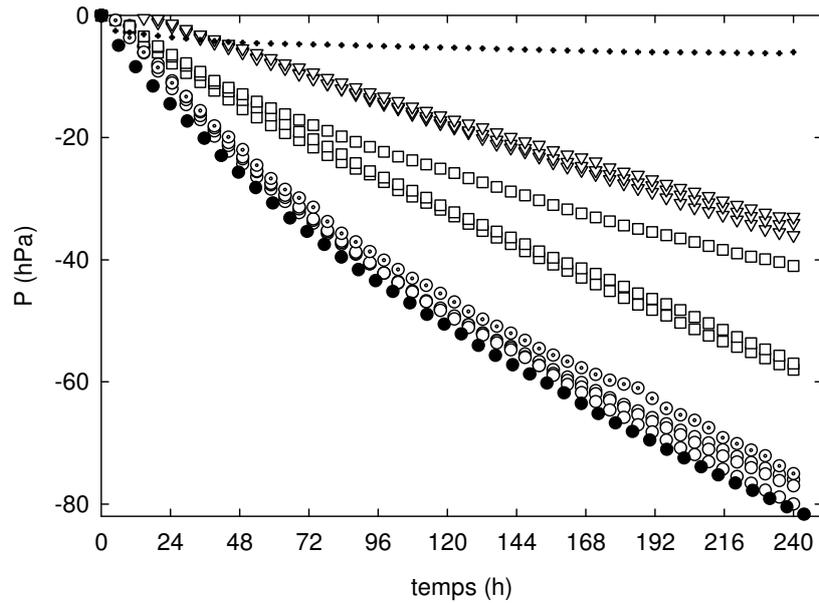


FIG. XI.1 – Effet du conditionnement et de la conservation sur l'activité microbienne du sol CAD. Conservation à  $w = 15\%$  :  $\circ$  — REF à  $t_0$ ,  $\square$  — REF + 7 jours,  $\nabla$  — REF + 20 jours. Conservation à sec :  $\odot$  — REF + 3 mois sec,  $\bullet$  — REF + 3,5 mois sec et  $\blacksquare$  — blanc (air).

de la réponse avec l'augmentation du temps de conservation. Ces résultats confirment que la conservation du sol à sec à température ambiante semble plus appropriée pour garantir une activité microbienne reproductible entre les différentes expériences.

### 1.3 Vérification de la non-toxicité de l' $^{241}\text{Am}$

La toxicité éventuelle de l' $^{241}\text{Am}$  sur les populations bactériennes du sol CAD a été évaluée en comparant la respiration du sol avec et sans  $^{241}\text{Am}$  pour des conditions de conservation et de mise en eau strictement identiques. Les résultats sont reportés Fig. XI.2.

Aucune différence significative n'est visible entre les deux séries de courbes. Il ne semble pas y avoir d'effet toxique visible de l' $^{241}\text{Am}$  sur l'activité respiratoire bactérienne du sol mesurée par respirométrie. La littérature, peu fournie sur la toxicité de l' $^{241}\text{Am}$  sur les bactéries d'un sol (Banaszak *et al.*, 1998b ; Francis *et al.*, 1998b), ne permet pas d'évaluer et de comparer la toxicité potentielle de la concentration utilisée dans cette étude ( $\sim 500 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ ). De plus, Renella *et al.* (2002) ont montré que pour des métaux lourds, la toxicité n'était pas visible pour des expériences d'incubations à court-terme ( $< 50$  jours). La contamination du sol juste avant les expériences et leur durée ( $< 2$  mois) ne permet probablement pas de révéler une toxicité éventuelle de l'Am dans nos expériences de suivi macroscopique d'activité et de biomasse microbienne. En première approximation, il sera admis que les résultats d'activité respiratoire microbienne acquis sur le sol non contaminé seront applicables aux sols contaminés en  $^{241}\text{Am}$ .

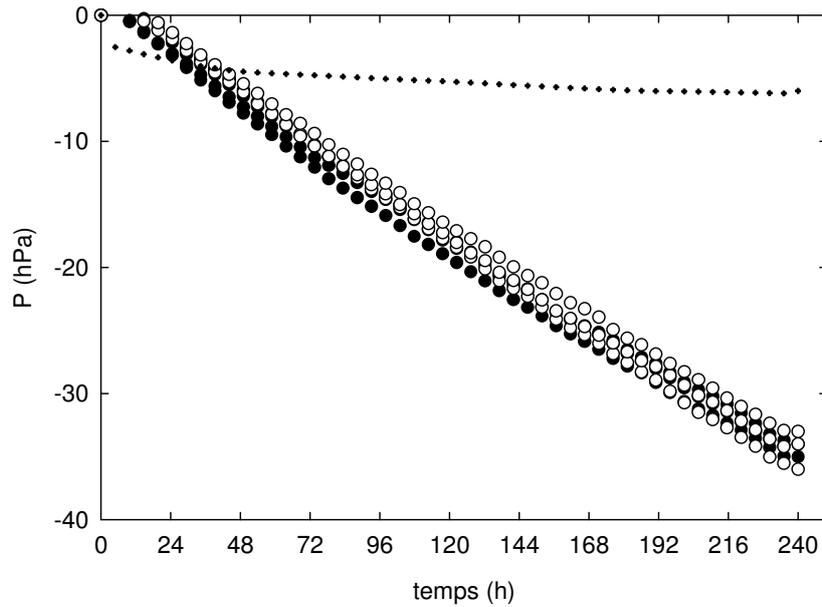


FIG. XI.2 – Comparaison des activités microbiennes respiratoires du sol CAD avec (●) ou sans (○)  $^{241}\text{Am}$ . — blanc (air).

#### 1.4 Réponse à un apport de substrat carboné

La modification de l'activité microbienne du sol CAD en réponse à l'apport (simultané ou non) de glucose, de citrate ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ) et d'acide citrique ( $\text{H}_3\text{Cit}$ ) à plusieurs concentrations a été évaluée avec le dispositif Oxitop<sup>®</sup>. Les résultats sont présentés sous la forme d'un taux de dégradation moyen  $\tau$  [ $\text{M} \cdot \text{M}^{-1} \text{sol} \cdot \text{T}^{-1}$ ] du glucose et du citrate calculé comme le rapport entre la quantité totale de substrat consommée  $M$  [ $\text{M}$ ] et le temps  $t$  [ $\text{T}$ ] nécessaire à sa dégradation, rapportée à la masse de sol sec  $m_s$  [ $\text{M}$ ] :

$$\tau = \frac{M}{t \cdot m_s} \quad [\text{M} \cdot \text{M}^{-1} \text{sol} \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{XI.1})$$

Seuls des taux globaux peuvent être calculés après dégradation totale des substrats (visualisée par une pente égale à la référence) car aucune loi ne relie directement la quantité de substrats consommée et la dépression en hPa mesurée. Néanmoins, une information qualitative sur des taux « instantanés » peut être obtenue à tout moment par comparaison directe des pentes des courbes.

N.B. Les quantités de substrats carbonés apportées sont exprimées en gramme de carbone par kilogramme de sol.

#### Activité microbienne après apport d'acide citrique ou de citrate de sodium – Effet acide

Les réponses à l'apport de solutions d'acide citrique (pH 2,9) ou de citrate de sodium (pH 7,7) à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$  sont comparées à la solution de référence REF (pH 7,7), et

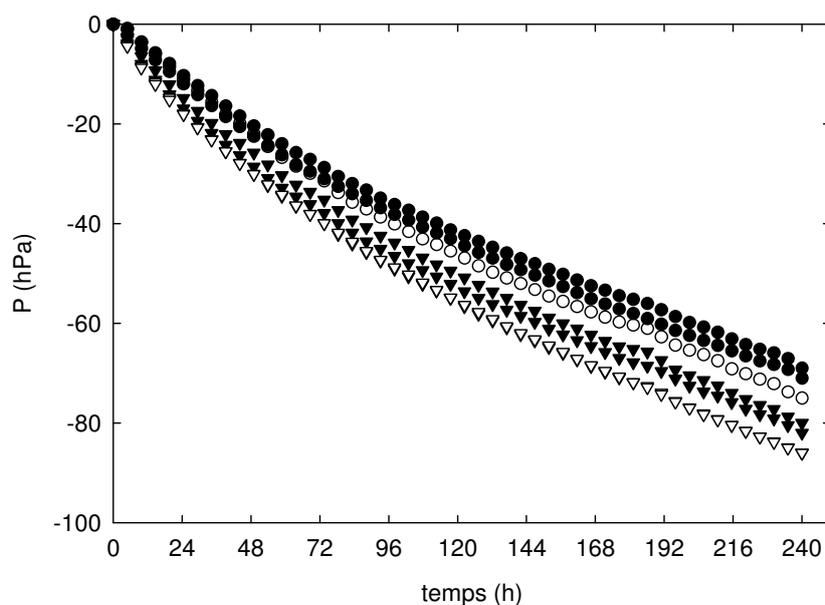


FIG. XI.3 – Activité microbienne après apport d'acide citrique ( $\blacktriangledown$  — pH 2,9) ou de citrate de sodium ( $\nabla$  — pH 7,7) à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$ . Comparaison avec la solution de référence ( $\circ$  — pH 7,7) et la solution de référence acidifiée ( $\bullet$  — pH 2,9).

à la solution REF acidifiée avec de l'acide chlorhydrique (pH 2,9). Les résultats obtenus sont reportés Fig. XI.3.

Les réponses observées sont similaires et ne présentent pas de différences significatives. Bien que l'ajout d'une solution acide sur un sol carbonaté doit induire une dissolution de calcite et une émission de  $\text{CO}_2$ , la réponse de la condition REF acidifiée apparaît légèrement moins importante que celle de la référence elle-même. Cet effet acide existe mais n'est pas enregistré car il intervient sans doute dans les premières minutes après le mélange du sol sec avec la solution. La différence observée entre les deux réponses provient donc d'une variabilité de mesure et/ou d'échantillonnage et n'est pas significative. De la même manière, l'effet acide de la solution d'acide citrique n'est pas enregistré et seules les réponses reliées à la respiration du sol et à la dégradation de l'acide citrique ou du citrate sont donc mesurées. La différence entre la réponse à l'ajout d'acide citrique et de citrate de sodium est du même ordre que celle observée entre la condition REF et REF acidifiée et n'est probablement pas significative. Enfin, après environ 117 heures, soit presque 5 jours, les faisceaux de courbes des conditions de référence et avec citrate deviennent parallèles ( $\Delta = 7 \text{ hPa}$ ), synonyme qu'il n'y a plus de citrate à dégrader et que l'activité microbienne redevient équivalente à celle du sol avec la solution de référence.

En résumé, l'apport de citrate à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$ , dégradé totalement en moins de 5 jours, stimule peu la respiration microbienne du sol.

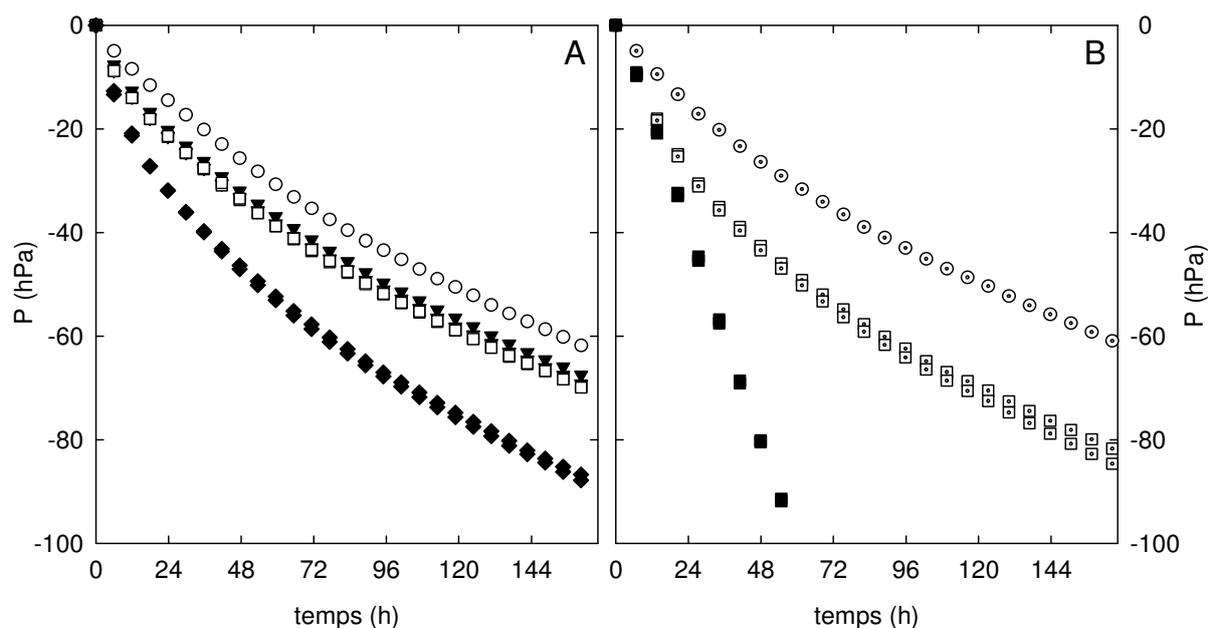


FIG. XI.4 – Activité microbienne après apport d'acide citrique et/ou de glucose  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$  et apport de glucose à  $2 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$ . (A)  $\circ$  — REF,  $\blacktriangledown$  — REF +  $\text{H}_3\text{Cit}$  à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$ ,  $\square$  — REF + Glucose à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$  et  $\blacklozenge$  — REF + Glucose +  $\text{H}_3\text{Cit}$  à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$ . (B)  $\odot$  — REF,  $\square$  — REF + Glucose à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$  et  $\blacksquare$  — REF + Glucose à  $2 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$ .

### Activité microbienne après apport d'acide citrique et/ou de glucose à plusieurs concentrations

Les réponses à l'apport d'une solution d'acide citrique et/ou de glucose à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$  sont comparées. Cet apport correspond à une estimation moyenne réaliste de l'apport journalier de carbone dans la rhizosphère (Baudoin *et al.*, 2003). Afin de maintenir cette quantité de carbone sur l'ensemble de la durée de l'expérience (15 jours), un apport de glucose de  $2 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$  est également effectué, une concentration considérée comme optimale pour ce type d'expériences (Alef, 1995). Les résultats sont reportés aux Fig. XI.4 et XI.5 et correspondent à deux séries d'expériences successives (A et B).

La comparaison directe des séries A et B (Fig. XI.4) montre une bonne reproductibilité pour la condition de référence alors que la réponse pour la condition de glucose à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$  est nettement supérieure dans la série B ( $\Delta_{\text{final}} = 20 \text{ hPa}$ <sup>(2)</sup>) que celle obtenue dans la série A ( $\Delta_{\text{final}} = 10 \text{ hPa}$ ). Cette différence provient probablement d'un état de conditionnement du sol différent entre les deux séries, non visible avec la solution de référence, mais qui s'exprime avec l'ajout de glucose. L'apport simultané de glucose et de citrate (A), soit  $0,22 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{sol}$ , induit une réponse supérieure à la somme des réponses obtenues pour les deux substrats apportés séparément, au demeurant identiques ( $\Delta_{\text{final}} = 30 \text{ hPa}$  pour  $2 \times 10 \text{ hPa}$ ). Ces apports sont totalement consommés en  $\sim 120$  heures (pentes identiques à la référence). D'ailleurs la réponse obtenue au delà de ce temps après une aération des flacons de 3 heures et un changement des pastilles de soude, suit

2. les  $\Delta$  sont calculées par comparaison à la référence

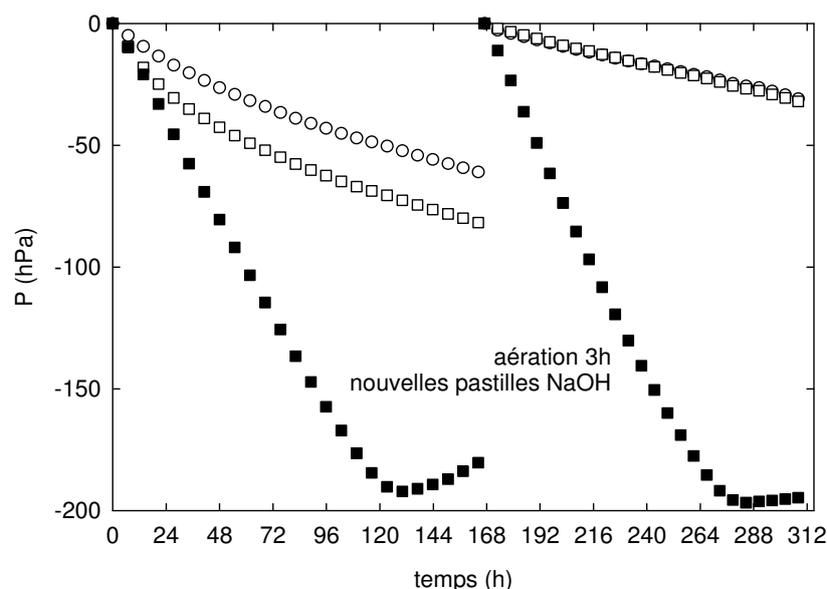


FIG. XI.5 – Activité microbienne comparée après un apport de glucose à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1}\text{sol}$  ou à  $2 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1}\text{sol}$ . Effet d'une aération des flacons avec changement des pastilles de soude.  $\square$  — REF,  $\square$  — REF + Glucose à  $0,11 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1}\text{sol}$  et  $\blacksquare$  — REF + Glucose à  $2 \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1}\text{sol}$ .

parfaitement celle de la référence, preuve qu'il ne reste plus de substrat (voir Fig. XI.5).

A l'opposé une quantité presque 20 fois supérieure de glucose ajoutée n'est pas consommée entièrement après plus de 12 jours (288 heures). Une saturation du système de mesure est même relevée à partir  $\sim 125$  heures pour un  $\Delta P \approx 200 \text{ hPa}$  qui correspond à la consommation totale de l'oxygène de l'air contenu dans le flacon. En effet, le taux de dégradation n'est pas proportionnel à la quantité apportée de substrat carboné. Ainsi, en début d'expérience le rapport des taux de dégradation pour les deux conditions glucose n'est que de 2, pour un rapport de quantité de substrat proche de 20. Enfin, aucune phase de latence n'est observée dans l'activité microbienne (si elle existe, elle intervient dans les 3 heures de mise en température des flacons avant leur fermeture), ni d'ailleurs d'augmentation de l'activité avec le temps qui se traduirait par une pente plus raide. L'activité microbienne est ainsi constante dans le temps, ce dès le début de la mesure, et ne diminue qu'avec la diminution du substrat disponible.

Les taux de dégradation moyen sont récapitulés dans le Tab.XI.1.

TAB. XI.1 – Taux de dégradation des substrats carbonés glucose et citrate en Oxitop®.

Conditions	Concentration initiale	Taux de dégradation $\tau$	durée de dégradation
	( $\text{g C} \cdot \text{kg}^{-1}\text{sol}$ )	( $\text{g C} \cdot \text{kg}^{-1}\text{sol} \cdot \text{h}^{-1}$ )	(h)
Glucose/ $\text{H}_3\text{Cit}$	0,11	$9,4 \cdot 10^{-4}$	117
Glucose+ $\text{H}_3\text{Cit}$	0,22	$27,5 \cdot 10^{-4}$	80
Glucose	2	$< 69,1 \cdot 10^{-4}$	$> 288$

### 1.5 Effet inhibiteur de $\text{NaN}_3$

L'azide de sodium ( $\text{NaN}_3$ ), puissant agent découplant, est couramment utilisé comme inhibiteur de l'activité microbienne des sols (Alef, 1995), aussi bien dans des expériences en réacteurs fermés (Guthrie *et al.*, 1998 ; Taylor *et al.*, 1999) qu'en colonnes de sol (Broholm *et al.*, 1999 ; Zheng *et al.*, 2002). Les concentrations mentionnées dans la littérature couvrent environ un ordre de grandeur, de 1 g à 10 g de  $\text{NaN}_3$  par kilogramme de sol sec. L'effet de l'azide de sodium sur l'activité microbienne du sol CAD a été évaluée à ces deux concentrations, sans et avec ajout de glucose (0,11 – 2 g C · kg<sup>-1</sup>sol). Les résultats obtenus sont reportés à la Fig. XI.6.

L'azide de sodium à 1 g · kg<sup>-1</sup>sol réduit l'activité microbienne de plus de 90 % (après déduction du blanc) pour l'ensemble des conditions testées. Une concentration 10 fois plus élevée en azide améliore encore l'inhibition de l'activité, en particulier dans la condition avec le plus fort ajout de glucose. Il reste cependant une activité résiduelle, d'autant plus élevée qu'il y a de glucose. L'azide de sodium se révèle donc un bon moyen pour limiter l'activité microbienne du sol. Cependant pour d'obtenir des quantités équivalentes

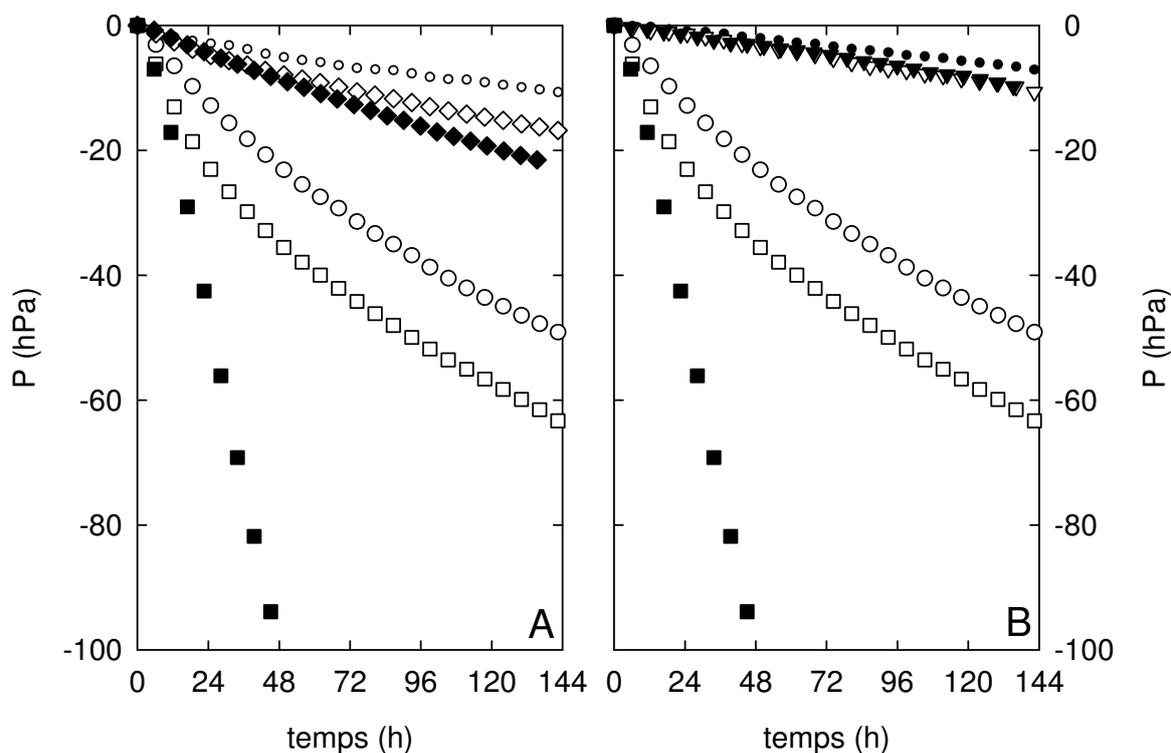


FIG. XI.6 – Effet de l'azide de sodium  $\text{NaN}_3$  à 1 et 10 g · kg<sup>-1</sup>sol (A et B) sur l'activité microbienne du sol CAD sans et avec apport de glucose. ○ — REF, □ — REF + Glucose (0,11), ■ — REF + Glucose (2), ○ — REF +  $\text{NaN}_3$  (1), ◇ — REF + Glucose (0,11) +  $\text{NaN}_3$  (1), ◆ — REF + Glucose (2) +  $\text{NaN}_3$  (1), ● — REF +  $\text{NaN}_3$  (10), ▽ — REF + Glucose (0,11) +  $\text{NaN}_3$  (10) et ▼ — REF + Glucose (2) +  $\text{NaN}_3$  (10). Valeurs entre parenthèses en g C · kg<sup>-1</sup>sol pour le glucose et en g · kg<sup>-1</sup>sol pour  $\text{NaN}_3$ .

de  $\text{NaN}_3$  en colonnes<sup>(3)</sup>, il faudrait utiliser  $1,8 - 18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  soit des concentrations de  $0,028 - 0,28 \text{ M}$ . Ces concentrations sont trop importantes pour être utilisées en colonnes sans perturber fortement le milieu. Les éventuels changements observés dans les colonnes percolées au  $\text{NaN}_3$  cumuleraient l'inhibition microbienne microbienne et les modifications des conditions chimiques du milieu (modification de la spéciation, augmentation de la force ionique, etc.), ce qui rendrait leur interprétation difficile.

## 1.6 Conclusion des expériences en Oxitop<sup>®</sup>

Un ensemble d'expériences a été effectué pour évaluer en termes d'activité la réponse des microorganismes du sol CAD à plusieurs types de sollicitations. Les résultats montrent que dans les conditions d'études et avec les moyens d'observations disponibles, le mode de conservation du sol, gardé sec à température ambiante, semble être celui qui permet la meilleure reproductibilité de l'activité microbienne à l'échelle de plusieurs mois. Un pré-conditionnement des sols est nécessaire avant les expériences d'incubation afin d'améliorer la reproductibilité. Les expériences montrent également que l'<sup>241</sup>Am ne modifie pas l'activité microbienne du sol. L'ajout de citrate et/ou de glucose se traduit par une augmentation immédiate de l'activité microbienne du sol ( $< 3 \text{ h}$ ), la réponse mesurée n'étant cependant pas proportionnelle à la quantité de substrat carboné apportée. Enfin, une inhibition de cette activité  $> 90 \%$  est réalisable en ajoutant une concentration d'azide de sodium  $\text{NaN}_3 \geq 10 \text{ g}$  pour  $100 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}\text{sol}$ , même si l'apport de telles concentrations perturbe probablement fortement la chimie du sol dans son ensemble.

## 2 Activité microbienne dans les colonnes de sol CAD

L'ensemble des résultats obtenus sur l'activité microbienne dans les colonnes de sol CAD est présenté dans cette partie. La dynamique de la dégradation microbienne des substrats carbonés est étudiée en fonction de la concentration et du débit, et la dégradation est tracée par l'acidification du milieu et la production de nouveaux composés organiques. Enfin, les implications en termes de biomasse sont analysées à partir des résultats obtenus par l'ensemencement des éluats sur boîtes de Pétri.

### 2.1 Dynamique de la dégradation microbienne des substrats carbonés en colonnes

La dynamique de la dégradation microbienne du glucose et du Na-Citrate est étudiée dans six colonnes en regardant dans le temps l'évolution des concentrations des deux composés en sortie de colonnes. L'ensemble des résultats est reporté Fig. XI.7. Les premiers volumes de pores correspondant à la percolation de la solution de référence ne sont pas reportés. En raisonnant de manière globale sur le volume de pore et le temps de séjour, il est possible de calculer un taux de dégradation en colonne  $\tau_{\text{col}} [\text{M} \cdot \text{M}^{-1} \text{ sol} \cdot \text{T}^{-1}]$  défini

---

3. calculs effectués pour  $m_s = 150 \text{ g}$  et  $V_p = 55\text{mL}$

de la manière suivante :

$$\tau_{\text{col}} = \frac{Q \cdot (C_i - C)}{m_s} \quad [\text{M} \cdot \text{M}^{-1} \text{sol} \cdot \text{T}^{-1}] \quad (\text{XI.2})$$

avec  $Q$  [ $\text{L}^3 \cdot \text{T}^{-1}$ ],  $m_s$  [M] la masse de sol sec,  $C_i$  [ $\text{M} \cdot \text{L}^{-3}$ ] la concentration de substrat apportée et  $C$  [ $\text{M} \cdot \text{L}^{-3}$ ] la concentration de substrat en sortie de colonne. Ce paramètre permet de comparer les colonnes saturées et insaturées, qui pour un même pourcentage de dégradation en sortie de colonne présente une différence de quantité de substrat dégradée égale au rapport des débits. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tab. XI.1.

### Apports à $10^{-4}$ et $10^{-3}$ M

Les apports de glucose et/ou de Na-Citrate à  $10^{-4}$  M sont totalement dégradés durant le passage de la solution dans les colonnes ; qu'elles soient saturées ou insaturées. Pour les apports de glucose et/ou de Na-Citrate à  $10^{-3}$  M (voir Fig. XI.7 D et E), une période transitoire (80 – 100 h) pendant laquelle la solution est peu dégradée est observée dans les deux types de colonnes ; le nombre limité de mesures dans les colonnes, en particulier insaturées, ne permettant pas d'avoir une image précise de la mise en place des processus de dégradation. La dégradation devient quasi totale (> 99 %) par la suite. En effet, à taux de dégradation équivalent ( $10^{-3} \text{ g C} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ sol} \cdot \text{h}^{-1}$ ) aucune période transitoire n'est observée en colonne saturées contrairement à ce qui est observée dans les colonnes insaturées. De la même manière, la durée nécessaire pour atteindre une dégradation complète des substrats apportés, est du même ordre pour les deux types de colonnes, mais elles correspondent à des taux effectifs différents d'un facteur quatre.

### Apports $\geq 10^{-2}$ M

Pour les apports de glucose et/ou de Na-Citrate  $\geq 10^{-2}$  M, le même type de réponse qu'avec les concentrations un ordre de grandeur inférieur est observé, mais avec une ampleur et des fluctuations plus importantes. La période transitoire durant laquelle le glucose et/ou le citrate ne sont que peu ou pas dégradés est systématiquement observée dans l'ensemble des colonnes. En colonnes saturées, elle présente une durée variable en fonction des expériences, qui s'allonge quand la quantité de substrat apporté augmente. Cet allongement n'est cependant pas proportionnel aux quantités de substrats dégradées et dépend de la nature du substrat, même si de nombreuses fluctuations sont observées entre les colonnes. Ainsi le citrate est dégradé plus rapidement que le glucose (+15 %) lorsqu'ils sont apportés l'un sans l'autre mais plus lentement (-40 %) quand ils sont apportés simultanément et à concentrations plus importantes. En revanche, le pourcentage de dégradation maximum du citrate observé reste similaire entre les deux conditions, de l'ordre de 95 %, alors que la quantité de substrat dégradé est cinq fois supérieure en termes de carbone. De la même manière, dans la colonne **Glucose + Na-Citrate (2)**, la dégradation maximale du glucose n'atteint que 73 % alors qu'elle atteint dans un temps identique 99 % dans la colonne **Glucose + Na-Citrate (1)** qui apporte pourtant 2,5 fois plus de substrats carbonés. Enfin, en colonnes insaturées, la durée de mise en place d'une dégradation totale est à nouveau similaire à celle observée en conditions saturées mais toujours pour des taux de dégradation quatre fois inférieurs.

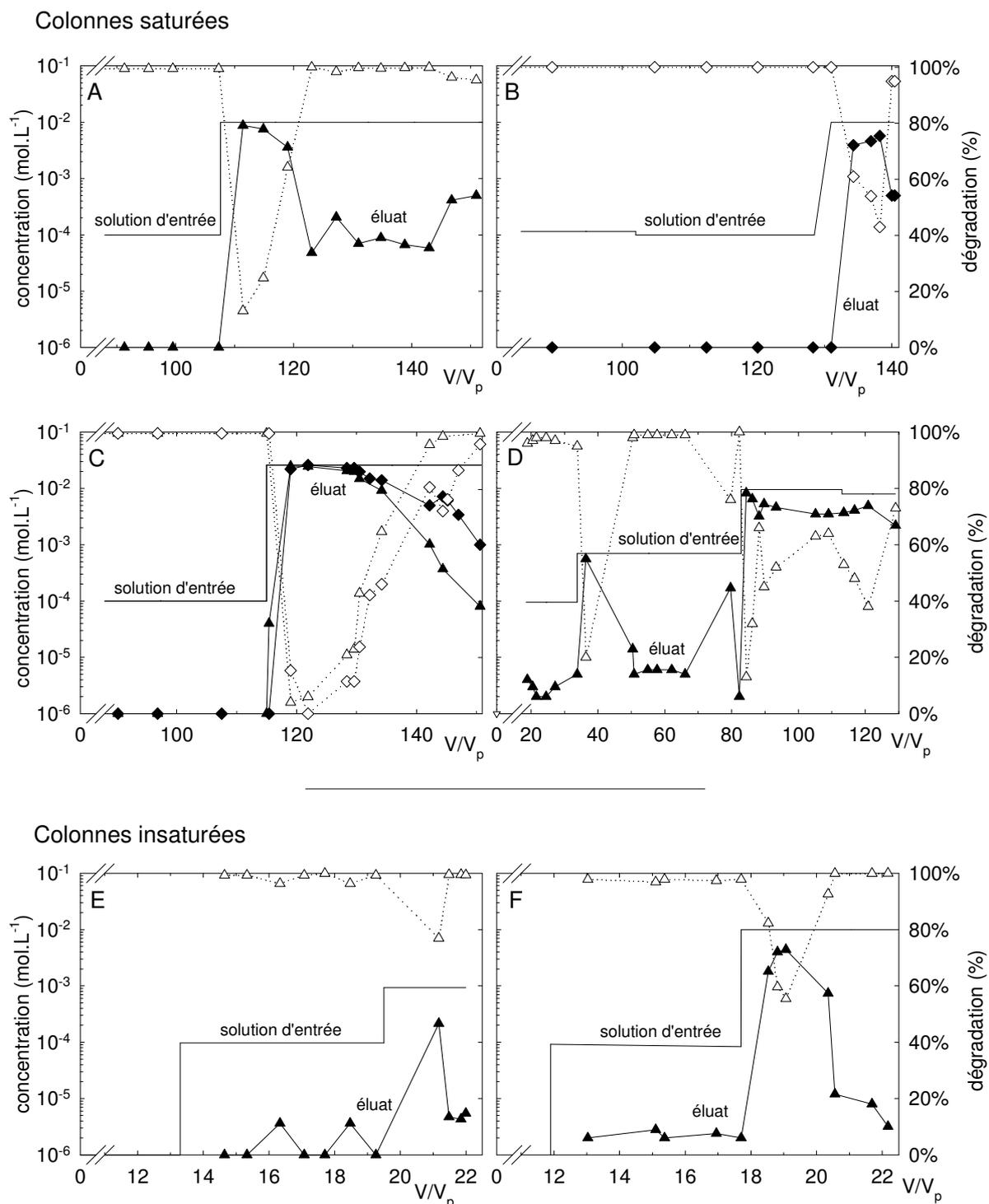


FIG. XI.7 – Dynamique de la dégradation du glucose (▲, △) et du citrate (◆, ◇) dans les colonnes saturées (A, B, C, D) respectivement Glucose, Na-Citrate, Glucose + Na-Citrate (1), Glucose + Na-Citrate (2) et insaturées (E, F) respectivement Glucose (1) et Glucose (2). Les concentrations des solutions d'entrée (trait plein), les concentrations mesurées dans les éluats (trait plein + symbole) et le pourcentage de dégradation (trait pointillé + symbole) sont reportés en fonction du nombre de volumes de pore écoulés. Les conditions sans exsudats sont représentées à la valeur de 10<sup>-6</sup> mol·L<sup>-1</sup> par commodité.

TAB. XI.2 – Taux de dégradation des substrats carbonés glucose et citrate dans les colonnes.

Conditions	C apportée (M)	Taux de dégradation (g C · kg <sup>-1</sup> sol · h <sup>-1</sup> )	dégradation (%)	période transitoire (h)	(V/V <sub>p</sub> )
<b>Colonnes saturées</b>					
Glucose	10 <sup>-4</sup>	4,5 10 <sup>-4</sup>	100	< 6	< 1
Citrate	10 <sup>-4</sup>	4,5 10 <sup>-4</sup>	100	< 6	< 1
Glucose+Citrate (1,2)	2 · 10 <sup>-4</sup>	4,5 10 <sup>-4</sup> + 4,5 10 <sup>-4</sup>	100 et 100	< 6 et < 6	< 1 et < 1
Glucose+Citrate (2)	2 · 10 <sup>-3</sup>	4,5 10 <sup>-3</sup> + –	100 et –	80 et –	14 et 14
Glucose	10 <sup>-2</sup>	4,4 10 <sup>-2</sup>	99	100	15,5
Citrate	10 <sup>-2</sup>	4,3 10 <sup>-2</sup>	95	85	9
Glucose+Citrate (2)	2 · 10 <sup>-2</sup>	3,5 10 <sup>-2</sup> + –	73 et –	307 et –	46 et –
Glucose+Citrate (1)	2 · 2,5 10 <sup>-2</sup>	1,2 10 <sup>-1</sup> + 1,1 10 <sup>-1</sup>	> 99 et 96	340 et 470	29 et 36
<b>Colonnes insaturées</b>					
Glucose (1,2)	10 <sup>-4</sup>	1,1 10 <sup>-4</sup>	100	< 25	< 1
Glucose (1)	10 <sup>-3</sup>	1,1 10 <sup>-3</sup>	100	77 – 98	1,7 – 2
Glucose (2)	10 <sup>-2</sup>	1,0 10 <sup>-2</sup>	> 99	91	2,9

## Conclusion

La dynamique de la dégradation des substrats en colonnes peut se résumer aux grandes tendances suivantes. La dégradation du glucose et/ou du Na-citrate à des taux de dégradation inférieurs à 10<sup>-3</sup> g C · kg<sup>-1</sup>sol · h<sup>-1</sup> est immédiate en colonnes, ce qui est cohérent avec les taux de dégradation déterminés en Oxitop<sup>®</sup>. En revanche, si la dégradation observée en Oxitop<sup>®</sup> était maximum dès les premiers instants jusqu'à des taux de ~ 7 10<sup>-3</sup> g C · kg<sup>-1</sup>sol · h<sup>-1</sup>, en colonnes un retard est observé dès que les taux dépassent 10<sup>-3</sup> g C · kg<sup>-1</sup>sol · h<sup>-1</sup>. En outre, la réponse microbienne n'est pas proportionnelle à la quantité de substrat apportée et semble dépendre, entre autre des conditions de flux. Enfin, des fluctuations importantes dans les délais et les quantités de substrats dégradées apparaissent entre les différentes colonnes, lors d'apport plus conséquent de substrats carbonés, correspondants à des taux de dégradation supérieur à 3 10<sup>-2</sup> g C · kg<sup>-1</sup>sol · h<sup>-1</sup>. La variabilité naturelle et des possibles différences de conditionnement du sol peuvent expliquer en partie ces différences mais c'est probablement la complexité et l'inter-connectivité des processus biogéochimiques (par ex. chaînes de biodégradation) et hydrodynamiques qui est mise en évidence.

## 2.2 Effets directs de la dégradation sur la chimie de la solution du sol

Les effets directs de la dégradation du glucose et du citrate sur la chimie de la solution du sol sont présentés, plus particulièrement en termes de conditions d'oxydo-réduction, l'acidification et la libération de composés organiques. Les effets indirects comme la dissolution des carbonates résultant de l'acidification du milieu seront présentés ultérieurement.

### Conditions d'oxydo-réduction dans les colonnes et biodégradation

Les conditions d'oxydo-réduction dans les colonnes n'ont pas été spécifiquement suivies. Cependant l'observation des colonnes saturées avant démontage a montré la présence de traînées vertes, typiques de fer réduit Fe(II), signe de conditions réductrices. En effet la concentration en O<sub>2</sub> [M · L<sup>-3</sup>] dissous est définie par :

$$O_2(aq) = K_{O_2} \times P_{O_2} \quad (XI.3)$$

avec  $K_{O_2}$  [T<sup>2</sup> · L<sup>-2</sup>] la constante de Henry pour l'O<sub>2</sub> et  $P_{O_2}$  [M · L<sup>-1</sup> · T<sup>-2</sup>] la pression partielle de O<sub>2</sub>. A 25 °C et à pression atmosphérique  $K_{O_2} = 1,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$  et  $P_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$  d'où une concentration d'O<sub>2</sub> dans les solutions d'entrée égale à  $O_2(aq) = 0,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . L'oxygène est par ailleurs un accepteur d'électrons privilégié (fort rendement énergétique), il est donc le premier utilisé jusqu'à ce que sa concentration atteigne une valeur seuil, de l'ordre de  $1 - 10 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  (Van Cappellen *et al.*, 1995).

Dans les colonnes saturées, le système est considéré fermé à l'O<sub>2</sub>, ce dernier n'étant apporté que par les solutions entrantes. Compte tenu des concentrations en exsudats utilisées en colonnes  $\geq 10^{-4} \text{ M}$  et de la stœchiométrie des équations de respiration, l'O<sub>2</sub> en solution atteint probablement rapidement le seuil de  $1 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  et le milieu devient anoxique. Les processus de biodégradation suivent alors des voies partiellement à totalement anaérobies et utilisent d'autres accepteurs d'électrons que l'O<sub>2</sub>, qu'ils soient minéraux (par exemple les oxydes de Fer), ou organiques dans le cas de la fermentation. Une zonation redox s'établit probablement dans les colonnes saturées : en amont de colonne des conditions oxiques à partiellement oxiques, et en aval un milieu totalement anoxique. Ce type de profil, mis en évidence dans les conditions naturelles (Appelo *et al.*, 1996 ; Islam *et al.*, 2001) a déjà été reproduit en colonnes par divers auteurs (von Gunten *et al.*, 1993 ; Zheng *et al.*, 2002 ; Amirbahman *et al.*, 2003). Le profil redox n'a cependant pas été étudié spécifiquement dans cette étude.

En conditions insaturées, aucune donnée expérimentale ne permet de connaître précisément l'état d'oxydo-réduction à l'intérieur des colonnes. L'insaturation partielle de la colonne, la présence d'ouvertures sur les côtés des anneaux des colonnes ainsi que la surface amont à l'air libre permettent probablement des échanges d'air et d'obtenir des conditions oxydantes sur l'ensemble de la colonne, sauf peut-être à la base qui présente toujours une teneur en eau plus importante. Cependant, des conditions partiellement anoxiques sont probablement obtenues localement lors de la dégradation du glucose. Les cinétiques de diffusion de l'air de l'extérieur vers l'intérieur de la colonne sont probablement plus lente que les cinétiques de dégradation. Le système est ainsi semi-ouvert pour l'oxygène.

### Libération de composés organiques

Les résultats concernant la libération de composés organiques suite à la dégradation du citrate et du glucose sont présentés Fig. XI.8. Les seuls composés organiques suivis sont le malate et l'acétate, faute de moyens analytiques permettant d'élargir le spectre à d'autres composés comme le pyruvate ou le lactate. Le cas de la colonne **Glucose + Na-Citrate** (1) est détaillé.

A faibles concentrations injectées de glucose et de Na-citrate, seule la production de malate est discernable, à des concentrations proches des limites de détections analytiques

de  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  M (voir Fig. XI.8 A, C, D). Le malate est probablement produit en quantités plus importantes, de même que l'acétate, mais ils sont tous deux consommés pendant leur séjour dans la colonne. A des concentrations  $\geq 10^{-2}$  M la dégradation du glucose et du Na-citrate s'accompagne de manière quasi-proportionnelle d'une augmentation des concentrations en solutions de malate et d'acétate pour atteindre des concentrations maximum égales aux concentrations des substrats injectés (voir Fig. XI.8 A, C, D). Ceci se traduit également par une augmentation de la conductivité et une diminution globale du pH de plus de 1,5 unités. Une diminution simultanée des concentrations en acétate et en malate semble s'amorcer en fin de colonne. La production de ces deux composés par biodégradation du glucose et du citrate devient alors inférieure à leur propre dégradation et la tendance s'inverse.

### Effet pH

La dégradation des substrats carbonés par les microorganismes produit des acides organiques secondaires, libère du  $\text{CO}_2(\text{g})$  et des protons  $\text{H}^+$ . Ceci entraîne une augmentation ou une diminution du pH en fonction du devenir du  $\text{CO}_2(\text{g})$ , retenu ou non sous forme d'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  dans le système ou consommé par les carbonates. De la même manière que pour l' $\text{O}_2$ , les colonnes saturées constituent un système fermé pour le  $\text{CO}_2(\text{g})$ , tandis que les colonnes insaturées sont probablement semi-fermées, des échanges pouvant s'établir avec l'atmosphère à travers les trous latéraux et la surface amont. La modification du pH observée dans les éluats de colonnes en fonction des quantités consommées de glucose et/ou de Na-citrate est donc un paramètre important de compréhension de la biodégradation. Les résultats sont présentés Fig. XI.9, en fonction du type de substrat consommé, glucose (A) ou Na-citrate (B).

Pour les conditions de référence (reportées à la valeur de  $10^{-6}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ ), on retrouve le pH moyen de  $7,6 \pm 0,2$ . Le passage de solutions à  $10^{-4}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$  de glucose et/ou de Na-citrate n'entraîne dans la plupart des cas aucune modification significative du pH malgré une dégradation complète des exsudats. Le sol carbonaté tamponne les productions de protons.

A partir de  $10^{-3}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ , un effet notable de la dégradation est observé, se traduisant par une diminution significative du pH. Toutefois, pour une même concentration de glucose consommé, la baisse de pH engendrée est bien inférieure dans les colonnes insaturées que dans les colonnes saturées, la différence atteignant 1 unité pH pour des concentrations de  $10^{-2}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$  (voir Fig. XI.9 A). Ceci s'explique par une diminution de débit dans un facteur quatre et en conséquence une quantité totale plus faible de glucose dégradée et des taux de dégradation quatre fois inférieurs dans les colonnes insaturées. Ces différences en bilan de masse de matière dégradée entre les colonnes insaturées et saturées masquent les éventuelles différences qui auraient pu s'exprimer entre les conditions plus ou moins aérobies des colonnes insaturées et les conditions principalement anaérobies des colonnes saturées.

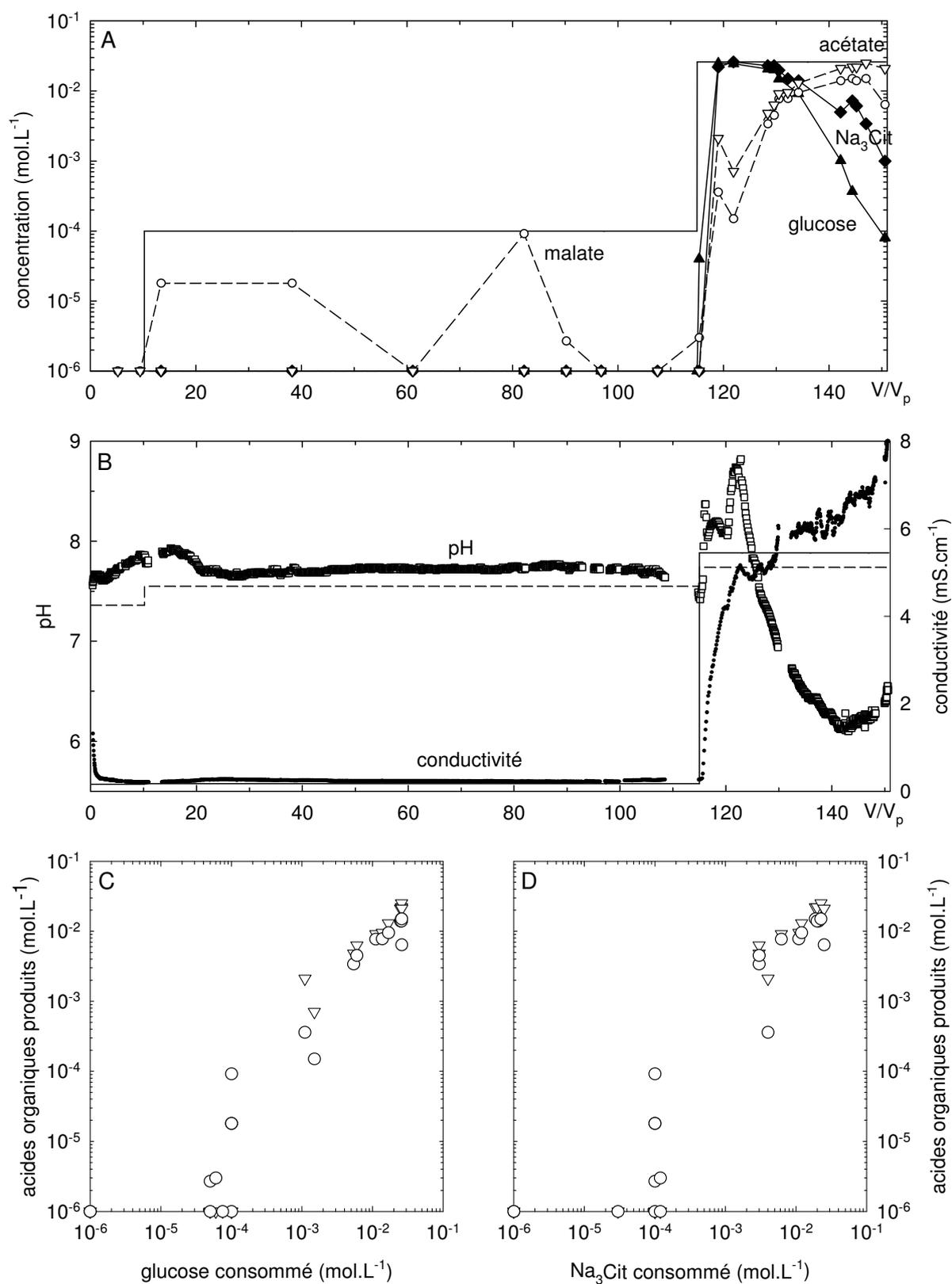


FIG. XI.8 – Relation entre les quantités de glucose (▲) et de citrate (◆) consommées, la production d'acétate (▽) et de malate (○) et les paramètres pH et conductivité. Cas de la colonne **Glucose + Na-Citrate** (1). Représentation en fonction du nombre de volumes de pores écoulés (A et B) et en graphiques de corrélation (C et D). Les lignes en trait plein représentent les conditions d'entrée et les conditions sans exsudats sont représentées à la valeur de 10<sup>-6</sup> mol · L<sup>-1</sup> par commodité.

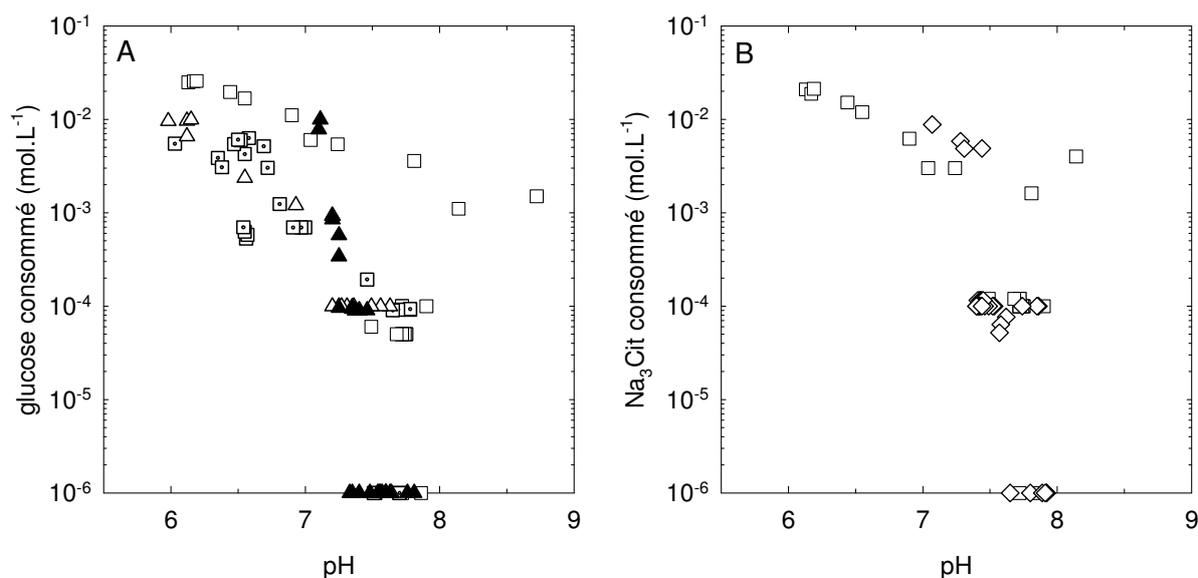


FIG. XI.9 – Relations entre le pH et la quantité consommée de glucose (A) et de citrate (B) en conditions saturées et insaturées. Colonnes saturées :  $\triangle$  — Glucose,  $\diamond$  — Na-citrate,  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (1),  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (2). Colonnes insaturées :  $\blacktriangle$  — Glucose (1) et (2). Les conditions sans exsudats sont représentées à la valeur de  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par commodité.

Pour les colonnes saturées, les diminutions du pH semblent en première approximation proportionnelles aux quantités de glucose et/ou de Na-citrate dégradées. Certains points restent cependant hors tendance qui correspondent aux échantillons récoltés juste après les changements de solutions contenant du Na-citrate. Une augmentation relativement chaotique du pH est observée dans ces conditions (colonnes Na-Citrate, Glucose + Na-Citrate (1) – voir Fig. XI.8 B), mais pas de manière systématique (colonne Glucose + Na-Citrate (2) – voir Fig. XI.10).

Lors de la dégradation de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de glucose, le pH de la solution diminue de pH 7,6 à pH 6. La dégradation du Na-citrate ne diminue le pH de la solution que de 0,6. La modification du pH semble donc principalement liée à la dégradation du glucose, comme le montre la superposition des courbes des colonnes Glucose seul et Glucose + Na-Citrate (respectivement  $\blacksquare$  et  $\square$  sur la Fig. XI.9 A) et Na-Citrate seul et Glucose + Na-citrate (respectivement  $\blacktriangledown$  et  $\triangledown$  sur la Fig. XI.9 B). Il faut néanmoins garder à l'esprit que le citrate peut s'adsorber sur la phase solide (jusqu'à hauteur de 20 %) ce qui amène à surestimer d'autant sa dégradation. Quoi qu'il en soit, ce phénomène ne peut intervenir que pendant un nombre limité de volumes de pores avant saturation de la phase solide, et une différence de concentrations  $\leq 20 \%$  ne saurait résulter en une différence d'une unité pH. De plus, si ce phénomène peut intervenir dans la colonne Na-citrate où le taux de dégradation minimum est de 40 % (voir Fig. XI.7 B), il n'intervient pas (où de manière très limitée) dans la colonne Glucose + Na-Citrate (1) où la totalité du citrate traverse la colonne durant les premiers passages de la solution (voir Fig. XI.7 C).

Enfin, les deux conditions apportant simultanément glucose et citrate à forte concen-

trations apparaissent décalées l'une par rapport à l'autre, avec une différence de 0,5 unités pH observée pour une même quantité de glucose dégradée (voir Fig. XI.9 A). La colonne (2) ( $\square$ ) présente en effet un comportement atypique par rapport à l'ensemble des autres colonnes. Le pourcentage de dégradation du glucose obtenu est comparativement faible (maximum de 73 %) et aucune diminution brusque de pH n'est enregistrée lors du passage à la solution à  $10^{-2}$  mol·L<sup>-1</sup>. Au contraire, la baisse de pH progressive, amorcée dès le début de la condition  $10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> et qui a déjà engendrée une diminution de pH 7,5 à 6,5 sur environ 50 volumes de pores, continue à un rythme équivalent (voir Fig. XI.10). Le saut de concentrations d'un facteur 10 seulement (contre un facteur 250 pour la colonne Glucose + Na-Citrate (1)) et le conditionnement de la colonne et de sa microflore à  $10^{-3}$  mol·L<sup>-1</sup> sont proposés comme paramètres pouvant expliquer de telles différences.

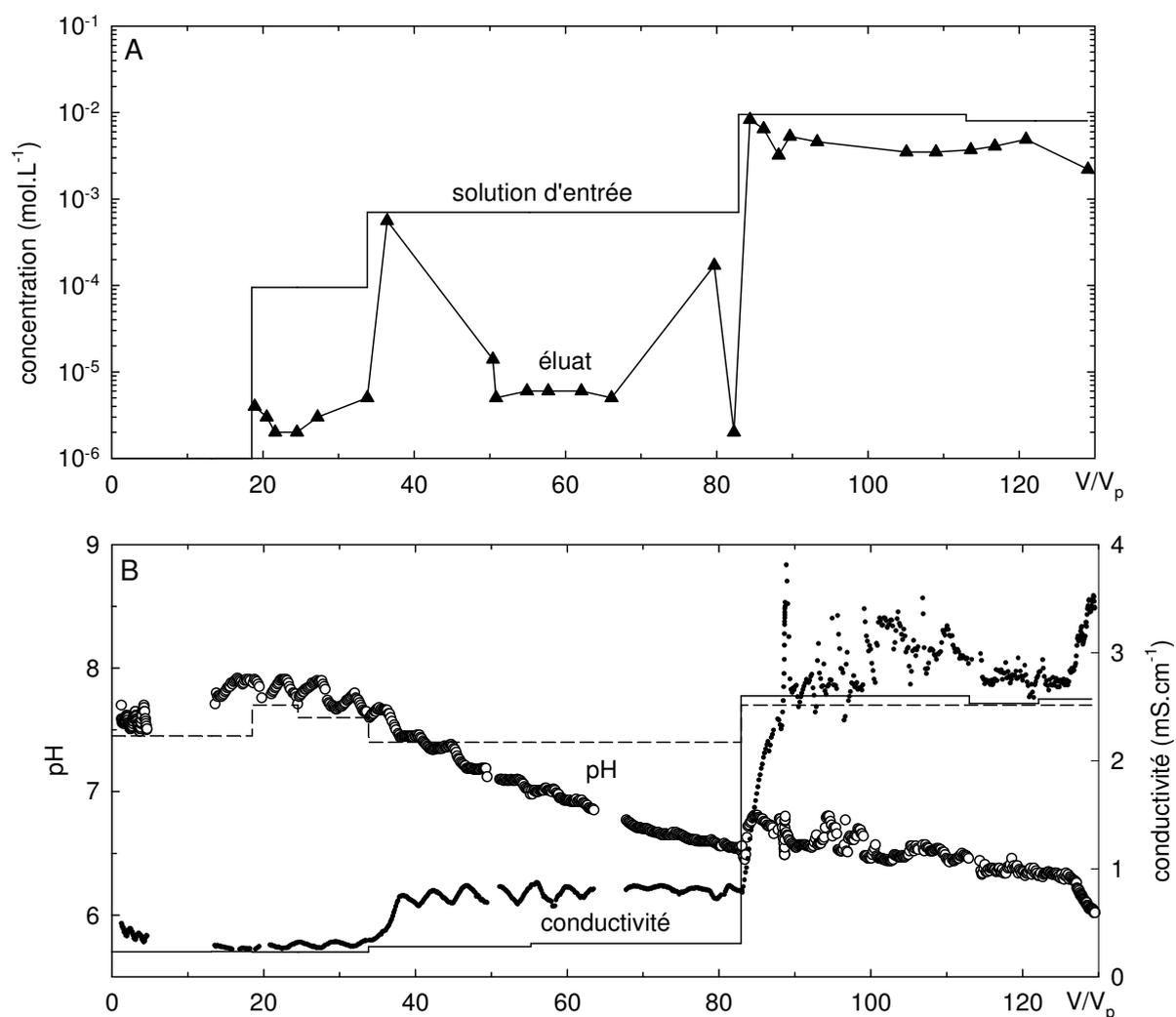


FIG. XI.10 – Evolution de la quantité de glucose consommée (A) et des paramètres pH et conductivité (B) en fonction du nombre de volumes de pores écoulés. Cas de la colonne Glucose + Na-Citrate (2). Les lignes en trait plein représentent les conditions d'entrée.

## 2.3 Effets sur la biomasse bactérienne

La biomasse bactérienne a été suivie en sortie de colonnes par ensemencement sur boîtes de Pétri à partir des éluats. Les résultats sont présentés Fig. XI.11, la biomasse (exprimée en Unités Formant Colonies (UFC) par mL d'éluat) étant reliée à la quantité de calcium dissous (A) ou la quantité d'exsudats consommés (B) en colonnes. Une représentation dynamique des relations exsudats consommés (1), calcium dissous (2) et biomasse (3) pour les colonnes saturées Na-citrate (A) et Glucose+Citrate (1) (B) est également présentée Fig. XI.12.

La biomasse présente en sortie de colonnes s'échelonne pour l'ensemble des conditions de  $10^3$  à  $5 \cdot 10^7$  UFC  $\cdot$  mL $^{-1}$ . Cependant, plus de 80 % des données se trouvent entre  $10^4$  à  $5 \cdot 10^6$  UFC  $\cdot$  mL $^{-1}$ , une gamme relativement étroite compte tenu de la grande incertitude de ce type de mesure, qui peut atteindre un demi ordre de grandeur. Aucune tendance précise n'apparaît malgré des conditions contrastées, en particulier entre colonnes saturées et insaturées où la différence de débit aurait pu faire ressortir l'influence éventuelle du lessivage. D'autre part il ne semble pas y avoir de tendance nette à l'augmentation du nombre de bactéries avec l'augmentation de la quantité de glucose ou de citrate consommé. Le fait que l'intense activité microbienne résultant de la dégradation de quantités importantes de glucose ou de citrate ne soit pas accompagnée d'une augmentation significative de la biomasse reste un résultat déjà observé par d'autres auteurs (Tate, 1995 ; Stenström *et al.*, 2001). De plus le milieu de culture utilisé, même à spectre large, ne permet peut-être pas

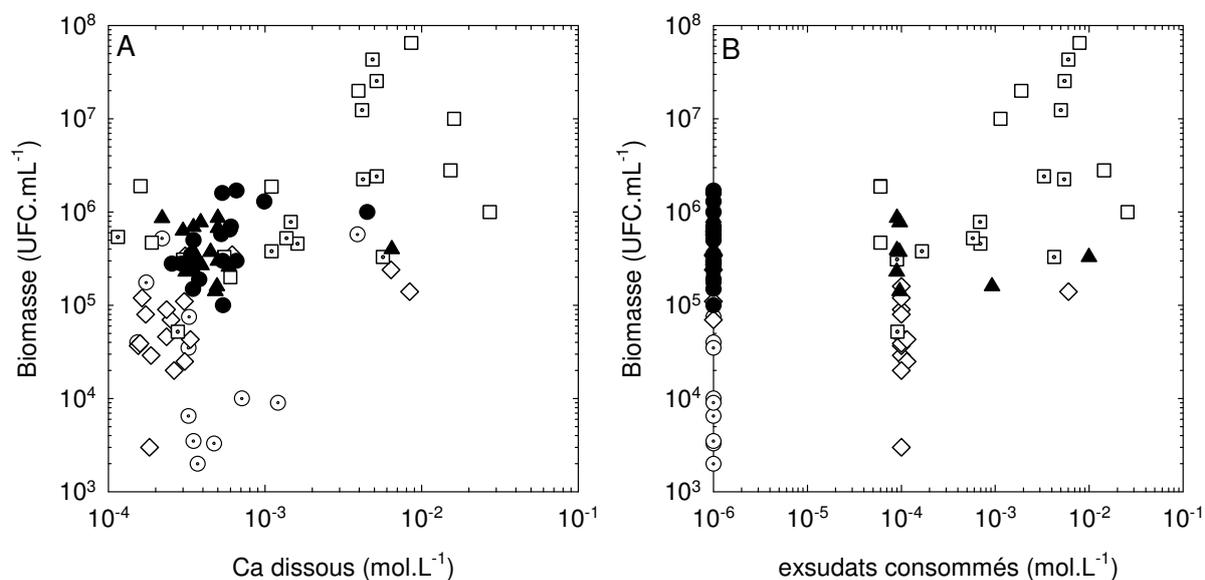


FIG. XI.11 – Relations entre la biomasse bactérienne (exprimée en Unités Formant Colonies (UFC) par mL d'éluat) et la quantité de calcium dissous (A) ou la quantité d'exsudats consommés (B) en colonnes. Colonnes saturées :  $\odot$  — Sous saturée  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\triangle$  — Glucose,  $\diamond$  — Na-citrate,  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (1),  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (2). Colonnes insaturées :  $\bullet$  — REF,  $\blacktriangle$  — Glucose (1) et (2). Les conditions sans exsudats sont représentées à la valeur de  $10^{-6}$  mol  $\cdot$  L $^{-1}$ .

de mettre en évidence toute la biomasse se développant effectivement dans les colonnes de sol, comme les bactéries anaérobies strictes. En outre la disponibilité en substrats varie probablement le long du profil de colonne, et seule une fraction de la biomasse est transportée. Néanmoins, il faut remarquer que les plus fortes concentrations en bactéries sont relevées pour les quantités de substrats consommées les plus élevées. Cette observation peut indiquer une augmentation de la biomasse. Pourtant la dégradation parallèle de la matrice solide (visualisée par des taux de calcium dissous élevés) peut impliquer un passage dans la solution et un entraînement hors de la colonne des microorganismes initialement fixés. Les deux phénomènes, augmentation de la biomasse et désorption de la biomasse initialement fixée sur la matrice solide, ne peuvent être dissociés dans les expériences.

## 2.4 Pistes d'interprétation de la biodégradation du citrate et du glucose en colonnes

L'ensemble des résultats montre qu'une activité microbienne intense se développe dans les colonnes lors de l'apport de substrats carbonés comme le glucose et/ou le citrate. La biodégradation de ces substrats est totale et immédiate pour des concentrations de  $10^{-4}$  M, partielle initialement puis quasi-totale pour des concentrations  $\geq 10^{-3}$  M. Elle se traduit par une modification de la chimie du milieu. Une diminution générale du pH est observée ainsi que la formation de composés organiques secondaires (acides faibles) comme le malate et l'acétate. Il est supposé que le potentiel redox à l'intérieur des colonnes diminue par consommation de l'oxygène dissous dès les premiers centimètres, amenant à l'établissement d'une probable zonation redox entre l'amont et l'aval de la colonne. Pourtant malgré ces signes marqués de biodégradation active, aucune augmentation significative de la biomasse n'est observée avec nos moyens d'études. Cependant, il ne s'agit peut-être là que de limitations analytiques.

Les résultats obtenus montre une diversité de réponses comme : la différence de pH observée entre les dégradations du glucose et du citrate à des concentrations de  $10^{-2}$  M, les augmentations de pH temporaires après injections de Na-citrate à fortes concentrations ou encore les composés organiques secondaires formés. Ils laissent supposer une diversité de chaînes de dégradation, utilisant différents accepteurs et donneurs d'électrons. L'observation visuelle dans les colonnes de fer réduit Fe(II) laisse supposer l'utilisation des oxydes de fer du sol comme accepteurs d'électrons terminaux, l'utilisation d'oxydes de manganèse, généralement très rapide, étant probablement réduite due à leur faible présence dans le sol (0,07 % de Mn total contre 2,77 % de Fer, voir annexe A § 1). En revanche, il est difficile d'estimer l'utilisation de  $\text{NO}_3^-$  ou encore de  $\text{SO}_4^{2-}$  faute de dosages précis de ces deux espèces. L'observation de malate et d'acétate comme composés organiques produits ne permet malheureusement pas de détailler beaucoup plus les chaînes réactionnelles. En effet, le malate peut être produit en cas de dégradation partielle du citrate mais aussi du glucose, car il se situe en aval du composé citrate dans le cycle de l'acide citrique. De la même manière, l'acétate peut être produit de plusieurs manières comme par exemple l'oxydation partielle du pyruvate (Banaszak *et al.*, 1998b) ou encore lors de la fermentation du citrate (Banaszak *et al.*, 1998a). Cette liste n'est pas exhaustive, la diversité des microorganismes offrant de nombreuses autres voies réactionnelles.

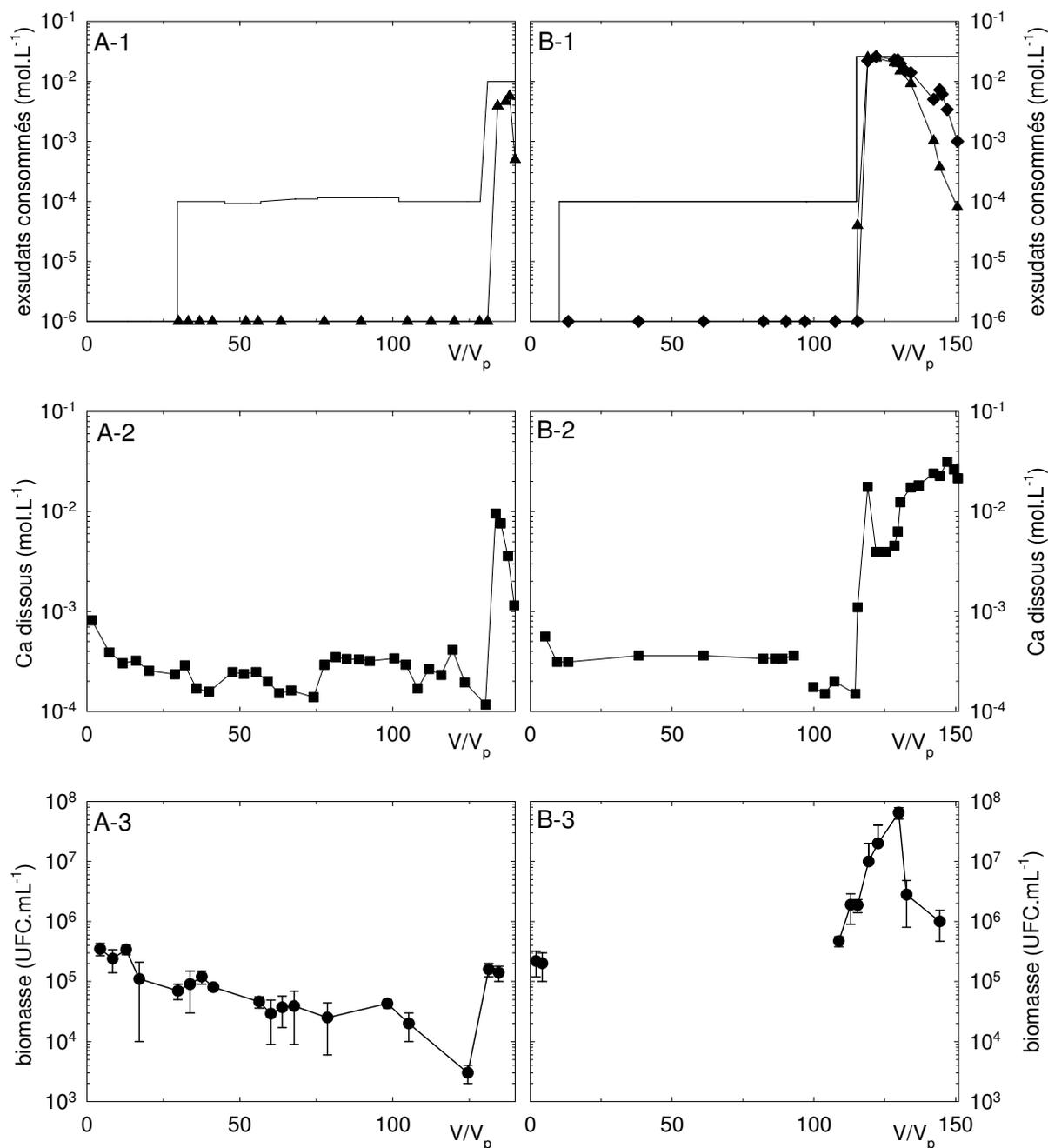


FIG. XI.12 – Quantité d'exsudats consommés (1), quantité de calcium dissous (2) et biomasse bactérienne (exprimée en Unités Formant Colonies (UFC) par mL d'éluat) (3) en fonction du nombre de volumes de pores écoulés dans les colonnes saturées Na-citrate (A) et Glucose + Na-Citrate (1) (B). Les conditions sans exsudats sont représentées à la valeur de  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

Chacun de ces chemins réactionnels a un bilan d'acidité propre, qui dépend lui-même de la quantité de biomasse produite ou non au terme de la réaction et du type d'environnement (ouvert/fermé) (Banaszak *et al.*, 1998b,a). Ainsi la dégradation aérobie complète

du citrate entraîne en théorie une augmentation du pH, même en système fermé (Banaszak *et al.*, 1998b). Pourtant dans nos expériences, elle entraîne une baisse significative du pH de plus de 0,5 unités en milieu carbonaté tamponné. D'autres voies métaboliques sont donc sans doute utilisées (fermentations).

Des facteurs cinétiques interviennent aussi à chaque étape, à la fois biologiques (enzymatiques) comme dans les réactions de biodégradation, physiques comme dans la diffusion des gaz produits, ou chimiques comme dans l'équilibre  $\text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ . Associés à la composante du transport, ces paramètres peuvent avoir de nombreux effets comme par exemple induire des variations d'effet tampon du sol en fonction de la profondeur de diffusion du composé, directement liée à sa vitesse de dégradation. Ce type de phénomène a des conséquences directes sur la disponibilité des protons.

Enfin, la forme chimique du composé citrate (complexé/non complexé, état de protonation) joue directement sur la cinétique de biodégradation. Ainsi certains auteurs montrent qu'en fonction de la forme biodégradable du citrate considérée ( $\text{HCit}^{2-}$  et/ou  $\text{Cit}^{3-}$ ) les cinétiques de dégradation et la quantité totale de citrate dégradée sont extrêmement variables (Banaszak *et al.*, 1998b). Le pH est, dans ce cas, un facteur primordial en particulier dans la gamme 6 – 8, compte tenu du  $\text{pK}_a$  de déprotonation de  $\text{HCit}^{2-}$  égal à 6,4. Si la spéciation peut être calculée avec des codes géochimiques, l'effet de l'interaction de ces différentes réactions et de leur cinétiques, associé au transport nécessite l'utilisation de codes spécifiques et de leur renseignement complet.

La connaissance de la simple variation globale de pH, du pouvoir tampon du sol et des quantités dégradées ne peut donc suffire pour remonter aux différentes voies de dégradation du glucose et du citrate qui coexistent et interviennent dans nos expériences. Seule la connaissance d'un nombre de paramètres plus grand (potentiel redox, pression partielle de  $\text{CO}_2$ , détermination  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , etc.) obtenus à des échelles plus fines que celles de la colonne dans son ensemble ( $< 1$  cm) peut permettre une identification et une compréhension précise des mécanismes (von Gunten *et al.*, 1993 ; Furrer *et al.*, 1996b ; von Gunten *et al.*, 2000 ; Amirbahman *et al.*, 2003). Enfin la compréhension et la modélisation de ces systèmes biogéochimiques, réactifs et soumis à des processus de transport, reste extrêmement complexe et ne saurait en aucun cas se satisfaire d'explications ou de prédictions intuitives (Furrer *et al.*, 1996b ; Hunter *et al.*, 1998 ; von Gunten *et al.*, 2000 ; Wang *et al.*, 2001). Ceci n'était pas l'objectif premier de l'étude, on se cantonnera à une évaluation de l'effet global de l'activité microbienne sur la chimie du milieu et à ses implications dans la remobilisation de l'américium.



## **C** Chapitre XII

# Remobilisation de l'américium en conditions rhizosphériques – Approche opérationnelle

La quantification de la remobilisation de l' $^{241}\text{Am}$  à partir d'un sol calcaire artificiellement contaminé est étudiée dans plusieurs conditions apportant des exsudats modèles (glucose, citrate) à des concentrations comprises entre  $10^{-4}$  et  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Les résultats de cette étude, obtenus en batch et en colonnes, sont présentés et discutés dans l'article intitulé :

*"Am-241 remobilization in a calcareous soil under simplified rhizospheric conditions studied by column experiments"*

## Résumé de l'article accepté à Journal of Environmental Radioactivity

Les effets de conditions rhizosphériques simplifiées sur la remobilisation de l' $^{241}\text{Am}$  à partir d'un sol calcaire artificiellement contaminé ont été étudiés, en utilisant deux types de design expérimentaux : des réacteurs fermés statiques (batch) et des expériences dynamiques en colonne. Un coefficient de partition solide/liquide  $K_d$  a été calculé pour chacune des conditions testées. En colonne, le  $K_d$ , dit « instantané », est défini comme le rapport entre la concentration en  $^{241}\text{Am}$  restant sur le solide (considérée homogène sur toute la hauteur de la colonne) et la concentration mesurée dans l'éluat, à un instant  $t$  donné. Une gamme de valeurs de  $K_d$  a été observée, couvrant quatre ordres de grandeur. La percolation d'une solution en équilibre avec le sol, servant de référence, ne remobilise que de faibles quantités d'américium, en accord avec les valeurs importantes de  $K_d$  connues dans la littérature pour l' $^{241}\text{Am}$ . La percolation de solutions de citrate, glucose ou les deux combinés à des concentrations de  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  n'a pas entraîné de remobilisation non plus. Une remobilisation faible est également observée quand des concentrations de deux ordres de grandeurs supérieurs sont utilisées, malgré une dissolution réelle de la matrice solide. A l'opposé une concentration identique de citrate a remobilisé plus de 300 fois plus d' $^{241}\text{Am}$ , atteignant des niveaux de relargage 1200-1500 fois plus importants que

la référence quand du glucose était ajouté au citrate. Enfin, une remobilisation encore supérieure a été atteinte en augmentant les concentrations d'exsudats ou en remplaçant le citrate (de sodium) par de l'acide citrique.

Concernant les aspects méthodologiques, les expériences en réacteurs fermés ont donné des résultats peu contrastés et de fait limités, contrairement aux expériences en colonnes qui ont donné des résultats approfondis. Les limitations observées en batch résultent en partie du faible nombre de paramètres chimiques auxiliaires suivis dans ces expériences, effectuées initialement dans une optique de prédimensionnement des expériences colonnes. Néanmoins, les ordres de grandeur de desorption de l'Am en batch et en colonnes étaient globalement similaires. Les colonnes ont permis de mettre en évidence des états transitoires et stationnaires directement reliés à des fractions d'Am plus ou moins mobiles. Si les valeurs de  $K_d$  calculées à partir des états stationnaires trouvés en colonnes peuvent être assez directement dérivées et utilisées dans des modèles opérationnels d'évaluation des risques, celles déterminées pendant les périodes transitoires apparaissent mal adaptées pour de telles modélisations. L'utilisation d'une quantité finie d'Am potentiellement très mobile devrait être préférée, par exemple sous la forme d'un pourcentage de l'activité totale contenue dans le sol. Lorsque des modélisations plus avancées et une compréhension plus fine sont requises, des processus plus détaillés doivent être pris en compte, par exemple pour expliquer les profils de sol.

Des mécanismes complexes et en compétition se déroulent à l'intérieur du système, incluant des processus de désorption et ou dissolution ainsi que de la (co)précipitation, de l'adsorption et de la complexation avec les ligands organiques. En conséquence, l'extrapolation aux échelles du terrain et des conditions naturelles doit être effectuée prudemment. En conditions rhizosphériques naturelles, la remobilisation de quantités significatives d'Am à partir d'un sol calcaire contaminé est à première vue peu probable, en raison du pouvoir tampon du sol (neutralisation chimique de l'acidité, adsorption et biodégradation des acides organiques) et de la forte affinité de l'Am pour la phases solide. Néanmoins, l'activité microbienne intense et les concentrations d'exsudats élevées existant à une échelle locale au sein de micro-environnements, pourraient former des complexes solubles avec l'<sup>241</sup>Am susceptibles d'augmenter sa mobilité potentielle. De plus, une fraction fortement mobile d'Am, limitée quantitativement mais significative en termes de risques sanitaires et environnementaux, peut accroître le transport, sur des distances parfois importantes pouvant potentiellement contaminer les eaux souterraines. Plusieurs auteurs ont démontré fermement que ce transport facilité d'actinides devait être pris en compte comme un scénario obligatoire dans les études d'évaluations des risques (stockages de surface, futurs stockages profonds). Ces recommandations sont clairement renouvelées et étendues à des études du même ordre mais portant sur la contamination accidentelle d'un sol de surface couvert de végétation, même si le risque associé aux processus spécifiquement rhizosphériques peuvent difficilement être quantifiés et/ou modélisés *a priori* en raison de la complexité et de l'inter-connectivité des processus géochimiques et biologiques.

# Am-241 remobilization in a calcareous soil under simplified rhizospheric conditions studied by column experiments

T. Perrier, A. Martin-Garin<sup>(1)</sup> and M. Morello

*Laboratory of Radioecology and Ecotoxicology  
Department for the Study of Radionuclide Behavior in Ecosystems,  
Institute for Radiological Protection and Nuclear Safety (IRSN),  
CE Cadarache Blg 186, BP3 13115 St Paul-Lez-Durance, France*

---

## Abstract

The effects of simplified rhizospheric conditions on the leaching of <sup>241</sup>Am from a calcareous soil, freshly contaminated, were investigated in batch and column experiments. Glucose and/or citrate were used as artificial exudate solutions at concentrations ranging from 10<sup>-4</sup> to 10<sup>-2</sup> mol·dm<sup>-3</sup>. Am desorption, expressed in terms of distribution coefficients, varied from  $K_d > 10^4$  dm<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup> corresponding to a majority of experimental conditions, to  $K_d \leq 10^2$  dm<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup> when citrate combined or not with glucose was used at  $\geq 10^{-2}$  mol·dm<sup>-3</sup>. Soil columns revealed successive steady states coupled with transitory episodes, the latter represented up to 90% of the total Am release. <sup>241</sup>Am fractions with different behaviours were thus highlighted in columns whereas batch only accounted for highest Am mobile fractions. The implications of the different processes are discussed in terms of modelling approach and risk assessment.

*Key words:* <sup>241</sup>Am, soil, rhizosphere, citrate, glucose,  $K_d$ , batch, soil columns

---

## 1 Introduction

<sup>241</sup>Am is generally found worldwide at trace background levels in surface soils (10<sup>-2</sup> – 10<sup>1</sup> Bq·kg<sup>-1</sup>) and sediments due to nuclear weapons and Chernobyl fallouts (Kirchner *et al.*, 2002 ; Pourcelot *et al.*, 2003). However, on a regional and local scale, significant higher levels are found (10<sup>1</sup> – 10<sup>4</sup> Bq·kg<sup>-1</sup>) resulting from accidental releases such as satellite and plane fallouts (Irlweck *et al.*, 1999), the Chernobyl reactor explosion (Agapkina *et al.*, 1995) or waste leaks from storage tanks as occurred at Hanford (USA) (U.S. DOE, 2000). Despite high sorption of <sup>241</sup>Am on soil solid phases (Allard, 1984 ; Moulin

---

<sup>(1)</sup>Corresponding author. Fax: +33(0)4-42-25-64-44.

Email address: arnaud.martin-garin@irsn.fr

*et al.*, 1992 ; Degueldre *et al.*, 1994 ; Ticknor *et al.*, 1996) and Am complexation with poorly soluble organic macromolecules (Choppin, 1988 ; Sokolik *et al.*, 2003), surface soils remain a potential source for surface water and groundwater diffuse contamination which can lead to far-field contamination, enhanced by colloidal migration (Kim *et al.*, 1994 ; McCarthy *et al.*, 1998b ; Kersting *et al.*, 1999 ; Artinger *et al.*, 2002a). Moreover specific biogeochemical conditions found in the rhizosphere (i.e. the top soil layer under the influence of plant roots) may increase  $^{241}\text{Am}$  activity in leachate as a result of acidification and complexation by organic acids exudated by roots and soil microorganisms (Carlsen, 1989 ; Lu *et al.*, 1998) as it has been demonstrated for heavy metals from mine tailings (Banks *et al.*, 1994a ; Burckhard *et al.*, 1995). If a great deal of research has been done to assess the distribution and total inventories of  $^{241}\text{Am}$  in surface soils, few studies have tried to understand  $^{241}\text{Am}$  mobility in these environments (Kelly *et al.*, 1998 ; Bundt *et al.*, 2000 ; Morris *et al.*, 2002 ; Sokolik *et al.*, 2003), even though such understanding stands as a crucial point for risk assessments. At present risk assessment models use a single parameter, the partition coefficient, to apportion contaminant concentrations between dissolved and solid phases (Carroll *et al.*, 1999). Better understanding is thus needed to parameterize and associate uncertainties to the values currently used.

The purpose of this work was to quantify the effect of simplified rhizospheric conditions on the leaching of  $^{241}\text{Am}$  from an artificially contaminated soil. For practical reasons, batch experiments remain the most common approach to obtain data for estimating the partition between solid and liquid phases. Nevertheless migration experiments are necessary to check the applicability of these static sorption data to model realistic dynamic soil conditions (Artinger *et al.*, 2002a). Thus, both batch experiments and dynamic water flow columns were performed in the study to evaluate Am availability for remobilization from the contaminated soil. A calcareous soil representative of a widespread french agricultural soil type was chosen. Among the diversity of soil exudates, two widely spread compounds, glucose and citrate, were selected (Jones, 1998). These simple carbon substrates are commonly used as model exudates in rhizosphere studies (Burckhard *et al.*, 1995 ; Jones *et al.*, 1998b ; Baudoin *et al.*, 2003). Glucose results from the degradation of organic macromolecules and is ubiquitous in soils. It plays a fundamental role in microorganism metabolism being the simplest sugar at the starting point of the tricarboxylic acid Krebs cycle (Tate, 1995). Citrate is a major tricarboxylic organic acid found both in root and microbial exudates. Citrate is a strong complexing agent for heavy metals and radionuclides, especially trivalent compounds such as americium (IUPAC, 2001). The formation of Am-complexes increases the solubility of the element (Carlsen, 1989 ; Banaszak *et al.*, 1998b). Therefore, citrate can facilitate the remobilization of Am from contaminated soils (Lu *et al.*, 1998). The rhizosphere presents spatial and temporal heterogeneity in exudates concentrations (Jones *et al.*, 2003). Different concentrations were thus employed according to previous experimental studies (Burckhard *et al.*, 1995 ; Baudoin *et al.*, 2003): from low concentrations of  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  typically found in natural rhizosphere (Jones, 1998) to higher concentrations of  $\geq 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  expected in local micro-environments or "hotspots" (tip of root hair, fungal hyphae or bacterial cell) (Jones *et al.*, 2003).

The results of batch experiments and column leaching experiments are presented for the whole range of conditions. A comparison of the different laboratory tools is proposed and the application of experimental data for predictions of Am mobility in the environment

is discussed. The interpretations are based on the analysis of the complete set of physico-chemical data that will be presented in a subsequent paper.

## 2 Materials and methods

### 2.1 *Soil*

The soil material was sampled from an agricultural site, lain fallow since the mid 1980's, located at Cadarache, south-east France. The soil was gently sieved at 2 mm, air-dried and stored at room temperature ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) before use. The soil corresponds to the A-horizon (0–10 cm) of a calcareous sandy loam (39% sand, 43% loam and 18% clay). Calcite and quartz represent the major constituents with extra traces of feldspars and clays (illite/micas and chlorite) as well as iron (hydr)oxides. The soil main chemical characteristics are reported in Tab. XII.1. Soil was artificially contaminated one week before each experiment with  $^{241}\text{Am}$  (carrier free – AEA Technology, UK). Soil contamination was achieved by dispensing homogeneously  $^{241}\text{Am}$  stock solution on water saturated fine soil layers, as described by Perrier (2004). The concentration on the solid phase was  $C_s^0 = 5.3 \times 10^5 \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$  dry soil  $\pm 5\%$  ( $1.7 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  dry soil). Contaminated soil was kept and handled wet at a specific moisture content of 15%.

Table XII.1 – Soil main chemical characteristics (given for dry weight soil).

pH		CEC <sub>Metson</sub>	Carbonate	Organic matter	C/N	free Fe <sup>†</sup>
H <sub>2</sub> O	KCl	(mol <sub>c</sub> · kg <sup>-1</sup> )	(%)	(%)	(-)	(%)
8.4	7.8	0.063	25.8	2.13	11.93	1.12

<sup>†</sup> determined by Dithionite-citrate-bicarbonate (DCB) method

### 2.2 *Input solutions*

The reference solution in chemical equilibrium with the soil (REF solution) was artificially prepared by equilibrating calcite with ultra-pure water under a CO<sub>2</sub>-enriched atmosphere ( $p_{\text{CO}_2} = 0.003 \text{ atm}$ ) (Tab. XII.2). The other tested solutions were prepared by combining REF solution with glucose and/or citrate (Na-citrate and citric acid) at concentrations ranging from  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  to  $1.0 \times 10^{-2}$  and/or  $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , referred to as low and high concentration solution respectively. pH of input solutions was equal to REF solution's (pH = 7.7) except for the citric acid solutions at  $10^{-4}$  and  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (pH = 7.2 and 2.9). Solutions containing organic compounds were filtered through 0.2  $\mu\text{m}$  polycarbonate filters to ensure sterility and were stored in sterile bottles.

### 2.3 *Batch experiments*

Batch experiments were performed at room temperature ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) with contaminated soil for each condition. 8 g of wet contaminated soil (15% of moisture) was mixed in a poly-

Table XII.2 – Composition of the reference solution (REF).

pH	Ca <sup>2+</sup> (mol · dm <sup>-3</sup> )	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mol · dm <sup>-3</sup> )	log p <sub>CO<sub>2</sub></sub>
7.7	1.1 × 10 <sup>-3</sup>	2.2 × 10 <sup>-3</sup>	-2.5

carbonate centrifuge tube with 34 cm<sup>3</sup> of specific input solution to obtain a liquid/solid ratio  $V/m$  of 5 dm<sup>3</sup> · kg<sup>-1</sup>. Three replicates were performed for each condition (total of conditions). Mixing was carried out in a platform shaker for 7 days. Phases separation was obtained by centrifugation at 10<sup>4</sup> g for 20 min and the supernatant was sampled for subsequent <sup>241</sup>Am analysis. The  $K_d$  was calculated as the ratio between the concentration on the solid phase  $C_s$  (Bq · kg<sup>-1</sup>) and the total aqueous concentration  $C_l$  (Bq · dm<sup>-3</sup>):

$$K_d = \frac{C_s}{C_l} \quad (\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}) \quad (\text{XII.1})$$

$C_s$  was calculated according to  $C_s = C_s^0 - C_l \cdot V/m$  with  $C_s^0$  the initial concentration on the solid. All the results are given for dry soil.

#### 2.4 Column experiments

Dynamic experiments consisted of contaminated soil columns leached with the different input solutions. Experiments were performed at room temperature (23 ± 1°C) on water saturated (S) and unsaturated (US) columns. The experimental setup for the US column experiments is shown in Fig. XII.1. Columns (length  $L = 15$  cm, inner diameter = 3 cm) were packed with wet contaminated soil (Pallud, 2000). A HPLC pump fed the solutions into the columns at a constant flow rate, 0.16 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup> for S columns and 0.04 cm<sup>3</sup> · min<sup>-1</sup> for US columns. In order to ensure permanent unsaturated flow with an homogeneous water content profile, a second pump was added at the same flow rate to apply suction at the bottom of US columns. Water content was monitored by weighing the columns. Tritiated water (<sup>3</sup>H<sub>2</sub>O) was used as an inert tracer to determine the hydrodynamic properties of columns. Eluates were collected for further chemical analyses and <sup>241</sup>Am counting. At the end of the experiments, columns were cut into 1-cm height slices to determine <sup>241</sup>Am contamination profile. Columns experiments were performed in the following sequence: (Stage 1) REF solution was injected in the column until a steady-flow regime was established with steady Am release; (Stage 2) the low concentration solution of the tested condition was injected until a steady Am release was reached; (Stage 3) the high concentration solution was injected. S columns were performed for all conditions (total of 8 columns) and US columns were only performed for REF and glucose conditions (total of 3 columns).

The results are presented in terms of mean and maximum <sup>241</sup>Am observed activity in solution. A solid/liquid partition coefficient, noted as *instantaneous*  $K_d$ , was calculated according to Eq. XII.1 for each collected sample. In Eq. XII.1,  $C_s$  (Bq · kg<sup>-1</sup>) represented the initial concentration on the solid and  $C_l$  (Bq · dm<sup>-3</sup>) the concentration in the eluate, assuming that the <sup>241</sup>Am concentration on the solid was homogeneous along the column and constant in time.

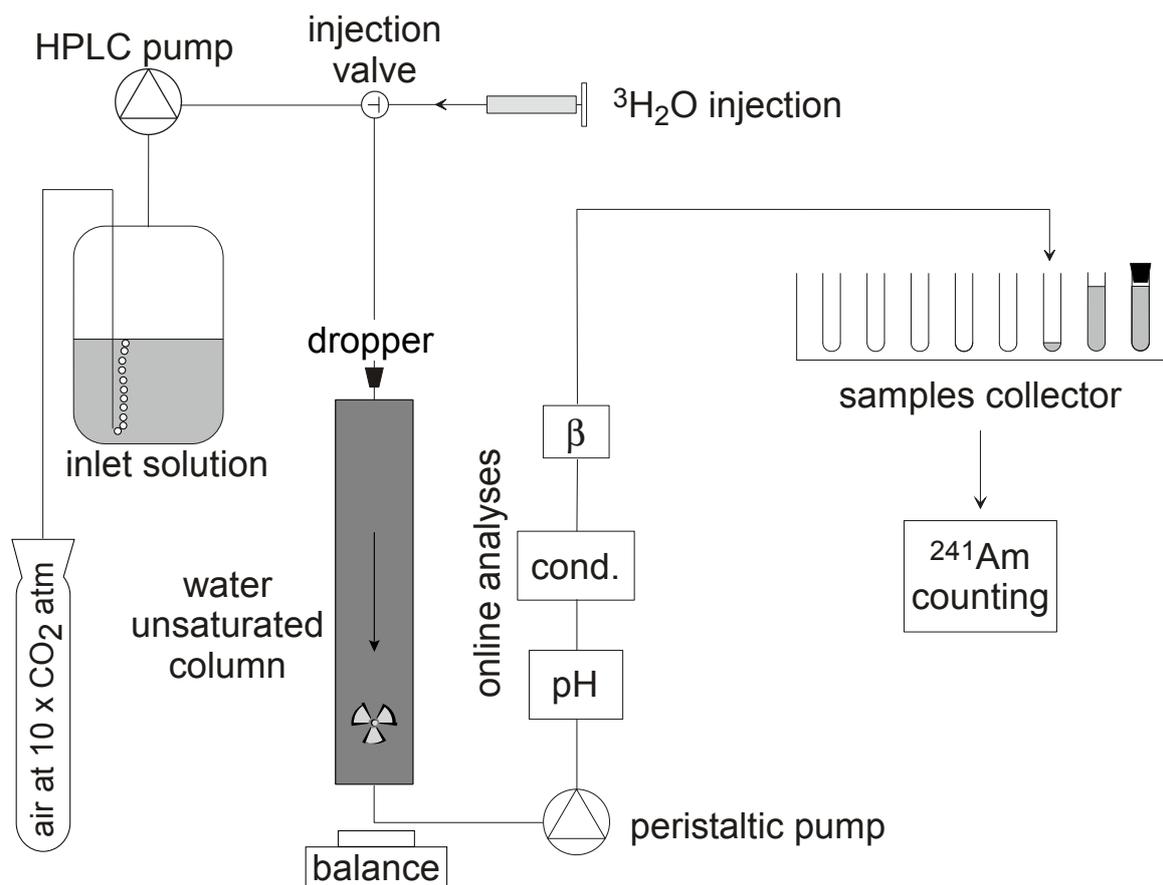


Figure XII.1 – Experimental setup for water unsaturated column experiments. Water saturated column design uses a single injection pump, no dropper and a bottom-to-top percolation.

### 2.5 Determination of $^{241}\text{Am}$

The  $^{241}\text{Am}$  concentrations in eluate fractions and batch experiments were determined by  $\alpha$  liquid scintillation counting. Samples ( $20\text{ cm}^3$ ) were simply evaporated or mineralized under heat on a sand bath by a combined action of  $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O}_2$  when containing organic compounds, to avoid quenching effect and to ensure homogeneous sample series. Samples were then taken up in  $1\text{ cm}^3$  diluted  $\text{HNO}_3$  and scintillation cocktail (Ultima Gold, Packard) was added to obtain a sample/scintillation cocktail ratio of 1/19. Samples were analyzed with a low background scintillation device (Wallac Quantulus) with a minimum detectable activity (DL) of  $\sim 10^{-2}$  Bq per sample. Error ( $2\sigma$ ) was about 5% for samples at  $10 \times \text{DL}$  and decreases to  $< 2\%$  when  $^{241}\text{Am}$  sample activity was  $> 1$  Bq. Soil column  $^{241}\text{Am}$  profiles were obtained by  $\alpha$  liquid scintillation counting on liquid samples obtained after mineralization of soil column slices. This technique was preferred to direct  $\gamma$  spectrometry on dry soil samples which showed poor resolution due to large measurement uncertainty. Soil mineralization was achieved by a combined acid attack  $\text{HNO}_3$  (33%) –  $\text{HCl}$  (18%) +  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) and gave  $^{241}\text{Am}$  recoveries  $> 99.9\%$ .

### 3 Results and discussion

#### 3.1 Batch experiments

Results of Am desorption from batch experiments are summarized in terms of solid/liquid partition coefficient  $K_d$  in Tab. XII.3. The observed  $^{241}\text{Am}$  activity levels in solution were very low ( $\sim 20 \text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) and showed both high variability between replicates ( $\sim 10\%$ , sometimes  $40\%$ ) and low contrast between the different conditions. Due to the high  $^{241}\text{Am}$  activity on the solid phase, corresponding  $K_d$  values were  $> 10^4 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ . Only the condition combining glucose and Na-citrate at high concentration gave contrasted results with an Am desorption enhanced by more than two orders of magnitude compared to REF condition. Nevertheless, the strong affinity of Am to the solid phase was in agreement with  $K_d$  values found in the literature usually ranging from  $10^3$  to  $10^6$  (Moulin *et al.*, 1992 ; IAEA, 1994 ; Degueldre *et al.*, 1994, 2001). However these values mainly derive from sorption experiments, desorption experiments being scarce (Roussel-Debet *et al.*, 2000). Values in the upper margin correspond to reactive phases (clays, iron oxides, organic matter). Specially, calcite is known to strongly interact with trivalent elements (Piriou *et al.*, 1997 ; Curti, 1999). The high observed  $K_d$  values are thus in agreement

Table XII.3 –  $^{241}\text{Am}$  remobilized during batch experiments for each condition tested. Ranges correspond to variability between replicates. Uncertainty (%) corresponds to measurement accuracy and its impact in Eq. XII.1.

conditions	exudate conc. ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	$^{241}\text{Am} \pm 5\%$ ( $\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	$^\dagger K_d \pm 7\%$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ )
REF		11 – 16	$3.3 - 4.8 \times 10^4$
+ glucose	$10^{-4}$	11 – 24	$2.2 - 4.8 \times 10^4$
	$10^{-2}$	17 – 20	$2.7 - 3.1 \times 10^4$
+ Na-citrate	$10^{-4}$	17 – 29	$1.8 - 3.1 \times 10^4$
	$10^{-2}$	19 – 23	$2.3 - 2.9 \times 10^4$
+ citric acid	$10^{-4}$	9 – 10	$5.1 - 5.6 \times 10^4$
	$10^{-2}$	25 – 30	$1.8 - 2.1 \times 10^4$
+ glucose + Na-citrate	$10^{-4}$	16 – 18	$2.9 - 3.3 \times 10^4$
	$10^{-2}$	2420 – 3070	170 – 220
+ glucose + citric acid	$10^{-4}$	12 – 15	$3.6 - 4.3 \times 10^4$
	$10^{-2}$	nd	nd

nd: not determined

$^\dagger C_s^0 = 5.3 \times 10^5 \pm 5\% \text{ Bq} \cdot \text{kg}^{-1}$

with the soil composition and reactivity.

### 3.2 Columns experiments

#### 3.2.1 Hydrodynamics

Columns physical and hydrodynamic properties are summarized in Tab. XII.4. Those properties were deduced from the analysis of the tritiated water breakthrough curves. The dispersion coefficient  $D$  was estimated using the analytical solution of the advection-dispersion equation for a Dirac input function (Toride *et al.*, 1993). Good reproducibility was found for all the parameters enabling comparisons between columns. Only water unsaturated columns slightly accumulated water during the experiment ( $\theta + 5\%$ ), with no major consequences on hydrodynamics.

#### 3.2.2 $^{241}\text{Am}$ breakthrough curve description

The shape of the Am-breakthrough curves obtained for all S columns in the different experimental conditions is shown in Fig. XII.2. Three responses were observed corresponding to the three stages. (Stage 1) A transitory state with facilitated  $^{241}\text{Am}$  transport was observed followed by low steady releases. (Stage 2) A steady state with poor  $^{241}\text{Am}$  release was observed. (Stage 3) A transitory state with massive  $^{241}\text{Am}$  release was observed, in parallel with porous media degradation (modification of the porosity, structure and/or plugging) leading to an untimely end of the columns. No steady state was reached for high concentration input solutions during stage 3. However, the final decrease of Am concentration suggested that only a limited pool of  $^{241}\text{Am}$  was available for transport under our experimental conditions.

#### 3.2.3 $^{241}\text{Am}$ concentrations in column eluates

The mean and maximum  $^{241}\text{Am}$  concentrations measured in eluates for the different conditions are reported in Tab. XII.5 with the corresponding calculated  $K_d$  values. No major differences were observed for similar conditions between S and US columns.

Table XII.4 – Physical and hydrodynamic properties of saturated (S) and unsaturated (US) soil columns (mean values  $\pm 2\sigma$ ).

	S columns (8)	US columns (3)
Dry bulk density $\rho_d$ ( $\text{kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	$1.37 \pm 0.05$	$1.36 \pm 0.06$
Pore volume $V_p$ ( $\text{dm}^3$ )	$0.058 \pm 0.003$	$0.044/\dagger 0.049 \pm 0.001$
Water content $\theta$ (%)	$54 \pm 5$	$41/\dagger 46 \pm 3$
Darcy's velocity $q$ ( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$1.36 \pm 0.04$	$0.34 \pm 0.04$
Pore water velocity $u$ ( $\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$ )	$2.51 \pm 0.25$	$0.83/\dagger 0.74 \pm 0.11$
Peclet number $P = uL/D$ (-)	$26 \pm 14$	$31 \pm 28$

$\dagger$  values obtained at the end of US experiments

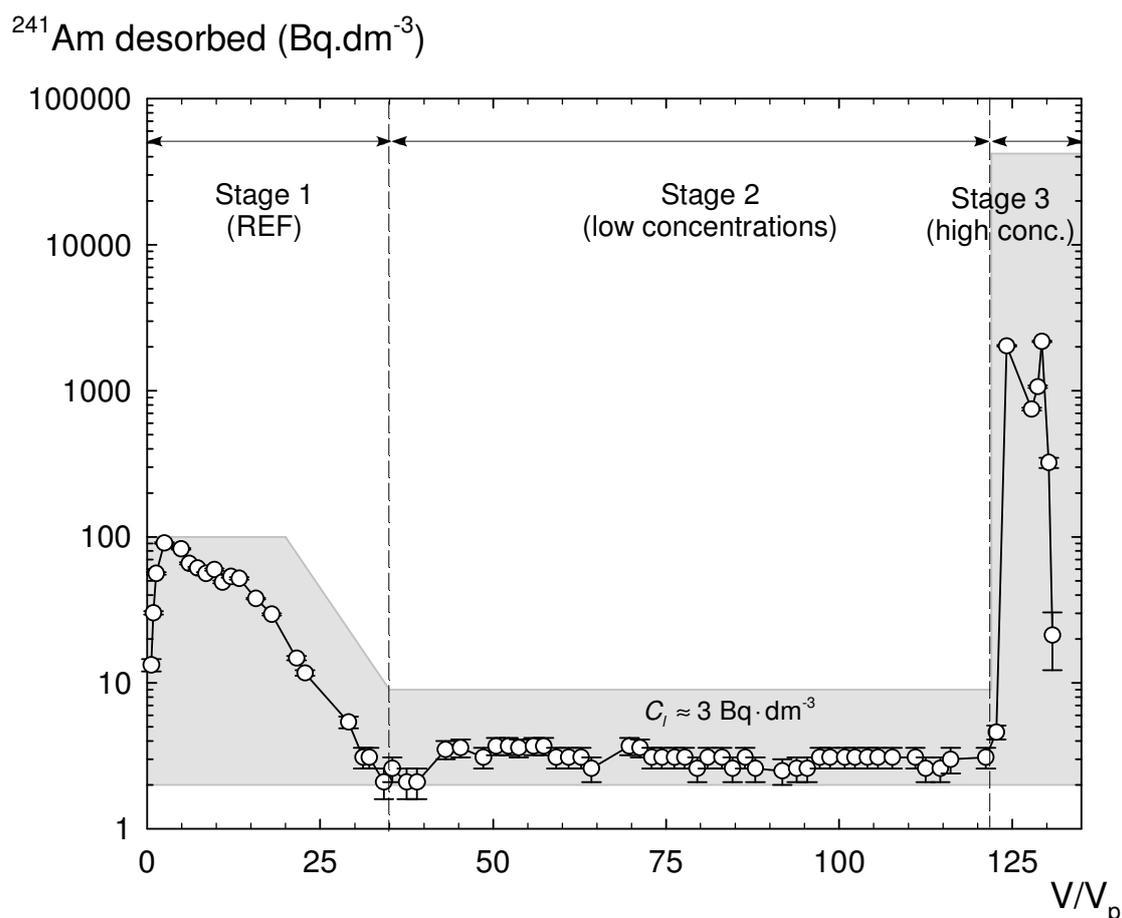


Figure XII.2 – Envelope of the Am-breakthrough curves obtained for all S columns (shaded area) and a typical curve obtained for Na-citrate condition (open circles). Am concentration in eluates is plotted as a function of the ratio of eluted volume to pore volume of the column and stages are reported (see details in text).

Relatively high water content was necessary to ensure a steady unsaturated flow and a constant water content along the column. The difference in water content between US and S columns was probably not sufficient to induce contrasted hydrodynamic behaviour.

The comparison of results obtained during the final part of stage 1 showed that a solution in chemical equilibrium with the soil (REF solution) induced reproducible and steady low Am release, corresponding to Am concentrations ranging from  $\sim 4$  to  $9 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  for S columns and a little higher for US columns (up to  $14 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). The corresponding  $K_d$  was  $4 - 13 \times 10^4 \text{ dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ . These  $K_d$  values were in the same order of magnitude than those observed in batch and were in agreement with reported  $K_d$  values for reactive soil phases.

Transitory Am-facilitated transport was observed during the initial percolation of columns by REF solution, with mean concentrations of  $20 - 170 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Colloidal transport is supposed, comforted by additional data showing enhanced levels of cations, anions and organic carbon and differences between filtered and unfiltered samples (Per-

rier, 2004). The Am-colloids probably consist of both Am-organic and inorganic colloids (McCarthy *et al.*, 1998b ; Degueudre *et al.*, 2001). Transitory Am-facilitated transport was on average less pronounced in US than in S columns, a possible result of lower mechanical erosion due to lower flow rates. The global amount of this highly mobile Am was limited ( $\sim 5 - 70$  Bq) and accounted for less than 1% of the total  $^{241}\text{Am}$  column contamination. However it was released with the first percolating soil solution and contributed significantly in the total amount of desorbed Am in poorly desorbing conditions ( $> 90\%$ ). Due to Am high radiotoxicity, such a release remains significant both in quantity and in availability.

The presence of citrate in the input solution can increase Am mobility, mainly by direct aqueous complexation or by desorbing Am through calcite and iron oxides dissolution (Jones *et al.*, 1996a ; Banaszak *et al.*, 1998b). The effect of citrate on the dissolution of the solid matrix is both direct (e.g. by complexation of Fe from iron oxides as demonstrated by Jones *et al.* (1996a)), and indirect as a result of its own biodegradation. Microbial aerobic degradation of organic compounds (citrate and glucose) produces carbon dioxide (Tate, 1995 ; VanBriesen *et al.*, 2000) leading to an acidification of the system and a build-up of total dissolved carbonate. Additionally, high carbonate concentrations can have two opposite effects, increasing the concentration of soluble Am species by forming Am-carbonate complexes or decreasing Am solubility by precipitation or co-precipitation of solid carbonate species (Clark *et al.*, 1995 ; Curti, 1999). In practice solutions containing exudates at concentrations up to  $10^{-3}$  mol · dm $^{-3}$  gave low and steady releases similar to those observed with REF solution. The corresponding  $K_d$  was  $5 - 28 \times 10^4$  dm $^3$  · kg $^{-1}$ . The soil buffering capacity was likely the process involved as calcite dissolution could limit citrate acidity. Moreover, citrate free ion concentration was probably lowered due to adsorption on the solid phase and biodegradation by soil microorganisms (Banaszak *et al.*, 1998b ; Ström *et al.*, 2001). Low calcite and iron oxides dissolution/precipitation reactions occurred inside columns as no additional Ca and Fe releases were observed in eluates as well as no significative change in the solution pH. On the opposite, when high concentration glucose input solutions were used, the complete degradation of glucose decreased solution pH from 7.7 to 6 and increased the dissolution of calcite and iron oxides (Ca and Fe releases) as a result of enhanced microbial activity. Yet Am desorption remained limited, about 2 to 5 times superior to REF solution.

Enhanced Am remobilization was observed at higher citrate concentrations ( $10^{-2}$  mol · dm $^{-3}$ ). Am concentrations in eluates reached 2000 Bq · dm $^{-3}$  corresponding to a global release more than three hundred times higher than that observed with REF solution. The highest releases were obtained when citrate was combined to glucose at concentrations  $\geq 10^{-2}$  mol · dm $^{-3}$ . Additional degradation of soil matrix caused by glucose biodegradation (experimentally evidenced) enhanced Am remobilization by a factor 4 to 5. Mean Am concentrations in eluates were around 5000 Bq · dm $^{-3}$  ( $K_d \sim 100$  dm $^3$  · kg $^{-1}$ ) for input concentrations of  $10^{-2}$  mol · dm $^{-3}$ . Proportional increase in Am desorption was observed with increasing input concentrations. Similar results were observed for glucose and Na-citrate at  $2.5 \times 10^{-2}$  mol · dm $^{-3}$  and glucose and citric acid at  $10^{-2}$  mol · dm $^{-3}$ .

These results showed that the presence of a ligand such as citrate was necessary to take on and carry Am outside the column, all the more so as Am-citrate complexes (AmCit(aq), AmCit $_2^{3-}$  (IUPAC, 2001)) are poorly biodegradable and have a limited sorbing potential

Table XII.5 –  $^{241}\text{Am}$  in eluates during column experiments for each condition tested. Values stand for steady states except for values in brackets which correspond to  $^{241}\text{Am}$  transport during transitory states. Range is given when replicate experiments were performed.

conditions	exudate conc. ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	mean $^{241}\text{Am} \pm 5\%$ ( $\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	max $^{241}\text{Am} \pm 5\%$ ( $\text{Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	$K_d$ from mean $\pm 7\%$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$K_d$ from max $\pm 7\%$ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ )
(a) S columns					
REF		4.2 – 9.3 (12.2 – 39.2)	9.7 – 11.9 (26.7 – 90.8)	5.7 – 12.7 $\times 10^4$ (1.3 – 4.3 $\times 10^4$ )	4.4 – 5.5 $\times 10^4$ (0.6 – 2.0 $\times 10^4$ )
+ glucose	$10^{-4}$	2.4	5.3	21.8 $\times 10^4$	10.0 $\times 10^4$
	$10^{-2}$	22.2	nd	2.4 $\times 10^4$	nd
+ Na-citrate	$10^{-4}$	3.0	5.4	17.6 $\times 10^4$	9.8 $\times 10^4$
	$10^{-2}$	(1225)	(2180)	(433)	(243)
+ glucose + Na-citrate	$10^{-4}$	2.0 – 5.5	2.5 – 8.1	9.7 – 26.8 $\times 10^4$	6.5 – 21.2 $\times 10^4$
	$10^{-3}$	4.9	9.1	11.3 $\times 10^4$	5.8 $\times 10^4$
	$10^{-2}$	(4313 – 5991)	(7727 – 11428)	(88-123)	(46-69)
	$2.5 \times 10^{-2}$	(17371)	(34434)	(31)	(15)
+ glucose + citric acid	$10^{-2}$	(11921 – 24227)	(20464 – 42191)	(22-44)	(13-26)
(b) US columns					
REF		12.3	14	43.1 $\times 10^4$	3.8 $\times 10^4$
		(21.8 – 169.3)	(33 – 1382)	(0.3 – 2.3 $\times 10^4$ )	(0.04 – 1.5 $\times 10^4$ )
+ glucose	$10^{-4}$	6.2	6.2	8.1 $\times 10^4$	8.1 $\times 10^4$
	$10^{-3}$	5.6	7.1	9.5 $\times 10^4$	7.5 $\times 10^4$
	$10^{-2}$	5.8	7.8	9.2 $\times 10^4$	6.8 $\times 10^4$

(Francis *et al.*, 1992 ; Banaszak *et al.*, 1998b ; Jones *et al.*, 2003). In the absence of ligand Am probably underwent re-precipitation and/or re-adsorption downstream (Clark *et al.*, 1995). These results stressed the impact of a parallel agent acting on the solid phase dissolution and improving the interaction between Am and citrate. Similar combined effects are commonly applied in remediation processes, the action of a strong ligand being supported by the addition of chemical species, of microorganisms or by heating (Banaszak *et al.*, 1998b ; Lu *et al.*, 1998). Lu *et al.* (1998) increased the quantity of Am leached from a contaminated soil from 20 to 65% by adding a reducing agent (sodium dithionite) to citric acid that helped the dissolution of the Fe oxides.

### 3.2.4 $^{241}\text{Am}$ soil column profiles

The most representative  $^{241}\text{Am}$  soil column profiles are presented in Fig. XII.3. The percentage of total desorbed  $^{241}\text{Am}$  is indicated for each profile. A good adequation was found on total activity desorbed when comparing profiles and breakthrough curves. Profiles result from the superposition of the successive desorption stages. In practice only the highly desorbing conditions (always occurring during stage 3) can modify the profile. Interpreting the final profil as resulting from that latter condition was justified as REF and glucose columns desorbed less than 0.2% of the total initial Am activity and showed homogeneous profiles (Fig. XII.3 profile A). Assumptions for  $K_d$  calculations were thus verified for poorly desorbing conditions. The Na-citrate column released  $\sim 1\%$  of the total initial Am activity. The resulting profile (profile B) showed slight desorption on the first centimeters ( $-10\%$ ) and slight accumulation at the exit ( $+10\%$ ), the inflexion point occurring at mid-height. Finally glucose + Na-citrate input solutions at  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  and  $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  desorbed respectively 15% and 55% of the total initial Am activity. Profile with 15% desorption (Fig. XII.3 profile C) showed relatively homogeneous desorption on the 10 first centimeters (around 10%) with enhanced desorption on the exit. Profile with 55% desorption (Fig. XII.3 profile D) showed a particular pattern with minimum desorption on the first third of the column's height ( $\sim 20\%$ ) except on the entry slice where desorption reached 50%. Maximum desorption was observed at mid-height where 75% of the Am was removed.

A simulation of profiles B and C (respectively profiles E and F on Fig. XII.3) was achieved using an operational " $K_d$  assumption". The model consisted in the percolation of an Am-free water in a Am-contaminated column assuming that the exchange between the solid and the liquid was total, instantaneous and reversible, and governed by a simple  $K_d$ . Simulations were performed using the specific column parameters (bulk density, pore velocity, pore volume, Am solid concentration, dispersion) and the mean  $K_d$  values obtained from the two corresponding column experiments (respectively 123 and  $31 \text{ dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Number of pore volumes needed to achieve the respective desorptions of 15% and 55% of the total initial Am activity were 48 and 44  $V/V_p$ . The corresponding pore volumes observed in the two columns were 50 and 36  $V/V_p$ . Differences can be explained by the use of  $K_d$  values calculated from mean Am concentrations in eluates, an approximate calculation when performed during transitory episodes. Whatever these slight temporal differences, simulated profiles show a pattern completely different from those observed in the experiments. The desorption front progresses from the entry of the column and when 15% of the total initial Am activity is desorbed, no desorption has yet

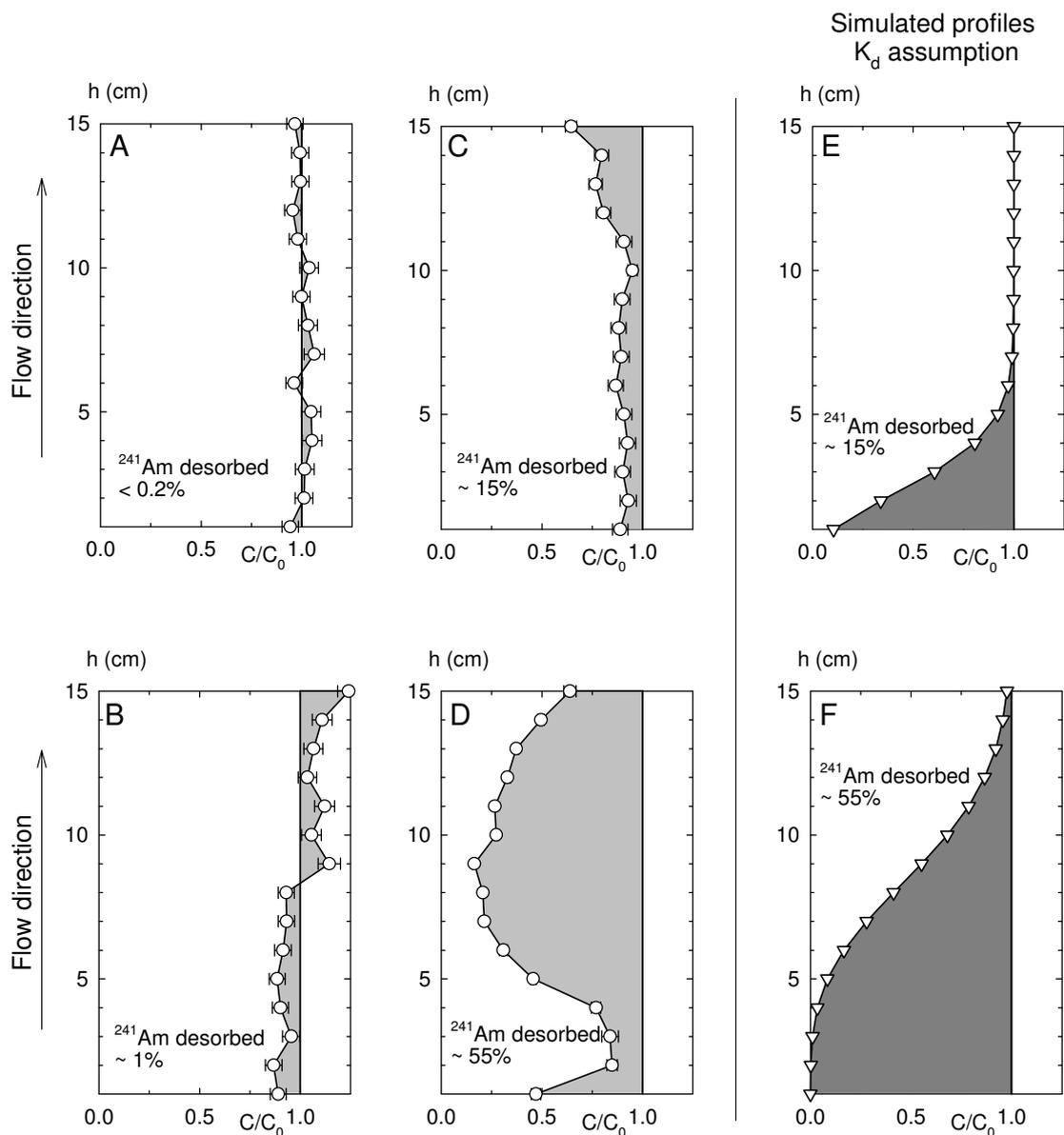


Figure XII.3 – Normalized  $^{241}\text{Am}$  soil column final experimental profiles and total  $^{241}\text{Am}$  desorbed as a function of the different inlet solutions. The eluted number of pore volumes and the corresponding exudate concentration is reported in brackets for each conditions follows: (A) glucose (46.5  $V_p$  at  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), (B) Na-citrate (8.1  $V_p$  at  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), (C) glucose + Na-citrate (50.1  $V_p$  at  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), (D) glucose + Na-citrate (35.7  $V_p$  at  $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). (E) and (F) are simulated profiles using a  $K_d$  assumption for a total desorption of respectively 15% and 55%.

occurred after mid-height. Moreover, in the condition where 55% was desorbed, less than 3% of the initial Am activity has been desorbed in the last slice. In conclusion, if a  $K_d$  value can always be used in simple models to reproduce a mean behaviour of Am remobilization in a column, profiles prove that these models with simple assumptions totally

miss the real processes effectively occurring.

### 3.3 Critical review of the different experimental procedures

Important discrepancies appear when values from batch and column experiments are compared. Columns showed a larger range of values compared to batch, with greater Am releases for highly desorbing conditions and lower releases for poorly desorbing conditions (from five to ten times lower for the REF conditions). Values obtained in batch were thus closer to column mean values obtained during Stage 1 than those obtained during Stage 2. This could suggest that batch experiments preferentially revealed the highest mobile fraction of sorbed Am. Determining  $K_d$  from batch experiments could lead to overestimate the sorption/desorption processes.

Very few conditions gave contrasted results in batch experiments. Indeed the soil buffering capacity strongly controlled the chemistry of the soil solution, especially in such closed designs where there was no solution renewal. Such a "neutralization" of chemical reagents was largely softened in columns by the dynamic renewal of the input solution. However, this column design probably intensifies the real reactivity of the system, leading to an overestimation of Am releases coupled with the breakdown of the soil structure. Thus the combination of these two techniques favour the determination of the variability of Am behaviour.

Column experiment was a very polyvalent tool for dynamic studies of solute transfers due to the control of the experimental parameters (input solution, porous media, hydrodynamics, etc.) and the monitoring of processes via the output solution analyses. For Am it was possible to distinguish different fractions according to their specific mobilities. Especially that design allowed the quantification of Am facilitated transport by colloids that can represent more than 90% of Am total release in the experimental conditions. Varying the hydrodynamic properties (flow rate, water content, permanent or transitory flows, etc.) in future experiments would permit a more detailed investigation of Am-colloidal transport (Kim *et al.*, 1994 ; Artinger *et al.*, 1998, 2002a).

## 4 Summary and conclusions

The effects of simplified rhizospheric conditions on  $^{241}\text{Am}$  remobilization from an artificially contaminated calcareous soil were examined with two types of experimental designs, static batch experiments and dynamic column experiments. A range of  $K_d$  values was observed covering 4 orders of magnitude. The percolation of a solution in chemical equilibrium with the soil released small amount of americium as predicted by the high  $^{241}\text{Am}$   $K_d$  values.  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  concentrations of citrate, glucose or both combined did not enhance remobilization either. Poor remobilization was also observed when two orders of magnitude higher glucose concentrations were used, despite effective dissolution of the solid matrix. A similar concentration of citrate released more than 300 times greater Am and when glucose was added to citrate, 4 to 5 times higher releases were observed. Even higher remobilization was reached when exudate solution concentrations were increased or when Na-citrate was replaced by citric acid.

As far as methodology is concerned batch experiments gave poorly contrasted and

consequently limited results as opposed to results obtained with column experiments that gave more thorough results. Still orders of magnitude of Am desorption between batch and column experiments were roughly the same. Columns pointed out the existence of transitory and steady states directly related to different pools of more or less mobile  $^{241}\text{Am}$ . If  $K_d$  values calculated for column steady stages can be simply derived and used in risk assessment studies, those determined during transitory stages seem ill-adapted for such modelling. The use of a finite quantity of potentially highly mobile Am should be preferred, for example as a percentage of the total inventory of soil contamination. When more advanced modelling is required more detailed processes have to be taken into account, for example to explain soil profiles.

Complex and competing mechanisms take place in the system including desorption and/or dissolution processes as well as (co-)precipitation, adsorption or complexation by organic ligands. As a consequence the extrapolation to natural and field scale conditions has to be performed cautiously. Under natural rhizospheric conditions the remobilization of significant amounts of  $^{241}\text{Am}$  from a contaminated calcareous soil is unlikely to occur at first sight due to soil buffering capacity (chemical neutralization of acids, organic acid adsorption and biodegradation) and Am high affinity for the solid phase. Nevertheless enhanced microbial activity and high exudate concentrations found in local micro-environments could form soluble complexes with  $^{241}\text{Am}$  (e.g. with citrate), potentially enhancing Am mobility. Moreover a limited but highly mobile pool of  $^{241}\text{Am}$  can increase its transport. Far-field migration of environmentally significant quantity of  $^{241}\text{Am}$  could result in possible contamination of groundwater. Several authors have firmly demonstrated that the field-scale transport of transuranic radionuclides had to be taken into account for risk assessments (existing waste facilities and contamination) and performance assessments (future repositories) (McCarthy *et al.*, 1998b ; Artinger *et al.*, 1998). These recommendations are clearly renewed and extended for similar assessment studies on accidentally contaminated surface soil covered by vegetation, even if the risk associated to specific rhizospheric processes can hardly be quantified and/or modelled *a priori* due to inherent complexity and interdependence of both geochemical and biological processes.

### Acknowledgements

This research has been financially supported by the French Institute for Radioprotection and Nuclear Safety (IRSN–PhD fellowship to T. Perrier). Special thanks are due to Françoise Cuine for her help in the acquisition of soil contamination profiles.

### References

- Agapkina, G. I., Tikhomirov, F. A., Shcheglov, A. I., Kracke, W., Bunzl, K., 1995. Association of Chernobyl-derived  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  with organic matter in the soil solution. *Journal of Environmental Radioactivity* 29 (3), 257–269.
- Allard, B., 1984. Mechanisms for the interaction of Americium(III) and Neptunium(V) with geologic media. In: *Material Research Society (Ed.), Symposium procedures. Vol. 26.* Elsevier, pp. 899–906.

- Artinger, R., Kienzler, B., Schuessler, W., Kim, J. I., 1998. Effects of humic substances on the  $^{241}\text{Am}$  migration in a sandy aquifer: column experiments with Gorleben groundwater/sediment systems. *Journal of Contaminant Hydrology* 35, 261–275.
- Artinger, R., Schuessler, W., Scherbaum, F., Schild, D., Kim, J. I., 2002.  $^{241}\text{Am}$  migration in a sandy aquifer studied by long-term column experiments. *Environmental Science & Technology* 36 (22), 4818–4823.
- Banaszak, J. E., Rittmann, B. E., Reed, D. T., 1998. Subsurface interactions of actinide species and microorganisms: implications for the bioremediation of actinide-organic mixtures. Tech. Rep. ANL-98/26, Argonne National Laboratory.
- Banks, M., Schwab, A., Fleming, G. R., Hetrick, B. A., 1994. Effects of plants and soil microflora on leaching of zinc from mine tailings. *Chemosphere* 29 (8), 1691–1699.
- Baudoin, E., Benizri, E., Guckert, A., 2003. Impact of artificial root exudates on the bacterial community structure in bulk soil and maize rhizosphere. *Soil Biology & Biochemistry* 35 (9), 1183–1192.
- Bundt, M., Albrecht, A., Froidevaux, P., Blaser, P., Fluhler, H., 2000. Impact of preferential flow on radionuclide distribution in soil. *Environmental Science & Technology* 34 (18), 3895–3899.
- Burckhard, S., Schwab, A. P., Banks, M., 1995. The effects of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings. *Journal of Hazardous Materials* 41, 135–145.
- Carlsen, L., 1989. The role of organics on the migration of radionuclides in the geosphere. Tech. Rep. EUR 12024, Commission of the European Communities.
- Carroll, J., Harms, I. H., 1999. Uncertainty analysis of partition coefficients in a radionuclide transport model. *Water Research* 33 (11), 2617–2626.
- Choppin, G. R., 1988. Humics and radionuclide migration. *Radiochimica Acta* 44/45 (1), 23–28.
- Clark, D. L., Hobart, D. E., Neu, M. P., 1995. Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry. *Chemical Reviews* 95, 25–48.
- Curti, E., 1999. Coprecipitation of radionuclides with calcite: estimation of partition coefficient based on a review of laboratory investigations and geochemical data. *Applied Geochemistry* 14, 433–445.
- Degueldre, C., Bilewicz, A., Hummel, W., Loizeau, J. L., 2001. Sorption behaviour of Am on marl groundwater colloids. *Journal of Environmental Radioactivity* 55 (3), 241–253.
- Degueldre, C., Ulrich, H. J., Silby, H., 1994. Sorption of  $^{241}\text{Am}$  onto montmorillonite, illite and hematite colloids. *Radiochimica Acta* 65, 173–179.
- Francis, A. J., Dodge, C. J., Gillow, J. B., 1992. Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic-metal mobility. *Nature* 356, 140–142.
- IAEA, 1994. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments. Technical Reports Series No. 364. International Atomic Energy Agency, Vienna.
- Irlweck, K., Hrncek, E., 1999.  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  concentration and  $^{241}\text{Pu}/^{239(240)}\text{Pu}$  ratios in soils contaminated by weapons-grade plutonium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 242 (3), 595–599.
- IUPAC, 2001. Stability constants database, SC-database CD Rom 5.13.

- Jones, D. L., Darrah, P., Kochian, L., 1996. Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. *Plant and Soil* 180, 57–66.
- Jones, D. L., 1998. Organic acids in the rhizosphere - a critical review. *Plant and Soil* 205 (1), 25–44.
- Jones, D. L., Edwards, A. C., 1998. Influence of sorption on the biological utilization of two simple carbon substrates. *Soil Biology & Biochemistry* 30 (14), 1895–1902.
- Jones, D. L., Dennis, P., Owen, A. G., van Hees, A.-M. T., 2003. Organic acid behavior in soils - misconceptions and knowledge gaps. *Plant and Soil* 248 (1-2), 31–41.
- Kelly, E. J., Bell, D. I., Johnstone, T. L., 1998. Lysimeter studies to investigate the leaching of Am-241 from low level radioactive waste. *Journal of Alloys and Compounds* 271, 227–230.
- Kersting, A. B., Efurud, D. W., Finnegan, D. L., Rokop, D. J., Smith, D. K., Thompson, J. L., 1999. Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site 56. *Nature* 397, 56–59.
- Kim, J. I., Delakowitz, B., Zeh, P., Klotz, D., Lazik, D., 1994. A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems. *Radiochimica Acta* 66-67, 165–171.
- Kirchner, T. B., Webb, J. L., Webb, S. B., Arimoto, R., Schoep, D. A., Stewart, B. D., 2002. Variability in background levels of surface soil radionuclides in the vicinity of the US DOE Waste Isolation Pilot Plant. *Journal of Environmental Radioactivity* 60 (3), 275–291.
- Lu, N., Kung, K. S., Mason, C. F. V., Triay, I. R., Cotter, C. R., Pappas, A. J., Pappas, M. E. G., 1998. Removal of Plutonium-239 and Americium-241 from Rocky Flats soil by leaching. *Environmental Science & Technology* 32 (3), 370–374.
- McCarthy, J. F., Czerwinski, K. R., Sanford, W. E., Jardine, P. M., Marsh, J. D., 1998. Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. *Journal of Contaminant Hydrology* 30 (1-2), 49–77.
- Morris, K., Raiswell, R., 2002. Biogeochemical cycles on remobilisation of the actinide elements. In: Keith-Roach, M. J., Livens, F. R. (Eds.), *Interactions of microorganisms with radionuclides*. Vol. 2 of *Radioactivity in the environment*. Elsevier, pp. 101–141.
- Moulin, V., Stammose, D., Ouzounian, G., 1992. Actinide sorption at oxide-water interfaces: application to alpha alumina and amorphous silica. *Applied Geochemistry Suppl. Issue* (1), 163–166.
- Pallud, C., 2000. Étude du fonctionnement hydrodynamique, microbiologique, multi-échelles d'un sol soumis à un apport de solutés : application à l'ammonium et au 2,4-D. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- Perrier, T., 2004. Étude théorique et expérimentale du comportement biogéochimique de l'Américium-241 en conditions rhizosphériques simplifiées. Application dans un sol agricole calcaire. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré, Nancy I.
- Piriou, B., Fedoroff, M., Jeanjean, J., Bercis, L., 1997. Characterization of the sorption of Europium(III) on calcite by site-selective and time-resolved luminescence spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 194, 440–447.
- Pourcelot, L., Louvat, D., Gauthier-Lafaye, F., Stille, P., 2003. Formation of radioactivity enriched soils in mountain areas. *Journal of Environmental Radioactivity* 68 (3), 215–233.

- Roussel-Debet, S., Colle, C., Hurtevent, P., Morello, M., 2000. Influence d'acides organiques sur la désorption de l'américium 241 et du neptunium 237 à partir d'un sol cultivé acide. *Radioprotection* 35 (4), 505–518.
- Sokolik, G. A., Ovsyannikova, S. V., Kimlenko, I. M., 2003. Effect of humic substances on plutonium and americium speciation in soils and soil solutions. *Radiochemistry* 45 (2), 176–181.
- Ström, L., Owen, A. G., Godbold, D. L., Jones, D. L., 2001. Organic acid behaviour in a calcareous soil: sorption reactions and biodegradation rates. *Soil Biology & Biochemistry* 33 (15), 2125–2133.
- Tate, R. L., 1995. *Soil microbiology*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Ticknor, K. V., Vilks, P., Vandergraaf, T. T., 1996. The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals. *Applied Geochemistry* 11 (4), 555–565.
- Toride, N., Leij, F., Van Genuchten, M. T., 1993. A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first order decay and zero-order production. *Water Resources Research* 29 (7), 2167–2182.
- US DOE, 2000. Buried transuranic-contaminated waste information for U.S. Department of Energy facilities. Tech. rep., U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management.
- VanBriesen, J. M., Rittmann, B. E., 2000. Mathematical description of microbiological reactions involving intermediates. *Biotechnology and Bioengineering* 67 (1), 35–52.



## **C** Chapitre XIII

# Paramètres biogéochimiques gouvernant la remobilisation de l'américium en conditions rhizosphériques simplifiées

CE CHAPITRE présente dans le détail les mécanismes de dissolution et de complexation proposés dans le chapitre précédent comme gouvernant la remobilisation de l'Am dans notre système. La dissolution des principales phases porteuses de l'Am du sol CAD (calcite et oxydes de fer) est ainsi étudiée pour l'ensemble des conditions ainsi que le rôle prépondérant de la complexation de l'américium par le citrate. L'effet de la dégradation des exsudats sur la chimie du milieu est également quantifiée. Les résultats expérimentaux obtenus en colonnes sont synthétisés en graphiques de corrélation simples regroupant l'ensemble des conditions et comparant deux à deux les différents paramètres suivis (taux de dissolution de la calcite, taux de dégradation des substrats carbonés, pH, etc.). La totalité des paramètres obtenus sur les colonnes (en ligne ou après analyses des fractions collectées) est représentée en fonction du volume relatif  $V/V_p$  écoulé aux annexes E et F.

## 1 Dissolution des phases porteuses de l' $^{241}\text{Am}$

### 1.1 Solubilité du sol CAD contaminé

Une des expériences préliminaires de ce travail a consisté à déterminer si la contamination du sol en  $^{241}\text{Am}$  modifiait la réactivité de la calcite du sol. Ce constat aurait pu être un moyen indirect d'illustrer une interaction entre ce minéral et l'américium. En effet, Martin-Garin *et al.* (2003) ont montré que même des quantités très faibles de Cd à la surface de la calcite pouvaient modifier de manière importante la solubilité du minéral : une concentration surfacique de cadmium de  $\sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$  qui représente un recouvrement statistique de 10 % des sites de la surface, entraîne une diminution de plus de 40 % de la cinétique de dissolution de la calcite. La mise en équilibre avec de l'eau ultrapure du sol CAD contaminé ou non avec l' $^{241}\text{Am}$  a donc été étudiée, en suivant les paramètres pH, alcalinité et  $\text{Ca}^{2+}$  en solution. Aucune différence significative entre les sols

contaminés et non contaminés n'a été observée. L' $^{241}\text{Am}$  ne semble donc pas modifier les cinétiques de dissolution de la calcite du sol CAD. La concentration surfacique d' $^{241}\text{Am}$  maximum estimée de  $C_s^s \approx 8 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$  est probablement trop faible pour avoir une conséquence directe sur la réactivité de surface de la calcite du sol CAD.

## 1.2 Dissolution de la calcite du sol CAD dans les conditions sans exsudats : conditions REF et sous-saturée en $\text{Ca}^{2+}$

L'étude de la dissolution de la calcite du sol CAD dans les conditions sans exsudats s'effectue à partir des conditions de référence de l'ensemble des colonnes. La description des réactions du système calco-carbonique est approfondie à l'aide des résultats obtenus dans la colonne **Sous saturée en  $\text{Ca}^{2+}$**  lors de la percolation de solutions plus ou moins sous saturée par rapport à la calcite

### 1.2.1 Dynamique de la dissolution de la calcite

La dynamique de la dissolution de la calcite dans ces conditions est illustrée Fig. XIII.1 A et B. Un relargage facilité de  $\text{Ca}^{2+}$  est observé à chaque perturbation du système, tout d'abord lors de la mise en eau des colonnes (saturée et insaturée), et ensuite à chaque changement de la solution d'entrée (colonne saturée). Une stabilisation des flux de sortie est obtenue après une dizaine de volumes de pores. Les relargages facilités de  $\text{Ca}^{2+}$  ne correspondent pas à une dissolution de la calcite du milieu, mais plus vraisemblablement à un lessivage de cations échangeables (uniquement lors de la mise en eau) et/ou à un lessivage de particules fines contenant du  $\text{Ca}^{2+}$  et présentes dans la porosité.

### 1.2.2 Flux de dissolution

Les figures XIII.2 A et B montrent les relations entre les quantités de  $\text{Ca}^{2+}$  relarguées corrigées des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  dans les solutions d'entrée, en fonction de ces mêmes concentrations d'entrée. L'ensemble des conditions sans exsudats obtenues dans toutes les colonnes <sup>(1)</sup> y sont reportées. Les différences dans les flux de sortie de  $\text{Ca}^{2+}$  sont très importantes entre les colonnes, les amplitudes les plus grandes étant imputées aux épisodes transitoires. Ainsi les relargages associés aux phases de mise en eau présentent une amplitude de plus d'un ordre de grandeur et une grande variabilité d'une colonne à l'autre. A l'inverse, la différence obtenue entre une solution en quasi équilibre avec le sol ( $[\text{Ca}^{2+}] \approx 10^{-3} \text{ M}$ ) et une solution sans calcium très agressive pour le sol ne dépasse pas un facteur 3.

Si l'on exclut les épisodes transitoires (Fig. XIII.2 B), plusieurs tendances apparaissent. Les colonnes insaturées en eau se démarquent des colonnes saturées par des flux de sortie en  $\text{Ca}^{2+}$  en moyenne plus élevés et plus variables, sans qu'il n'y ait d'explications simples à cette observation. Dans les colonnes saturées, les résultats montrent que moins la solution d'entrée est saturée par rapport à la calcite du sol, plus les flux de sortie corrigés en  $\text{Ca}^{2+}$  (i.e. la dissolution de la calcite) sont importants. Ceci est conforme au comportement classique de la calcite (Appelo *et al.*, 1996 ; Sigg *et al.*, 2000). Enfin, en étudiant plus en

---

1. i.e. toutes les conditions REF + conditions **sous saturées en  $\text{Ca}^{2+}$**  de la colonne spécifique

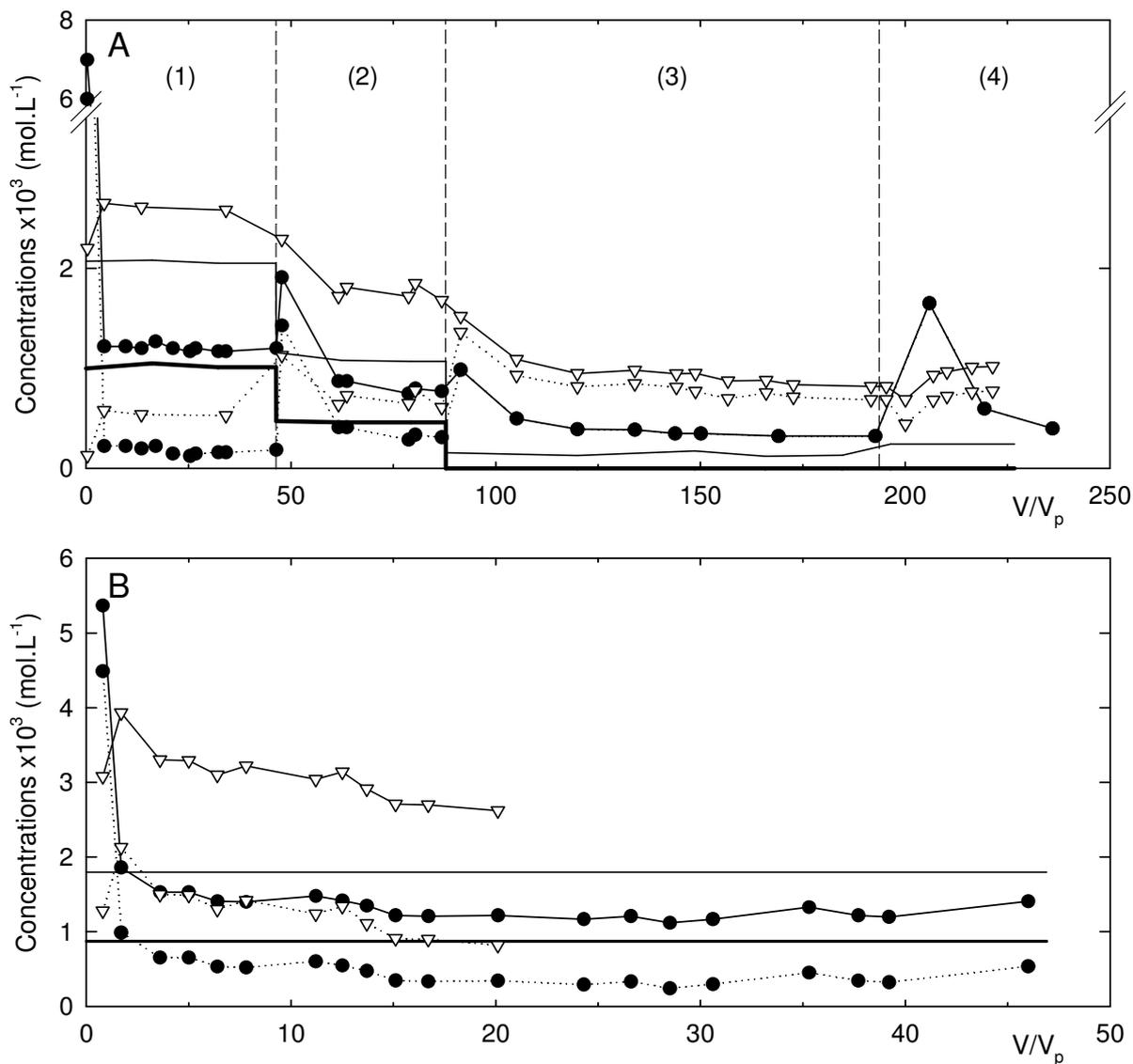


FIG. XIII.1 – Dynamique du relargage de  $\text{Ca}^{2+}$  dans les colonnes sans exsudats. (A) Colonne saturée **Sous saturée en  $\text{Ca}^{2+}$**  : (1)  $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3}$  M, (2)  $[\text{Ca}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-4}$  M, (3)  $[\text{Ca}^{2+}] = 0$  M et (4)  $[\text{Ca}^{2+}] = 0$  M et  $[\text{NaCl}] = 3 \cdot 10^{-2}$  M. (B) Colonne insaturée **REF**. Les concentrations d'entrée (trait plein), de sortie (symbole + trait plein) et leur différence (symbole + trait pointillé) sont données pour le  $\text{Ca}^{2+}$  (● et —) et l'alcalinité (▽ et —).

détails les résultats obtenus dans la colonne **Sous saturée en  $\text{Ca}^{2+}$**  (Fig. XIII.1 A), il apparaît que la solution de référence à  $[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-3}$  M n'est pas tout à fait à l'équilibre avec le sol. La concentration en sortie s'établit à  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,8 \cdot 10^{-3}$  M, pour un pH de 7,6 et une alcalinité de  $2,6 \cdot 10^{-3}$  M, des conditions qui peuvent être traduites par de la calcite en équilibre avec une  $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-3}$  atm.

Pour résumé, en l'absence d'exsudats, la chimie des colonnes de sol CAD est régie par les équilibres calco-carboniques, mais présente aussi une composante hors-équilibre

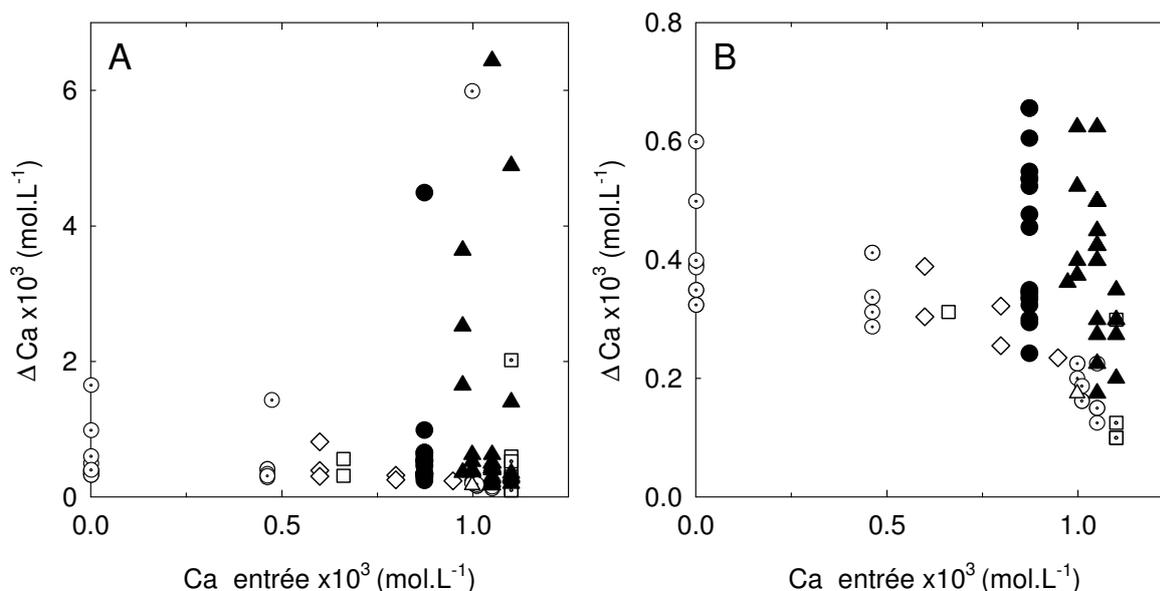


FIG. XIII.2 – Relation entre le  $\text{Ca}^{2+}$  relargué et la concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  de la solution d'entrée dans les colonnes saturées et insaturées. (A) États transitoires et stationnaires. (B) États stationnaires seuls (zoom). Seules les conditions sans exsudats sont reportées. Colonnes saturées : ○ — Sous saturée  $\text{Ca}^{2+}$ , △ — Glucose, ◇ — Na-citrate, □ — Glucose + Na-Citrate (1), ◻ — Glucose + Na-Citrate (2). Colonnes insaturées : ● — REF, ▲ — Glucose (1) et (2).

qui intervient à chaque perturbation du système et induit un relargage plus important de  $\text{Ca}^{2+}$ .

### 1.3 Dissolution de la calcite et des oxydes de fer induite par l'apport et la dégradation microbienne du glucose et du citrate

Le chapitre XI a montré qu'une intense activité microbienne se développait dans les colonnes lors de l'apport de substrats carbonés comme le glucose et/ou le citrate. Les conséquences directes sur le milieu sont un changement probable des conditions d'oxydo-réduction vers des conditions anoxiques dans les colonnes saturées, une diminution du pH par libération de  $\text{H}^+$  et de  $\text{CO}_2(\text{g})$  ainsi que la formation de composés organiques secondaires. Ces modifications de l'environnement géochimique ont des répercussions sur les phases solides réactives comme la calcite et les oxydes de fer, pouvant entraîner leur dissolution. De plus la présence en solution d'un complexant fort des cations di- et trivalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ,) comme le citrate déplace les équilibres chimiques et favorise la dissolution de phases solides comme les oxydes de fer et la calcite.

#### 1.3.1 Dissolution de la calcite

L'effet de l'apport et de la dégradation du glucose et du citrate sur la dissolution de la calcite est présentée Fig. XIII.3. Les points correspondants aux épisodes transitoires avec

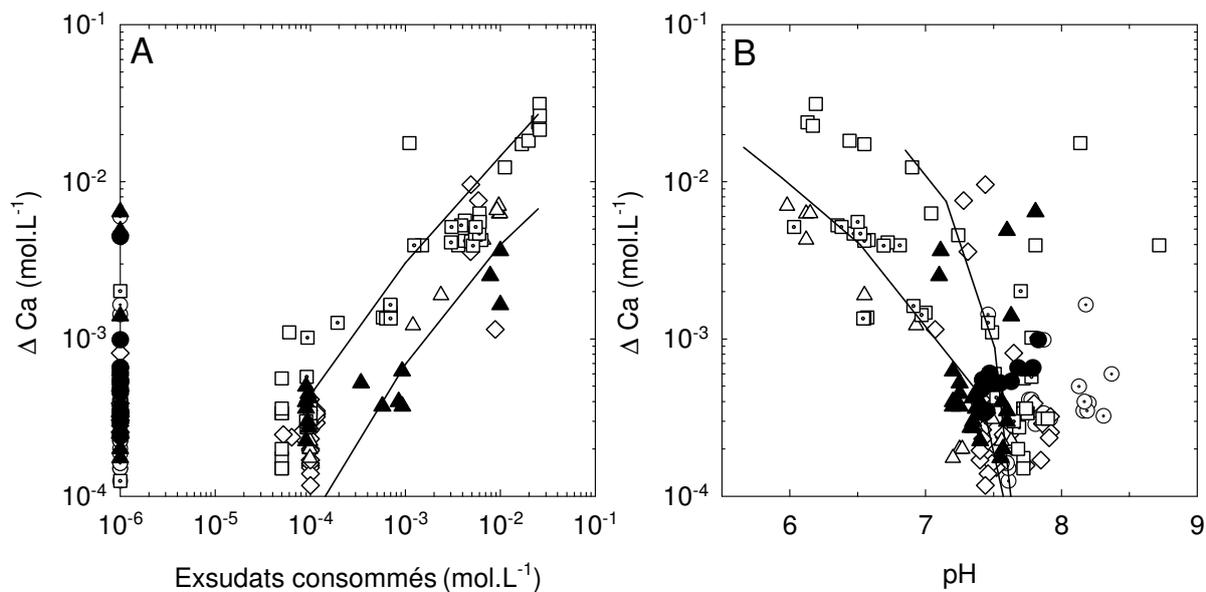


FIG. XIII.3 – Relations entre le  $\text{Ca}^{2+}$  dissous et la quantité d'exsudats consommés (A) ou le pH (B). Colonnes saturées :  $\odot$  — Sous saturée  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\triangle$  — Glucose,  $\diamond$  — Na-citrate,  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (1),  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (2). Colonnes insaturées :  $\bullet$  — REF,  $\blacktriangle$  — Glucose (1) et (2). Les courbes en trait plein correspondent aux conditions extrêmes modélisées au § 1.3.2. Les conditions sans exsudats sont représentées à la valeur de  $10^{-6}$  mol.L $^{-1}$  par commodité. Les points correspondant aux épisodes transitoires avec transport facilité sont omis.

transport facilité de  $\text{Ca}^{2+}$  ont été omis afin de pouvoir considérer le  $\text{Ca}^{2+}$  relargué comme étant issu de la dissolution de la calcite. Les plus grandes amplitudes de transport facilité de  $\text{Ca}^{2+}$  intervenant lors de la mise en eau (conditions REF), ces valeurs sont reportées uniquement sur la Fig. XIII.2.

L'analyse de la Fig. XIII.3-A montre que pour des concentrations en glucose et/ou en citrate dégradées  $\leq 10^{-4}$  M, les flux de dissolution de  $\text{Ca}^{2+}$  et leur variabilité sont du même ordre que dans les conditions de référence, c'est-à-dire compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  M. La dissolution de la calcite qui résulte de l'effet tampon du sol consécutif à la dégradation de l'apport de substrat n'est pas visible. Le pH est lui aussi tamponné autour de 7,6, le pH d'équilibre des colonnes (voir Fig. XIII.3-B). En revanche, pour des concentrations  $\geq 10^{-3}$  M, il y a une corrélation directe entre la quantité d'exsudats consommés et les quantités de  $\text{Ca}^{2+}$  dissoutes. Les colonnes insaturées **Glucose** (1) et (2) ( $\blacktriangle$ ) montrent bien un relargage en  $\text{Ca}^{2+}$  environ quatre fois inférieur à celui de leur équivalent saturée ( $\triangle$ )<sup>(2)</sup>. De plus, dans les colonnes saturées, les conditions apportant à la fois du glucose et du citrate ( $\square$ ,  $\square$ ) induisent une dissolution de la calcite plus importante que la condition n'apportant que du glucose ( $\triangle$ )<sup>(3)</sup>, mais identique à la condition apportant du citrate seul

2. Rappel : à concentration de glucose dégradée égale, la différence en quantité effectivement dégradée correspond au rapport des débits (voir § XI.2)

3. Graphiquement, à concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  dissous égales, la concentration en glucose consommé dans la condition **Glucose** est environ le double de celle des conditions avec les deux composés.

( $\diamond$ ). Ces résultats mettent en évidence l'action à la fois de la biodégradation du glucose et du citrate mais aussi l'effet complexant du citrate sur  $\text{Ca}^{2+}$  et sur la dissolution de la calcite du sol CAD. Une corrélation est aussi observée au niveau du pH à partir de concentrations  $\geq 10^{-3}$  M avec l'augmentation de la dissolution de la calcite proportionnelle à la baisse de pH (Fig. XIII.3-B). Cependant la relation entre les deux paramètres est moins directe et semble plus complexe. Elle reprend assez fidèlement la corrélation entre le pH et la quantité d'exsudats consommés (voir § XI.2 Fig. XI.9), ce qui est logique compte-tenu de la bonne corrélation entre la quantité d'exsudats consommés et le  $\text{Ca}^{2+}$  dissous. On y retrouve en particulier l'effet complexant du citrate de la condition **Na-citrate** ( $\diamond$ ), qui sans descendre en dessous de pH 7, permet de dissoudre autant de calcite que ne le fait la condition **Glucose** ( $\triangle$ ) à pH 6.

L'effet tampon du sol permet de limiter les variations physico-chimiques de la solution dues à la dégradation d'exsudats de concentrations  $\leq 10^{-4}$  M avec une dissolution de calcite et une variation de pH comprises dans le domaine de variation des conditions REF. Pour des concentrations supérieures, la dissolution de la calcite est globalement proportionnelle à la quantité d'exsudats consommés, et est accrue par l'effet complexant du citrate sur le  $\text{Ca}^{2+}$ , qui favorise la dissolution de la calcite en augmentant la solubilité du calcium. Enfin, il apparaît clairement que le pH, en tant que résultante globale, n'est pas un paramètre pertinent ou suffisant pour expliquer la dissolution de la calcite à l'intérieur des colonnes.

### 1.3.2 Modélisation géochimique simplifiée de la dissolution de la calcite

L'effet sur la chimie de la solution du sol CAD de l'apport à plusieurs concentrations de glucose et de Na-citrate et de leur dégradation a été estimé par une série de calculs géochimiques à l'aide du logiciel CHESS. L'ajout de glucose n'a d'effet sur le système que s'il est dégradé, contrairement au citrate qui sert à la fois de complexant et de source de carbone. Les calculs sont effectués à l'équilibre thermodynamique et à 25 °C avec la base IRSN-LRE\* précédemment décrite. Le système initial est constitué de calcite en excès en équilibre avec  $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-3}$  atm, la pression partielle de  $\text{CO}_2$  théorique équivalente estimée précédemment. La composition chimique de la solution est celle de la solution de référence, soit pH 7,66,  $[\text{Ca}^{2+}] = 1,1 \cdot 10^{-3}$  M et  $[\text{HCO}_3^-] = 2,2 \cdot 10^{-3}$  M. L'hypothèse majeure de cette modélisation simplifiée est de considérer que la dégradation du glucose, dans le système fermé constitué par les colonnes, se traduit par une production nette d'acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  (Banaszak *et al.*, 1998b ; VanBriesen *et al.*, 2000 ; Islam *et al.*, 2001), et donc à considérer que le  $\text{CO}_2(\text{g})$  produit se solubilise de manière instantanée et totale. Dans l'hypothèse majorante d'une respiration aérobie du glucose, 6 moles de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  sont produites par mole de glucose consommée. A titre de comparaison, une dégradation plus faible n'entraînant qu'une production d'1 mole de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  par mole de glucose consommée est également considérée. Les quatre concentrations d'exsudats carbonés apportées en colonnes sont modélisées ( $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  et  $2,5 \cdot 10^{-2}$  M) avec les deux hypothèses de dégradation (2 séries de 4 points). Les deux mêmes séries avec un ajout supplémentaire de  $\text{Na}_3\text{Cit}$  à la concentration en glucose  $C$  viennent compléter l'étude, soit un total de 4 séries de 4 points. Les résultats sont présentés sur la Fig. XIII.4.

Les résultats obtenus par modélisation sont en assez bon accord avec les résultats

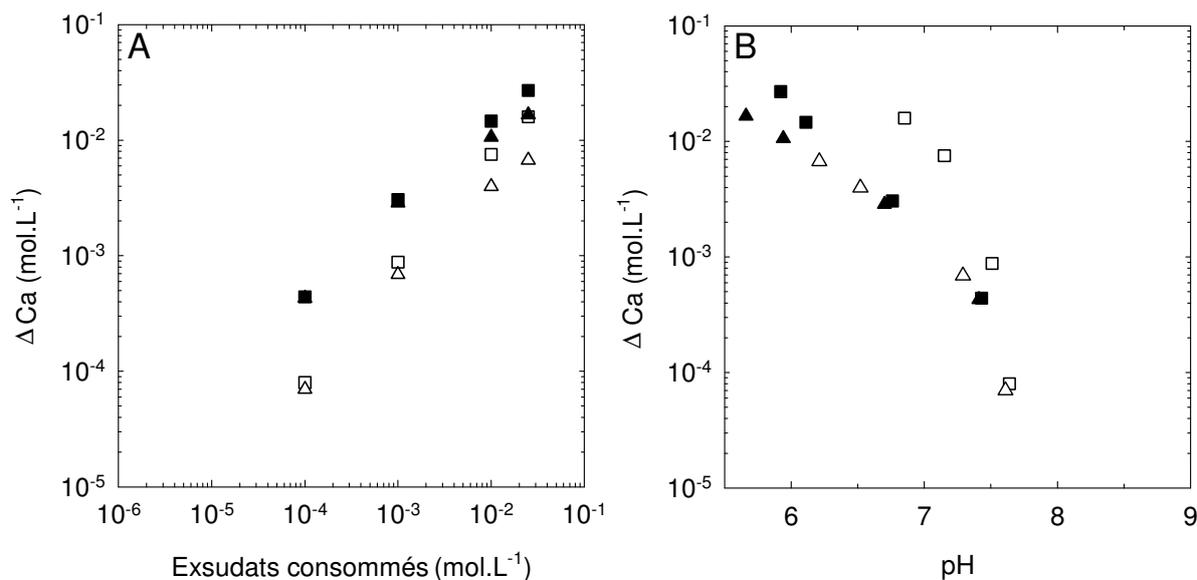


FIG. XIII.4 – Simulation de l'effet de la dégradation du glucose et de l'apport de citrate sur la dissolution de la calcite et le pH. La composition chimique de la solution initiale correspond à de l'eau en équilibre avec de la calcite sous une  $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-3}$  atm. L'évolution en système fermé de la composition de cette solution au contact de la calcite est étudiée lors d'ajouts de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  en présence ou en absence de citrate. L'ajout de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  ( $C$  et  $6C$ ) simule une biodégradation d'une concentration  $C$  glucose. L'apport de citrate est égal à la quantité de glucose dégradée  $C$ . Les conditions représentées sont :  $\triangle$  —  $\text{H}_2\text{CO}_3^* = C$ ,  $\blacktriangle$  —  $\text{H}_2\text{CO}_3^* = 6C$ ,  $\square$  —  $\text{H}_2\text{CO}_3^* = C + \text{Na}_3\text{Cit} = C$  et  $\blacksquare$  —  $\text{H}_2\text{CO}_3^* = 6C + \text{Na}_3\text{Cit} = C$ .

obtenus en colonnes présentés Fig. XIII.3. Les ordres de grandeur des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  dissous sont bien respectés, en particulier les différences entre les conditions sans ou avec citrate. Il apparaît clairement qu'une dégradation de glucose  $\leq 10^{-4}$  M n'induit dans ce système qu'une production de  $\text{Ca}^{2+}$  comprise entre  $< 10^{-4}$  à  $4 \cdot 10^{-4}$  M, même en présence de  $\text{Na}_3\text{Cit}$   $10^{-4}$  M ainsi qu'une variation de pH inférieure à 0,2 unités pH. Ceci explique qu'une telle dissolution ne soit pas décelable dans les colonnes expérimentales qui présentent des flux de sortie compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-3}$  M et des variations de pH de plus ou moins 0,3 unités (conditions REF). De manière plus générale, on vérifie d'une part que l'ajout d'une quantité plus importante de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  en système fermé accroît la dissolution de la calcite (et ce de manière non linéaire), et que d'autre part que la présence de citrate améliore la dissolution de la calcite par déplacement des équilibres calco-carboniques. Les différences de  $\text{Ca}^{2+}$  dissous entre l'hypothèse de dégradation haute et basse diminue légèrement quand les concentrations d'exsudats dégradées augmentent. A l'opposé la différence de  $\text{Ca}^{2+}$  dissous observée entre les traitements avec et sans citrate augmente quand les concentrations d'exsudats dégradées augmentent elles aussi (donc les conditions de citrate apportées).

En ce qui concerne les variations de pH, l'effet tampon du sol sur le pH est efficace jusqu'à des concentrations d'exsudats consommés  $\leq 10^{-3}$  M. Pour les concentrations supérieures, le pH diminue avec l'augmentation de biodégradation mais l'action combinée

du  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  et du citrate sur le pH et le  $\text{Ca}^{2+}$  dissous est complexe (Fig. XIII.4-B). Dans des conditions de dégradation identiques, la présence de citrate entraîne une dissolution plus importante de la calcite pour une diminution de pH moindre. La différence de pH entre les mêmes conditions sans et avec citrate est par ailleurs plus importante pour la condition de dégradation minimum (respectivement  $\triangle$  et  $\square$ , atteignant plus de 0,6 unités pH) que pour la condition de dégradation maximum (respectivement  $\blacktriangle$  et  $\blacksquare$ ). Le cas de la série avec dégradation minimum et citrate ( $\square$ ) qui se distingue des autres séries reproduit relativement bien la tendance observée dans la colonne saturée Na-Citrate (série  $\diamond$ , Fig. XIII.3-B).

### 1.3.3 Dissolution des oxydes de fer

L'effet de l'apport et de la dégradation du glucose et du citrate sur la dissolution des oxydes de fer est présentée Fig. XIII.5. Les points correspondants aux épisodes transitoires avec transport facilité de fer figurent également car ils ne sont pas présentés par ailleurs. Même s'ils ne correspondent probablement pas à de la dissolution d'oxydes de fer mais plutôt à du transport de particules, la présence de ces points ne perturbent pas la lecture des graphiques car ils interviennent uniquement dans les conditions REF. L'ensemble des autres points peut être considéré comme du fer issu de la dissolution des oxydes de fer.

Le relargage en fer couvre environ 5 ordres de grandeurs sur l'ensemble des colonnes. Le comportement général est identique à celui observé avec la calcite, avec un effet tampon du

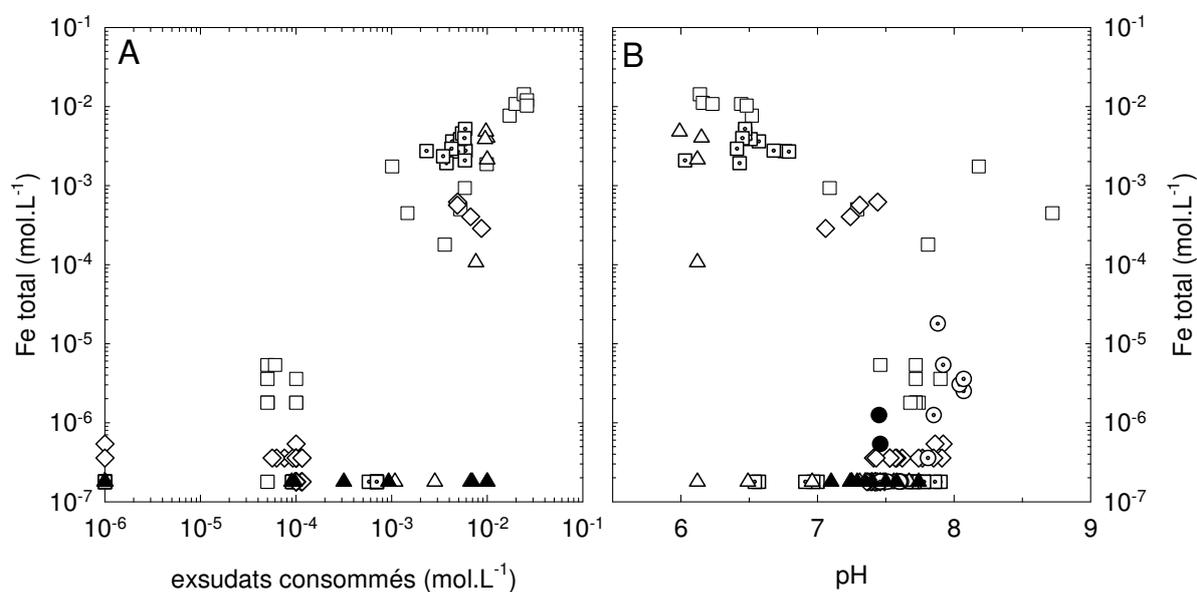


FIG. XIII.5 – Relations entre le Fer total et la quantité d'exsudats consommés (A) ou le pH (B). Colonnes saturées :  $\odot$  — Sous saturée  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\triangle$  — Glucose,  $\diamond$  — Na-citrate,  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (1),  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (2). Colonnes insaturées :  $\bullet$  — REF,  $\blacktriangle$  — Glucose (1) et (2). La limite de détection est de  $2 \cdot 10^{-7}$  M pour le fer total. Les conditions sans exsudats sont représentées à  $10^{-6}$  M par commodité.

sol marqué aux faibles apports d'exsudats et une dissolution des oxydes de fer qui n'augmente significativement qu'à partir de concentrations en exsudats dégradés  $\geq 10^{-3}$  M. Il y a cependant plusieurs différences notables qui concernent la présence ou l'absence de citrate, et l'influence du pH. Dans les conditions avec du glucose seul ( $\Delta$ ,  $\blacktriangle$ ), aucune remobilisation de fer n'est observée pour des pH  $> 6,2$ , même pour des concentrations de glucose dégradés de  $10^{-2}$  M en colonnes saturées. En revanche pour des concentrations identiques, quand le pH devient inférieur à 6,2 des flux de sortie de  $5 \cdot 10^{-3}$  M de fer sont atteints. Il semble donc y avoir une valeur de pH seuil au dessus de laquelle le fer ne sort pas de la colonne. Si une partie des oxydes de fer est dissoute, le fer reprécipite plus en aval de la colonne, probablement sous forme d'hydroxydes de fer amorphe  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  voire de sidérite  $\text{FeCO}_3$  si les conditions sont réductrices et les concentrations en fer  $\geq 10^{-4}$  M (Appelo *et al.*, 1996). A l'opposé, dans ces conditions avec uniquement du citrate ( $\diamond$ ), des concentrations en solution de fer supérieures ( $\sim 10^{-3}$  M) sont observées en sortie de colonne pour un pH  $\geq 7$ . Ce résultat met probablement en évidence deux effets directs du citrate sur le système fer, d'une part la capacité du citrate à dissoudre partiellement les oxydes de fer (principalement les amorphes) déjà mis en évidence par Jones *et al.* (1996a), et d'autre part la formation de complexes fer-citrate qui sont transportés hors de la colonne sans qu'il y ait de reprécipitation du fer plus en aval de la colonne. Concernant les conditions apportant simultanément glucose et citrate ( $\square$  et  $\boxplus$ ), elles entraînent un relargage en fer important (jusqu'à  $10^{-2}$  M) globalement proportionnel à la quantité d'exsudats dégradée, accompagné d'une diminution du pH. Pour des concentrations d'exsudats dégradés de  $10^{-4}$  M, l'ajout de glucose par rapport à la condition Citrate ( $\diamond$ ) semble favoriser le relargage en fer, supérieur d'un ordre de grandeur. Cette différence est bien supérieure au simple doublement de la quantité d'exsudats et ne s'accompagne par ailleurs d'aucune variation significative du pH. De la même manière, aux fortes concentrations d'exsudats dégradés, on observe toujours un ordre de grandeur de différence en Fe entre la condition Citrate et la condition Glucose + Citrate pour un simple doublement des quantités d'exsudats. Il semble que le glucose favorise la dissolution des oxydes de fer sans que cela soit nécessairement accompagné d'une diminution du pH. Le processus impliqué peut être l'utilisation en conditions anaérobies du fer des oxydes de fer comme accepteur d'électrons dans la réaction de biodégradation du glucose (Berthelin, 1998 ; Lemanceau *et al.*, 1998 ; Deneux-Mustin *et al.*, 2003). Le Fe(II) en solution forme ensuite des complexes en solution avec le citrate qui sont transportés hors de la colonne. Un parallèle peut être effectué entre les processus intervenant dans les colonnes Glucose + Citrate et la technique analytique de détermination du fer « libre » dans les sols Mehra-Jackson. Cette technique utilise en effet une combinaison de citrate (effet complexant) et de dithionite (réducteur) dans un tampon bicarbonate qui permet la dissolution des minéraux cristallisés de type goëthite ( $\text{FeOOH}$ ). Ces trois caractéristiques se retrouvent dans l'environnement des colonnes Glucose + Citrate, l'effet réducteur étant probablement obtenu par l'activité microbienne de manière indirecte par les conditions anoxiques, et/ou de manière directe par réduction spécifique.

## 1.4 Effets de la dissolution des phases porteuses de l'<sup>241</sup>Am sur sa remobilisation

Les paragraphes précédents ont illustré quelques modalités de la dissolution des phases porteuses de l'<sup>241</sup>Am (calcite et oxydes de Fer) intervenant dans les colonnes. L'importance de ces dissolutions par rapport à la problématique de la remobilisation de l'<sup>241</sup>Am est présentée ici en s'appuyant sur la figure XIII.6 qui met en parallèle la quantité d'<sup>241</sup>Am en solution et les quantités de calcium et de fer dissous.

Les résultats montrent de manière globale que la remobilisation de l'<sup>241</sup>Am, qui couvre plus de quatre ordres de grandeur, est proportionnelle à la dissolution des phases porteuses, que ce soit la calcite ou les oxydes de fer. Cependant dans le détail il apparaît que la dissolution n'est pas suffisante pour expliquer la remobilisation de l'<sup>241</sup>Am dans l'ensemble des conditions d'études. En particulier, la remobilisation de l'<sup>241</sup>Am dans les conditions REF et à faibles concentrations en exsudats ( $\leq 10^{-4}$  M) est certes faible, mais présente une variabilité importante de presque deux ordres de grandeur avec des concentrations allant de  $> 1$  à  $< 100$  Bq · L<sup>-1</sup>. Cette variabilité qui n'est pas uniquement à imputer au transport facilité intervenant lors de la mise en eau des colonnes, semble relativement dissociée de la dissolution des phases porteuses calcite et oxydes de fer. Mais surtout ce sont les conditions apportant du glucose uniquement, à des concentrations importantes, qui ne suivent pas du tout cette tendance. En effet bien que la dégradation du glucose entraîne une dissolution marquée à la fois de la calcite du sol mais aussi des oxydes de fer, ces dissolutions ne sont pas suivies par une remobilisation de l'<sup>241</sup>Am significativement supérieure. Les concentrations obtenues sont du même ordre que celles mesurées dans les

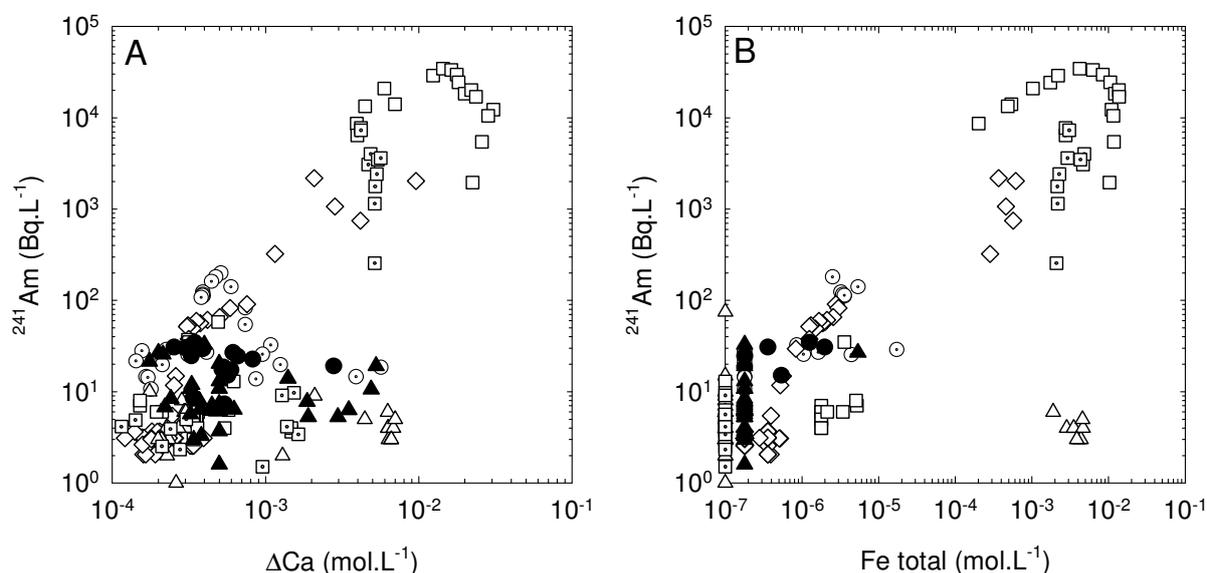


FIG. XIII.6 – Relations entre l'<sup>241</sup>Am et le Ca<sup>2+</sup> relargué (A) ou le Fe total (B) Colonnes saturées : ○ — Sous saturée Ca<sup>2+</sup>, △ — Glucose, ◇ — Na-citrate, □ — Glucose + Na-Citrate (1), ◻ — Glucose + Na-Citrate (2). Colonnes insaturées : ● — REF, ▲ — Glucose (1) et (2). Les conditions sans exsudats sont reportées à 10<sup>-6</sup> M par commodité.

conditions REF soit  $\lesssim 10 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$  contre des concentrations de  $10^3 - 10^4 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$  pour des conditions similaires avec citrate. Les deux principales hypothèses avancées pour expliquer ces différences sont les suivantes :

- les conditions à l'intérieur des colonnes ne sont pas favorables à la migration de l'Am, de par la forte affinité de l'Am pour la phase solide en général (voir § III.4). Si l'Am passe en solution après dissolution des phases solides qui le portent, il est susceptible de s'adsorber ou d'être co-précipiter à nouveau plus en aval. L'américium a en effet la capacité à co-précipiter à la surface de la calcite, phase solide majoritaire étant soumise à sa surface à des processus de dissolution/précipitation continus (Curti, 1997 ; Stipp, 1999 ; Curti, 1999 ; Stipp *et al.*, 2003).
- la présence d'un ligand comme le citrate en solution permet, en plus de favoriser la dissolution des phases porteuses, la formation de complexes Am-Citrate stables qui pourront être entraînés hors de la colonne.

Ce dernier point est développé dans la partie suivante.

## 2 Complexation Am-Citrate

La complexation de l'Am par le citrate a été identifiée comme le deuxième processus majeur intervenant dans les colonnes avec la dissolution des phases porteuses. Aucun moyen analytique simple à notre disposition ne permet de préciser la nature et l'ampleur de cette complexation. En particulier, la technique d'ultrafiltration, qui permettrait d'apporter des réponses sur la complexation de l'Am avec des composés humiques et fulviques, reste inopérante pour des complexes aussi petits que les complexes Am-citrate, de taille inférieure à 1000 Da, seuil de coupure le plus faible disponible par cette technique. Néanmoins il est possible d'estimer la part de cette complexation à l'aide de modélisation géochimique.

### 2.1 Spéciation de l'Am dans la solution de sol en présence de citrate

En reprenant les conditions simulées au § 1 il est possible d'estimer la répartition en solution des espèces contenant de l'américium. Cette information reste cependant qualitative sans la prise en compte des interactions entre l'Am et les phases solides du sol dont nous n'avons aucune description précise, même si les espèces solides d'Am sont prises en compte dans les calculs. Les résultats sont reportés dans le Tab. XIII.1.

Les résultats de spéciation de l'Am en solution montrent que dans les conditions de référence (I) les formes carbonatées de l'Am sont dominantes. La biodégradation exprimée en termes d'ajout de  $\text{H}_2\text{CO}_3^*$  a pour effet dans les conditions sans citrate (II et V) de déplacer les équilibres calco-carboniques et donc de modifier la répartition des espèces  $\text{AmCO}_3^+$ ,  $\text{Am}^{3+}$  et  $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ . Dans le cas V, une augmentation de quatre ordre de grandeur de la concentration en Am total ( $[\text{Am}]_{\text{T}} = 10^{-9} \text{ M}$ ) qui pourrait représenter une concentration en solution juste après une dissolution importante de la phase solide, ne modifie pas la spéciation. Cette concentration reste trop faible pour avoir une précipitation de carbonates d'américium. Les processus qui immobilisent l'Am à l'intérieur des colonnes

TAB. XIII.1 – Spéciation en solution de l'Am dans différents scénarios de dégradation de glucose et d'apport en citrate. Le système initial correspond à de la calcite (en excès) en équilibre avec une  $P_{\text{CO}_2} = 3,16 \cdot 10^{-3}$  atm. La dégradation du glucose est modélisée par un ajout de  $\text{CO}_2(\text{aq})$  en système fermé. Les concentrations totales en Am reprennent les concentrations mesurées.

Conditions	unités	I	II	III	IV	V	VI	VII
<i>Ajouts</i>								
+CO <sub>2</sub> (aq)	M	0	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$
+Na <sub>3</sub> Cit	M	0	0	$10^{-6}$	$10^{-4}$	0	$10^{-4}$	$10^{-2}$
[Am] <sub>T</sub>	M	$10^{-13}$	$10^{-13}$	$10^{-13}$	$10^{-13}$	$10^{-13}$	$10^{-9}$	$10^{-9}$
<i>Résultats</i>								
pH final	–	7,66	7,41	7,41	7,43	5,94	5,94	6,11
AmCO <sub>3</sub> <sup>+</sup>	%	85,4	88,4	72,5	3,8	90,5	4,8	0,0
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	%	12,8	10,0	8,3	0,5	2,2	0,1	0,0
AmOH <sup>2+</sup>	%	0,8	0,6	0,5	0,0	0,1	0,0	0,0
Am <sup>3+</sup>	%	0,5	0,7	0,6	0,0	7,1	0,4	0,0
Am(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	%	0,4	0,2	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
AmCit(aq)	%			17,9	94,5		94,2	42,9
Am(Cit) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	%			0,0	1,2		0,5	53,3
AmH(Cit) <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	%			0,0	0,0		0,1	3,7

en absence de complexant ne correspondent donc probablement pas à de la précipitation de carbonates d'Am ( $\text{Am}(\text{CO}_3)(\text{OH})(\text{c})$ ,  $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3(\text{c})$ ), mais plutôt à de l'adsorption et/ou à de la coprécipitation à la surface de la calcite. Dans l'ensemble des conditions avec du citrate à une concentration  $\geq 10^{-4}$  M (IV, VI, VII) les complexes Am-citrate représentent plus de 95 % de l'américium en solution. Seule la condition III où la concentration en citrate n'est que de  $10^{-6}$  M (qui peut correspondre 99 % de dégradation de  $10^{-4}$  M) ne présente que 18 % de l'Am complexé avec le citrate. Dans ce cas, la majorité du citrate est en effet complexé avec le  $\text{Ca}^{2+}$ , cation ultra-majoritaire dans la solution. En résumé, en présence de citrate, quelle que soit la concentration en américium en solution rencontrée dans notre système, la quasi totalité de l'Am est complexée avec le citrate. Les différentes formes de complexes Am-citrate sont représentées Fig. XIII.7.

## 2.2 Conséquences sur le transport

L'importance de la complexation de l'américium par le citrate sur le transport de l'Am dépend principalement de deux paramètres : (1) la capacité d'adsorption sur les phases solides du sol des complexes formés, et (2) leur biodégradabilité. Les complexes Am-citrate potentiellement formés dans les colonnes sont représentés Fig. XIII.7. Aucune donnée n'ayant été trouvée dans la littérature, les représentations proposées repose sur la stœchiométrie des complexes formés reportés dans les bases thermodynamiques (IUPAC, 2001), et des analogies avec des complexes entre le citrate et d'autres métaux, notamment

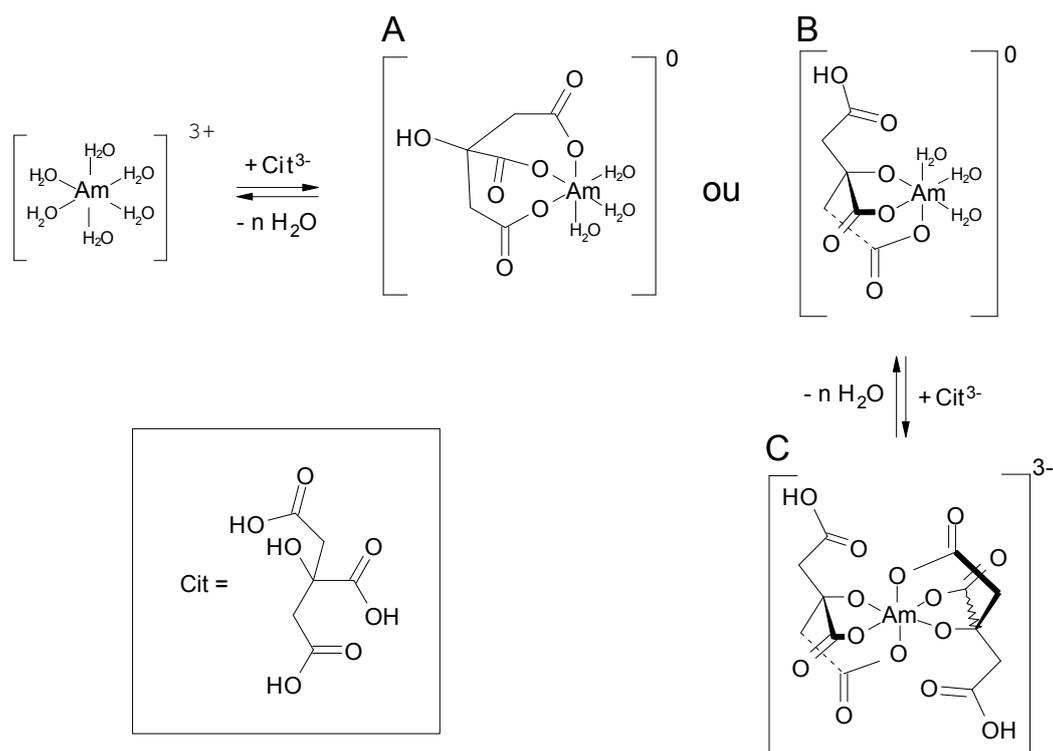


FIG. XIII.7 – Types de complexes possibles entre le citrate et l' $\text{Am}^{3+}$  : (A) et (B) Complexes tridentates ( $\text{AmCit}_{(\text{aq})}$ ), (C) Complexe binucléaire ( $\text{AmCit}_2^{3-}$ ,  $\text{AmHCit}_2^{2-}$ ). D'après Francis *et al.* (1992) ; Francis (1998) et par analogie avec les complexes Citrate -  $\text{Al}^{3+}$  décrits dans Haberhauer *et al.* (2002).

trivalents, comme l' $\text{Al}^{3+}$  (Francis *et al.*, 1992 ; Francis, 1998 ; Haberhauer *et al.*, 2002). Les complexes tridentates (Fig. XIII.7 A et B) ont une charge nulle, et le complexe binucléaire (C) est chargé négativement. Leur adsorption à l'intérieur des colonnes sera donc faible, les phases solides du sol étant chargées dans leur majorité négativement à pH neutre (Sposito, 1989 ; Davis *et al.*, 1990 ; Van Cappellen *et al.*, 1993). Les complexes faisant intervenir le groupement  $-\text{OH}$  du citrate (B et C) ne seront probablement pas dégradés dans les colonnes (voir p.39 § III.1.3), contrairement au complexe tridentate A, s'il existe. Les complexes Am-citrate formés à l'intérieur des colonnes, de par leur charge neutre ou négative et leur probable faible biodégradabilité, sont donc probablement transportés intact hors de la colonne, entraînant dans le même temps la majeure partie de l'américium présent en solution.

### 3 Synthèse – des processus complexes et dynamiques

Les paragraphes précédents se sont attachés à identifier et analyser des processus spécifiques intervenant dans les colonnes de sol. Les profils de sols constituent la résultante globale de tous ces processus et leur étude est intéressante à ce titre. Enfin il est important

de replacer l'ensemble des processus dans leur contexte dynamique pour en saisir toute la complexité et l'inter-connectivité.

### 3.1 Profils d' $^{241}\text{Am}$ , Ca, Fe et Al dans les colonnes

Après avoir analysé en solution et identifié les processus de dissolution et de complexation comme les processus majeurs gouvernant la remobilisation d'Am, il est intéressant de les confronter aux profils des colonnes obtenus pour l' $^{241}\text{Am}$ , le calcium total, le fer total et l'aluminium total. Avant d'analyser la forme de ces profils représentés sous forme normalisée Fig. XIII.8a et XIII.8b, il convient de vérifier la compatibilité entre les bilans de masse obtenus à partir des éluats de colonnes et ceux obtenus à partir des profils. Les résultats de cette comparaison sont donnés dans le Tab. XIII.2.

Une première remarque concerne les bilans de masse d'éléments désorbés obtenus à partir des profils. Certains affichent des valeurs négatives, qui devraient correspondre à des accumulations dans les colonnes. Si ce phénomène peut avoir une signification physique dans le cas du calcium (du calcium étant apporté dans les solutions de percolation), il n'a aucun sens pour les trois autres éléments, à savoir l' $^{241}\text{Am}$ , le fer ou l'aluminium qui ne peuvent qu'être désorbés. Ces valeurs sont le résultat d'un cumul d'erreur sur les points expérimentaux des profils et sur les valeurs de référence qui peut atteindre plus de 5 %. Quoi qu'il en soit, une relativement bonne adéquation existe entre les bilans de masse obtenus par les deux méthodes. Il est donc possible de comparer les résultats obtenus à partir des éluats de colonnes et les informations que donnent les profils, en particulier en termes de zones de dissolution-reprécipitation ou de prise en charge de l' $^{241}\text{Am}$ . Il convient de souligner que compte-tenu du pas d'échantillonnage des profils de 1 cm, tous les processus intervenant à une échelle sub-centimétrique ne sont pas visibles.

L'analyse générale de la forme des profils montrent que pour le calcium, aucune tendance significative n'est observable dans les colonnes à l'exception de la colonne **Glucose + Na-Citrate (1)** qui entraîne la dissolution de plus de 9 % de la calcite (profil D-2). La forte concentration de calcium amortit toutes les variations potentielles qui pourraient résulter de processus de dissolution/repécipitation à petite échelle et/ou de faibles amplitudes et ne permet d'observer que les grandes tendances. Les profils d'aluminium sont eux aussi peu significatifs. En revanche pour le fer, les tendances sont plus claires et en bonne

TAB. XIII.2 – Bilans de masse en  $^{241}\text{Am}$ , calcium total ( $\text{Ca}_T$ ), fer total ( $\text{Fe}_T$ ) et libre ( $\text{Fe}_L$ ) et aluminium total ( $\text{Al}_T$ ) relargués dans les colonnes, calculés à partir des données des éluats de colonnes et des profils, et exprimés en % d'éléments désorbés.

Profils	Colonnes	d'après éluats (%)			d'après profils (%)			
		$^{241}\text{Am}$	$\text{Ca}_T$	$\text{Fe}_T$ ( $\text{Fe}_L$ )	$^{241}\text{Am}$	$\text{Ca}_T$	$\text{Fe}_T$ ( $\text{Fe}_L$ )	$\text{Al}_T$
A	Sous saturée $\text{Ca}^{2+}$	0,91	1,8	0,03 (0,07)	0,89	-1,6	-3,0 (-6,5)	-4,1
B	Glucose	0,10	3,8	11,1 (24,1)	-0,22	4,3	14,0 (30,4)	0,12
C	Na-Citrate	0,90	1,2	0,41 (0,89)	-0,28	0,35	-2,0 (-4,3)	0,25
D	Glucose + Na-Citrate (1)	54,4	9,5	21,6 (47,0)	54	9,0	29,7 (64,5)	5,22
E	Glucose + Na-Citrate (2)	15,5	4,0	18,0 (39,2)	13,5	-2,3	10,0 (21,7)	-1,3

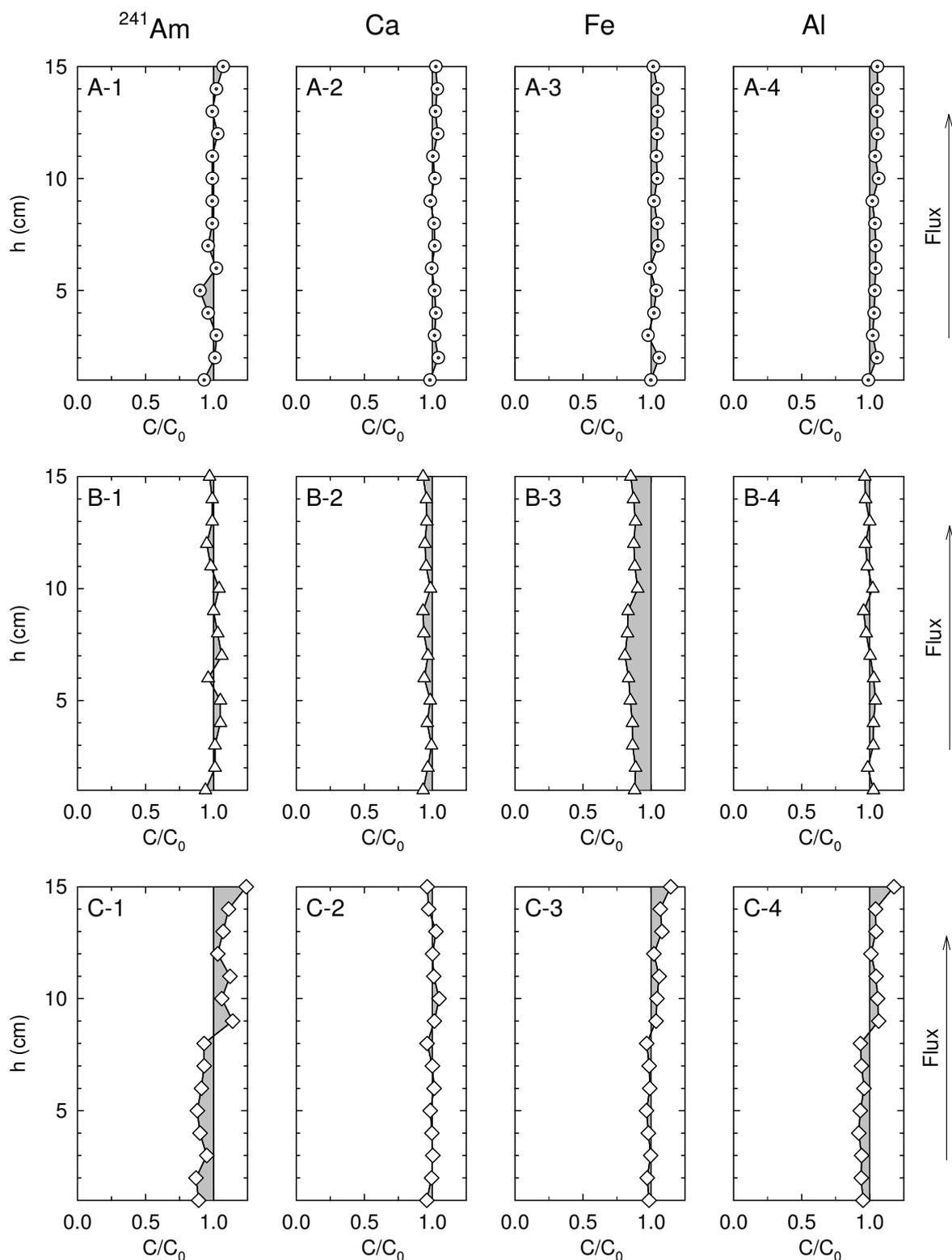


FIG. XIII.8a – Profils comparés d' $^{241}\text{Am}$  (1), de calcium total (2), de fer total (3) et d'aluminium total (4) dans les colonnes saturées suivantes : (A)  $\odot$  — Sous saturée  $\text{Ca}^{2+}$ , (B)  $\triangle$  — Glucose et (C)  $\diamond$  — Na-citrate. Les erreurs sont de l'ordre de la taille des symboles.

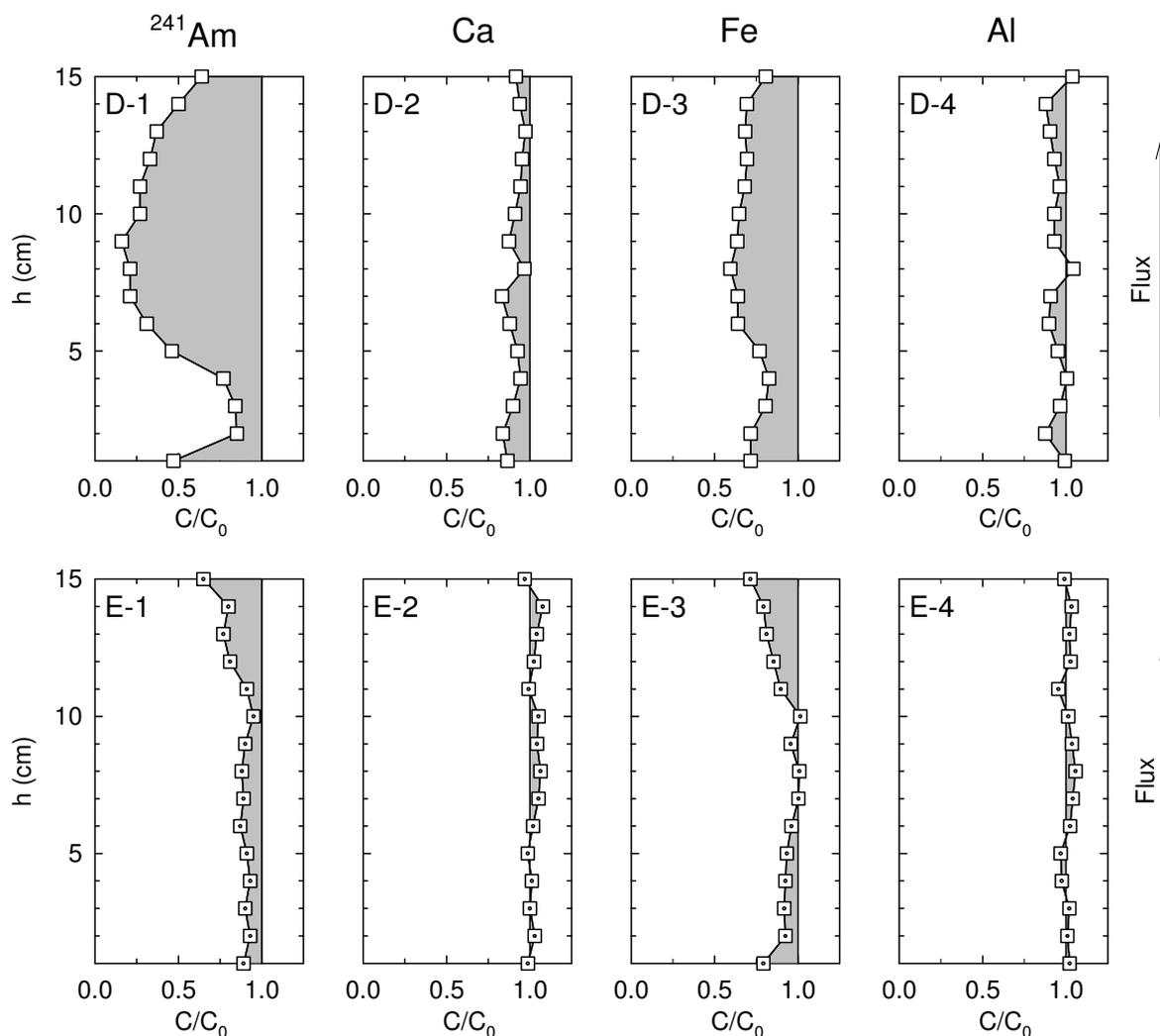


FIG. XIII.8b – Profils comparés d' $^{241}\text{Am}$  (1), de calcium total (2), de fer total (3) et d'aluminium total (4) dans les colonnes saturées suivantes :  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (1),  $\circ$  — Glucose + Na-Citrate (2). Les erreurs sont de l'ordre de la taille des symboles.

adéquation avec ce qui est observé pour l'américium.

Dans le détail, la colonne **Sous saturée**  $\text{Ca}^{2+}$ , typique d'une colonne où de très faibles quantités d'Am ( $< 0,2\%$ ) ont été remobilisées, montre des profils plats pour l'ensemble des éléments. Il n'y a pas de déplacements majeurs d'éléments le long du profil. Dans la colonne **Glucose**, aucune tendance particulière n'est observée sur l'Am malgré une dissolution de la calcite mais surtout des oxydes de fer bien visible.

Dans la colonne **Na-Citrate** le motif symétrique observé sur l' $^{241}\text{Am}$  d'une désorption en amont de colonne et d'un dépôt en aval se retrouve sur l'ensemble des autres éléments, principalement le fer mais surtout l'aluminium. Dans la colonne **Glucose + Na-Citrate** (1) aucune similitude n'apparaît entre les zones où l'américium a été lessivé et les zones de dissolution de calcite. Aucune similitude non plus n'est observée avec l'aluminium. En

revanche la forme du profil de fer se calque assez fidèlement à celle du profil d' $^{241}\text{Am}$ , mais d'une façon plus amortie. Les mêmes observations sont effectuées sur la colonne **Glucose + Na-Citrate** (2) mais dans des proportions moindres.

En résumé, les profils de calcium ne donnent aucune information sur les processus de dissolution/précipitation intervenant sur la calcite dans les colonnes à cause de la faible sensibilité qui découle de la dominante calcique du sol. De ce fait aucune information sur une coprécipitation éventuelle de l' $^{241}\text{Am}$  avec la calcite ne peut être obtenue par ce biais. Aucune réelle information n'est obtenue à partir des profils d'aluminium, ce qui peut s'expliquer par le fait que les phases solides contenant de l'aluminium (feldspaths, micas, argiles) sont présentes en faibles quantités dans le sol et sont moins facilement altérables que la calcite ou des oxydes de fer amorphes. Enfin ce sont les profils de fer qui montrent la meilleure corrélation avec ceux de l'Am, notamment grâce à une meilleure sensibilité. Ces observations confirment la probable association entre l'américium et les oxydes de fer et soulignent la possible similitude des mécanismes pédogénétiques que peuvent subir l'Am et le Fer dans les sols. Malheureusement, aucune étude ne reporte les profils in situ du Fer et de l'Am dans les horizons superficiels de sols contaminés, qui pourraient appuyer cette hypothèse. De telles similitudes pourraient en effet fournir des guides importants et contraintes fortes dans des études d'évaluation des risques à partir de données recueillies sur le terrain. Il convient cependant de rester prudent car ces deux éléments présentent des caractéristiques chimiques différentes (en particulier leurs propriétés d'oxydoréduction) et des différences de comportement significatives peuvent résulter, comme en attestent certains profils.

En conclusion, une diversité de formes de profils est observée, déjà évoquée dans le chapitre XII, qui s'accommode mal avec des interprétations simples ou intuitives, en particulier sur l'effet complexant que peut avoir le citrate, sur les phénomènes de dissolution-remobilisation/(co)précipitation ou sur les similitudes Am/Fe. L'importance de l'aspect dynamique, à la fois dans le transport des espèces mais aussi dans les cinétiques de réactions ressort de manière évidente.

## 3.2 Une composante dynamique complexe

### 3.2.1 Exemple de la colonne Glucose + Na-Citrate (1)

Il est difficile de mettre en évidence la dynamique de modification des profils des différents éléments à l'intérieur des colonnes en cours d'expérience. Le suivi dynamique des éluats est sur ce point riche en enseignements. L'exemple de la colonne **Glucose + Na-Citrate** (1), dont la dynamique de dégradation des exsudats ainsi que les corrélations entre l'ensemble des paramètres ont déjà été présentées, est repris pour illustrer ce point. Il est présenté Fig. XIII.9, où seule la condition apportant des concentrations élevées en glucose et citrate est détaillée.

L'apport du glucose et du citrate a un effet immédiat sur le pH qui se traduit tout d'abord par une augmentation de plus d'une unité. Les exsudats ne sont que très faiblement dégradés et la dissolution de la calcite est probablement majoritairement liée au déplacement des équilibres calco-carboniques par les concentrations importantes de citrate.

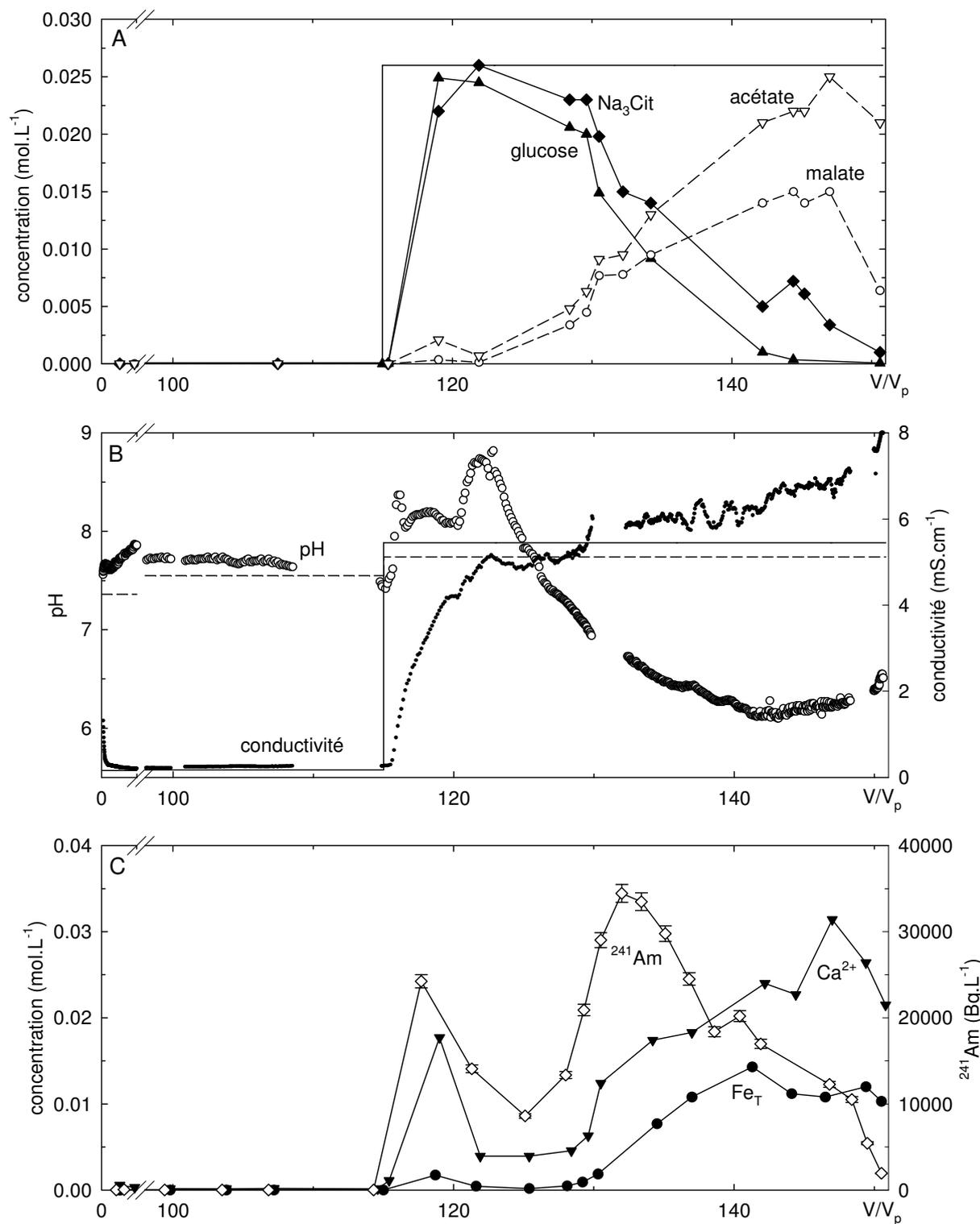


FIG. XIII.9 – Evolution temporelle comparée entre les paramètres physico-chimiques (glucose,  $Na_3Cit$ , acétate, malate,  $Ca^{2+}$ , Fer total, pH et conductivité) et le relargage en  $^{241}Am$  dans la colonne Glucose + Na-Citrate (1).

Une dissolution de calcite (libération de  $\text{Ca}^{2+}$ ) s'opère, en système fermé et sans apport important d'acidité par du  $\text{CO}_2(\text{aq})$  ou éventuellement des  $\text{H}^+$  due à la dégradation : le pH augmente. Un relargage prononcé d' $^{241}\text{Am}$  s'effectue en parallèle, qui correspond probablement à de l'Am initialement associé à la calcite qui s'est dissoute. Durant cet épisode, un autre épisode transitoire intervient, plus court (quelques volumes de pores), qui se traduit par des pics simultanés de pH, d' $^{241}\text{Am}$ , de  $\text{Ca}^{2+}$  et de fer. Peut-être s'agit-il de la dissolution de phases solides encore plus réactives. Par la suite, la diminution du pH proportionnelle à la dégradation des exsudats s'accompagne d'une dissolution de la calcite et des oxydes de fer jusqu'à la fin de l'expérience. La remobilisation de l' $^{241}\text{Am}$  suit initialement la même dynamique avec une augmentation de la concentration en solution, suivie d'une baisse. L'explication probable est un épuisement de la quantité d' $^{241}\text{Am}$  des horizons où la calcite et les oxydes de fer continuent à être dissous, confortant l'hypothèse d'une contamination surfacique par l' $^{241}\text{Am}$ .

La remobilisation d' $^{241}\text{Am}$  est ainsi corrélée à la dégradation de calcite et d'oxydes de fer mais dépend probablement également du type de couche dissoute dans ces phases (couches de surface, etc.). Le type d'interactions de surface entre l'américium et les phases solides et les cinétiques de ces interactions deviennent des facteurs essentiels à prendre en compte, auxquels s'ajoutent la localisation des dissolutions mais aussi l'historique du sol. La composante dynamique du transport, qui impose un renouvellement des espèces en solution et modifie les équilibres, amenant à la notion de transport réactif, prend dans ce type d'études tout son sens.

### 3.2.2 Modification du milieu poreux

Une autre approche de cette complexité concerne la rétroaction de la chimie sur les écoulements. En effet, la dissolution ou la réprécipitation des solides peut amener à la formation de zones respectivement plus ou moins perméables et à la modification des directions de l'écoulement. Le transport de fines ou de colloïdes peut également avoir un effet du même ordre, qui se caractérise le plus souvent par du colmatage. Si ce type de processus n'a pas été spécifiquement étudié dans ce travail, il a néanmoins été mis en évidence dans les conditions de fort apport d'exsudats, à travers la dégradation effective de l'hydrodynamique des colonnes avérée par les traçages et le colmatage des colonnes qui s'est traduit par une augmentation de pression de plusieurs bars à l'intérieur des colonnes. Ces observations ne constituent donc pas un biais du dispositif expérimental des colonnes. C'est un phénomène important qui intervient de manière effective mais qui ne peut être étudié longtemps dans les expériences menées. Ce type d'interactions biophysiques est d'ailleurs observé de manière généralisée dans le milieu naturel, notamment à l'interface sol-racine (Young, 1998). La rétroaction de la chimie sur les écoulements a probablement des répercussions importantes sur la migration d'un polluant comme l'américium dans la rhizosphère réelle d'un sol calcaire. C'est donc un processus majeur, au même titre que la dissolution des phases porteuses ou la complexation de l'américium, mais dont l'effet et l'ampleur n'ont pu être évalué dans les expériences réalisées, mal adaptées à son étude.

### 3.3 Un paramétrage simple forcément insuffisant ?

La complexité observée dans notre système sur la remobilisation de l' $^{241}\text{Am}$  provient plus d'interdépendances multiples et croisées que d'une complexité propre des différents processus mis en jeu (dissolution/précipitation, complexation, biodégradation). La compréhension des processus indépendamment les uns des autres se révèle donc insuffisante. Dès lors, l'idée séduisante d'un paramétrage d'outils opérationnels comme les modèles basés sur le  $K_d$  montre ses limites. Généralement une paramétrisation du  $K_d$  en fonction du type de sol (sableux, argileux, limoneux, organique, etc.) est utilisée permettant de tenir compte de la texture ainsi que de la nature et de la proportion relative des phases réactives comme les argiles ou encore la matière organique (Sheppard *et al.*, 1990 ; IAEA, 1994 ; EPA, 1999 ; Jacquier *et al.*, 2001). Pour un même sol ou pour une même phase, c'est généralement le paramètre pH, facilement accessible, qui est choisi comme paramètre d'ajustement (Moulin *et al.*, 1992 ; Deneux-Mustin *et al.*, 2003). C'est effectivement un paramètre clé, qui contrôle non seulement la dissolution de nombreux solides mais qui détermine les charges de surface des phases solides (point de charge nulle, point isoélectrique) et donc contrôle en grande partie les phénomènes d'adsorption (Davis *et al.*, 1990 ; Zhang *et al.*, 2002). Néanmoins, le pH est plus souvent un paramètre résultant d'une multitude de processus imbriqués qu'un paramètre imposé en tant que tel, en particulier dans la rhizosphère. De fait la seule valeur de pH peut se révéler insuffisante pour expliquer la mobilité d'un élément comme l'américium dans un tel milieu. Cette insuffisance est clairement mise en évidence avec les données de ce travail, à travers la Fig. XIII.10 qui représente l' $^{241}\text{Am}$  en fonction du pH dans l'ensemble de nos conditions d'études. Il convient donc de rester prudent lors de l'extrapolation de résultats ou lors de prédictions, et de garder à l'esprit les autres processus potentiellement majeurs : par exemple l'effet tampon du sol, la complexation avec des complexants forts comme le citrate et surtout les aspects dynamiques du transport et des cinétiques de réactions.

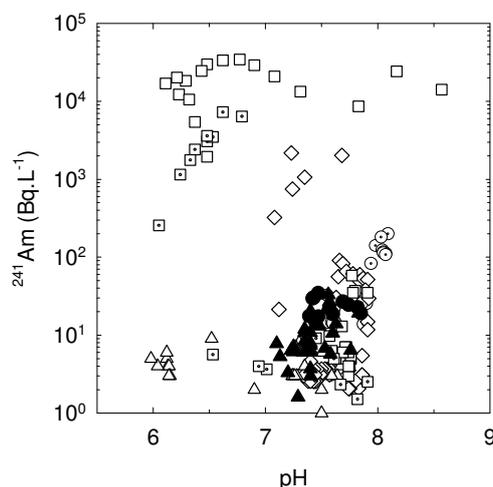


FIG. XIII.10 – Relations entre l' $^{241}\text{Am}$  et le pH. Colonnes saturées :  $\odot$  — Sous saturée  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\triangle$  — Glucose,  $\diamond$  — Na-citrate,  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (1),  $\square$  — Glucose + Na-Citrate (2). Colonnes insaturées :  $\bullet$  — REF,  $\blacktriangle$  — Glucose (1) et (2).





# Conclusion générale



# Conclusions et perspectives

## Conclusions

Le travail de thèse a porté sur la mise en place et l'application d'une méthodologie expérimentale visant à quantifier l'effet de conditions rhizosphériques simplifiées sur le lessivage de l' $^{241}\text{Am}$  à partir d'un sol agricole calcaire artificiellement contaminé.

La méthodologie développée et mise en œuvre dans ce travail de thèse a été conçue de manière générique pour s'appliquer à un grand nombre de sols et de radionucléides (et *a fortiori* de métaux lourds). Elle se situe au carrefour de plusieurs disciplines comme la géochimie, la microbiologie, la pédologie, la radioécologie ou encore l'hydrologie, le génie chimique et la modélisation mathématique, disciplines auxquelles elle a emprunté concepts et applications. Le travail réalisé au laboratoire a été soumis à des contraintes fortes de radioprotection qui ont imposé de nombreux choix expérimentaux. Néanmoins, y a été privilégié l'emploi de techniques expérimentales les plus représentatives du terrain, tout en permettant la simplification du système, le contrôle des conditions physico-chimiques et dans la mesure du possible le découplage des phénomènes. Les dispositifs expérimentaux mis en place ont utilisé des réacteurs fermés et des colonnes saturées et insaturées, contenant un sol tamisé à 2 mm et artificiellement pré-contaminé en  $^{241}\text{Am}$ . Des conditions rhizosphériques simplifiées ont été simulées grâce à du glucose et du citrate, utilisés à différentes concentrations. Enfin, en soutien aux expérimentations, une base de données thermodynamiques a été établie pour notre système à partir de travaux spécifiques développés dans le laboratoire, afin d'être utilisée dans les modélisations géochimiques. Ce travail a consisté à corriger les données sur l'américium de la base existante au vu des derniers développements dans le domaine, et à y ajouter, après tri, les données de la littérature concernant les complexes américium-citrate, en conservant cohérence et traçabilité de la base.

L'ensemble des expérimentations et des modélisations géochimiques a ainsi permis l'acquisition de nombreuses données concernant :

- le fonctionnement hydrodynamique des colonnes saturées et insaturées,
- l'activité microbienne globale du sol en fonction des différents apports d'exsudats et sa traduction en termes de modification de la physico-chimie de la solution du sol,
- la quantification de la remobilisation de l' $^{241}\text{Am}$  en fonction des différentes conditions rhizosphériques simplifiées,
- l'identification des processus majeurs gouvernant cette remobilisation ainsi que leur inter-connectivité.

La caractérisation du fonctionnement hydrodynamique du sol dans les colonnes saturées et insaturées a été réalisée par l'analyse des moments temporels des courbes d'éluion du tritium, utilisé comme traceur de l'écoulement, et par calage de ces courbes à des courbes théoriques obtenues par résolution de modèles analytiques (CDE et MIM). Les traçages et leur analyse ont ainsi montré que la reproductibilité inter-colonnes du fonctionnement hydro-dispersif était bonne pour les colonnes saturées, mais plus mauvaise pour les colonnes insaturées en raison de la difficulté à conserver un régime permanent et stable. Il a été montré que la totalité de l'eau participait à l'écoulement dans les colonnes saturées comme dans les colonnes insaturées, et que le transport des solutés se faisait selon un processus de convection-dispersion. Les colonnes insaturées se distinguent cependant par une dispersion importante. Enfin, les traçages ont mis en évidence la dégradation du milieu poreux suite à la percolation des solutions d'exsudats concentrées, qui se traduit par des court-circuits et une augmentation importante de la dispersion.

Concernant le fonctionnement microbiologique du sol, il a été montré qu'un même lot de sol séché à l'air, conservé à température ambiante et préalablement conditionné, permettait d'obtenir des activités microbiennes reproductibles même à plusieurs mois d'intervalle. De plus, aucun effet toxique de l' $^{241}\text{Am}$  n'a été relevé sur l'activité microbienne du sol. L'apport de substrats carbonés, en stimulant l'activité microbienne globale du sol, modifie les conditions physico-chimiques régnant dans les systèmes. Les suivis cinétiques ont montré que les microorganismes pouvaient atteindre en moins de 6 heures des taux stationnaires de dégradation pour le glucose et le citrate de  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ sol} \cdot \text{h}^{-1}$ . Des taux de dégradation supérieurs ont été atteints pour des apports plus conséquents en substrats (jusqu'à  $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ sol} \cdot \text{h}^{-1}$ ) moyennant un délai d'adaptation s'échelonnant de 3 à 15 jours. Ce délai s'est traduit en colonnes par le passage sans dégradation de solutions de glucose et de citrate à plus de  $10^{-2} \text{ M}$ .

Les dégradations intenses engendrent une modification de la chimie du milieu, comme une acidification générale, un passage probable à des conditions d'oxydo-réduction anoxiques et la formation de composés organiques secondaires comme le malate et l'acétate. Une importante hétérogénéité aussi bien qualitative (cinétiques) que quantitative a été observée dans ces processus, dont l'explication est probablement les différences de conditionnement des microorganismes du sol ou simplement la variabilité naturelle intrinsèque du sol. Ces résultats laissent entrevoir la diversité des chaînes de dégradations et la complexité des interactions entre l'ensemble des compartiments biotiques et abiotiques du système. Toutefois, aucune corrélation entre l'augmentation des taux de dégradation et une augmentation de biomasse (aérobie) n'a pu être mise en évidence, la biomasse montrant une variabilité de plusieurs ordres de grandeur dans les éluats de colonnes, sans réelle tendance. Notamment, il s'est avéré difficile de distinguer dans l'augmentation apparente de biomasse consécutive aux apports les plus importants en glucose et citrate, la part provenant d'une augmentation effective de la biomasse à l'intérieur des colonnes de la part de la biomasse initialement fixée sur la phase solide et lessivée par le flux convectif lors de la dégradation de la calcite. Aucune information exploitable sur l'évolution des populations bactériennes n'a donc été obtenue dans les conditions de cette étude à partir de l'étude microbiologique.

Au final, il n'a pas été possible d'établir avec précision quelles chaînes de biodégrada-

tion étaient réellement utilisées, à quelle production de biomasse elles étaient associées, et quelles étaient les conséquences en termes de stœchiométrie d'utilisation et de production des différentes espèces chimiques ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}^+$ , etc.). Ceci aurait nécessité des données analytiques plus ciblées obtenues à des échelles plus fines, ce qui ne correspondait pas à l'objectif premier de l'étude. Il n'en demeure pas moins que les résultats obtenus illustrent un « effet rhizosphérique » clair et la superposition d'un ensemble de processus complexes qui conditionnent la remobilisation de l'américium.

La quantification de la remobilisation de l' $^{241}\text{Am}$  dans l'ensemble des conditions a montré une gamme de variations couvrant quatre ordres de grandeurs. La percolation d'une solution en équilibre avec le sol a entraîné le lessivage de quantités très faibles d' $^{241}\text{Am}$ , qui correspondent à un coefficient de partage solide/liquide  $K_d$  de l'ordre de  $10^4$  à  $10^5 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ , conformément au comportement connu de l'élément. Des niveaux équivalents d' $^{241}\text{Am}$  ont été obtenus lors de la percolation de solutions contenant des concentrations de glucose et/ou de citrate à des concentrations de  $10^{-4} \text{ M}$ . Enfin, une faible remobilisation a également été observée lors de la percolation d'une solution de glucose à une concentration élevée de  $10^{-2} \text{ M}$  malgré une dissolution importante de la matrice solide (calcite et oxydes de fer). C'est en présence de citrate à des concentrations d'entrée  $\geq 10^2 \text{ M}$  que la remobilisation d' $^{241}\text{Am}$  a augmenté de manière significative. De 300 fois supérieure aux conditions de référence lorsque le citrate est seul, la remobilisation de l'Am a atteint des niveaux 1200 à 1500 fois supérieurs lorsque du glucose a été ajouté au citrate. Enfin la présence de transport facilité d'américium, probablement d'origine colloïdale, a été identifié de manière quasi-systématique lors de la mise en place des colonnes. Ce phénomène transitoire peut représenter jusqu'à plus de 90 % de la quantité totale d' $^{241}\text{Am}$  désorbée dans les conditions de faible remobilisation.

Afin d'identifier et d'essayer de quantifier les processus biogéochimiques majeurs gouvernant la remobilisation de l'américium, une analyse détaillée de la dynamique des processus et des corrélations entre les différents paramètres a été réalisée, associée à des calculs géochimiques simples à l'équilibre. L'évolution chimique des colonnes est apparue ainsi logiquement régie par les équilibres calco-carboniques, plus ou moins contraints par l'acidité induite par la biodégradation des exsudats et par la présence de citrate. Dans ce système il est ressorti que la remobilisation de l'américium était étroitement liée à la dissolution des phases solides sur lesquelles il était fixé, à savoir probablement majoritairement la calcite et les oxydes de fer. Cependant, sans citrate dans la solution et malgré une dégradation importante de ces phases porteuses, l' $^{241}\text{Am}$  n'a pu être élué des colonnes, se réadsorbant et/ou co-précipitant avec la phase solide plus en aval. En présence de citrate, molécule capable de former des complexes forts et peu biodégradables avec l'Am, l'Am a montré une forte mobilité.

Plusieurs études ont été réalisées pour préciser et essayer de quantifier les processus supposés. Compte-tenu des concentrations en  $^{241}\text{Am}$  sur la phase solide trop faibles pour utiliser des méthodes directes, les interactions Am-surface ont été estimées indirectement. Notamment, il a été montré que la solubilité de la calcite du sol n'était pas affectée par la présence d'américium à sa surface. L'étude directe de la complexation de l'américium avec le citrate ne pouvant être effectuée par des techniques simples comme l'ultrafiltration, des modélisations géochimiques ont été réalisées. Les calculs ont confirmé qu'en présence

de citrate, mêmes en faibles quantités, la quasi-totalité de l'américium en solution devait être complexée avec le citrate. En revanche, en absence de citrate les calculs n'ont montré aucune précipitation d'espèces solides d'américium dans la gamme des concentrations relevées. Les processus de rétention de l'Am dans les colonnes sont donc probablement de type sorption et/ou coprécipitation. Une analyse des profils de calcium et d'américium dans les colonnes a été effectuée pour essayer de mettre en évidence une coprécipitation de l'américium à la surface de la calcite, mais la surabondance du calcium et les incertitudes de mesure ont entièrement masqué les éventuelles variations.

Quoi qu'il en soit, même s'il apparaît que des outils simples comme ceux utilisés dans le cadre de ce travail ne permettent pas de décrire les mécanismes réels impliqués, la méthodologie développée a permis l'identification et la quantification de plusieurs niveaux de remobilisation d' $^{241}\text{Am}$  distincts.

1. Un comportement moyen se traduisant par une très faible remobilisation de l'américium a été mis en évidence, conformément au comportement connu de l'élément. C'est probablement ce type de comportement qui domine dans un horizon de sol de surface naturel carbonaté, avec un pouvoir tampon du sol qui neutralise l'acidité issue de la biodégradation, une biodégradation des complexants potentiels et une phase solide réactive omniprésente immobilisant par sorption l' $^{241}\text{Am}$  potentiellement en solution ;
2. En marge de ce comportement moyen, deux comportements décuplant la mobilité de l' $^{241}\text{Am}$  ont été observés. Le premier correspond à du transport facilité (colloïdal), qui intervient quasi-systématiquement lors de la percolation initiale d'une solution dans le milieu poreux contaminé et qui est susceptible d'intervenir dans le milieu naturel lors d'épisodes d'infiltration d'eau importants. Le deuxième correspond à la mise en solution de quantités importantes d'Am suite à la dissolution des phases porteuses. La présence de complexants comme le citrate ou de produits de dégradation (métabolites), naturellement présents dans les exsudats, permet la formation de complexes forts avec l' $^{241}\text{Am}$ , solubles et peu biodégradables, susceptibles d'accroître de manière conséquente sa mobilité. Ces conditions peuvent exister localement dans les horizons de surface végétalisés sous forme de micro-environnements au voisinage des racines. L'importance relative de tels environnements sur une remobilisation potentielle de l'américium dans le sol dépendra des gradients de diffusion, d'adsorption et de biodégradation des différentes espèces chimiques.

## Perspectives

La poursuite de ce travail pourrait être entreprise en envisageant certains développements analytiques mais également en poursuivant les investigations engagées sur le système sol calcaire –  $^{241}\text{Am}$  – exsudats, éventuellement en en modifiant l'angle d'approche.

L'étude s'est principalement focalisée sur une approche simplifiée de la rhizosphère, avec l'utilisation de glucose et de citrate comme exsudats modèles. Deux orientations s'ouvrent aujourd'hui. D'une part, en conservant le même type d'approche, il serait possible de préciser les processus de dissolution et de complexation en utilisant d'autres types d'exsudats. Par exemple un exsudat comme le catéchol qui complexe plus spécifiquement

les cations trivalents (comme l'américium), et qui interagit moins avec les alcalino-terreux comme le calcium donc la calcite, permettrait peut-être de dissocier les deux processus. D'autre part, la mise en place d'expériences complémentaires avec des plantes, à défaut d'apporter des réponses précises sur les processus, permettrait sans doute de nuancer les propos en les replaçant dans un contexte plus proche d'un cas réel.

Quelles que soient les approches envisagées, il ressort de ce travail que les interactions entre l'américium et les phases solides constituent un paramètre clé à éclaircir. Des investigations approfondies se heurtent à des contraintes expérimentales fortes, compte-tenu des faibles concentrations de contamination. Ce manque de données expérimentales sur la partition solide est assez général et se traduit par un manque flagrant de données de sorption dans les bases de données des codes géochimiques. L'acquisition de données expérimentales et le développement parallèle de bases de données apparaît donc comme un enjeu majeur. Des travaux ont d'ailleurs été initiés récemment dans ce sens par le Centre d'Informatique Géologique de l'École des Mines de Paris, avec le développement d'une base de données thermodynamiques incluant des données de sorption, dans le cadre du "Common Thermodynamic Database Project" (Van der Lee *et al.*, 2003b).

A l'opposé, la spéciation en solution est relativement bien connue, avec des bases de données thermodynamiques beaucoup plus fournies. Dans ce domaine le travail a effectué porterait plutôt vers l'intégration de phénomènes distincts, physiques, chimiques et biologiques, notamment la prise en compte de la biodégradation. Ce travail nécessiterait des développements à plusieurs niveaux. Sur le plan instrumental, l'ajout de capteurs simples (Eh, UV) sur les lignes colonne et la réalisation de dosages complémentaires (autres acides organiques comme le pyruvate ou le lactate, couple  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , bilans précis de carbone organique et inorganique, etc.) permettraient de préciser les chaînes de biodégradation. Le suivi de paramètres clés comme la  $P_{\text{CO}_2}$  à l'intérieur des colonnes par micro-capteur pourrait également être riche en enseignements. Ces développements dans l'approche chimique des réactions microbiennes pourraient s'accompagner d'expériences microbiologiques précises : phénotypage fonctionnel ou génotypage. Ces expériences pourraient porter sur l'étude des processus biochimiques (activités enzymatiques des sols, mesures des flux de carbone et de nutriments) et l'étude des communautés par l'utilisation de techniques moléculaires (extraction d'ADN, TGSE, séquençage, hybridation *in situ*).

Enfin, sur le plan de la modélisation, il apparaît aujourd'hui nécessaire de pouvoir utiliser les jeux de données acquis pendant ce travail dans un code de transport réactif (type PHREEQC ou HYTEC) pour apporter des réponses sur l'ensemble des aspects dynamiques. De telles modélisations nécessiteraient d'avoir un code qui intégrerait également un formalisme mathématique de la biodégradation, ce qui est en cours dans les équipes de développement de certains codes commerciaux (Van der Lee *et al.*, 2003a). Outre les nouvelles données expérimentales à acquérir pour préciser les cinétiques et les voies de biodégradation, c'est sur l'élaboration de scénarios reposant sur des hypothèses plausibles que porterait l'essentiel du travail préalable à la modélisation. Ce n'est finalement que dans un deuxième temps, après la réalisation de ces études mécanistes et hiérarchisation des processus, qu'une simplification et une paramétrisation pourrait intervenir en vue d'une modélisation opérationnelle.



# Bibliographie

- AGAPKINA, G. I., TIKHOMIROV, F. A., SHCHEGLOV, A. I., KRACKE, W., & BUNZL, K. (1995). - Association of Chernobyl-derived  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  with organic matter in the soil solution. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **29**(3), 257–269.
- ALBRECHT, A. (1998). - The behaviour of nuclear reactor derived metallic radionuclides in the aquatic system of Switzerland. Technical report, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG).
- ALBRECHT, A., SCHULTZE, U., LIEDGENS, M., FLUHLER, H., & FROSSARD, E. (2002). - Incorporating soil structure and root distribution into plant uptake models for radionuclides : toward a more physically based transfer model. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **59**(3), 329–350.
- ALBRECHT, A., SCHULTZE, U., BUGALLO, P. B., WYDLER, H., FROSSARD, E., & FLUHLER, H. (2003). - Behavior of a surface applied radionuclide and a dye tracer in structured and repacked soil monoliths. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **68**(1), 47–64.
- ALEF, K. (1995). - *Methods in Applied Soil Microbiology and Biochemistry*. - Academic Press, London.
- ALEXANDER, M. (1977). - *Introduction to Soil Microbiology*. - John Wiley & Sons, New York, 2<sup>nd</sup> edition.
- ALLARD, B. (1984). - Mechanisms for the interaction of americium(III) and neptunium(V) with geologic media. *In* : Symposium procedures, volume 26 of *Material Research Society*. - Elsevier, 899–906.
- ALLARD, B., BANWART, S. A., BRUNO, J., EPHRAIM, J. H., GRAUER, R., GRENTHE, I., HADERMANN, J., HUMMEL, W., JAKOB, A., KARAPIPERIS, T., PLYASUNOV, A. V., PUIGDOMÈNECH, I., RARD, J. A., SAXENA, S., & SPAHIU, K. (1997). - *Modelling in Aquatic Chemistry*. - OECD.
- AMIRBAHMAN, A., SCHONENBERGER, R., FURRER, G., & ZOBRIST, J. (2003). - Experimental study and steady-state simulation of biogeochemical processes in laboratory columns with aquifer material. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **64**(3-4), 169–190.
- ANDERSON, J. P. E. & DOMSCH, K. H. (1978). - A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils. - *Soil Biology & Biochemistry*, **14**, 273–279.
- ANDRA (2000). - Dossier Américium. Où sont les déchets radioactifs en France ? Rapport

de l'observatoire national de l'ANDRA, ANDRA.

- ANDRE, C. (1997). - Transport de Np(V) en milieu poreux argileux : étude du couplage entre la chimie en solution, la sorption et l'écoulement. - *Thèse de doctorat*. - Institut National Polytechnique de Lorraine, Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.
- APPELO, C. A. J. & POSTMA, D. (1996). - *Geochemistry, groundwater and pollution*. - Balkema, Rotterdam.
- ARGONNE NATIONAL LABORATORY (2001). - Human health fact sheet : Americium. Report, Argonne National Laboratory.
- ARTINGER, R., KIENZLER, B., SCHUESSLER, W., & KIM, J. I. (1998). - Effects of humic substances on the  $^{241}\text{Am}$  migration in a sandy aquifer : column experiments with Gorleben groundwater/sediment systems. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **35**, 261–275.
- ARTINGER, R., SCHUESSLER, W., SCHERBAUM, F., SCHILD, D., & KIM, J. I. (2002a). -  $^{241}\text{Am}$  migration in a sandy aquifer studied by long-term column experiments. - *Environmental Science & Technology*, **36**(22), 4818–4823.
- ARTINGER, R., SCHUESSLER, W., SCHAEFER, T., & KIM, J. I. (2002b). - A kinetic study of Am(III)/humic colloid interactions. - *Environmental Science & Technology*, **36**(20), 4358–4363.
- AUPIAIS, J. (1997). - Optimization of cation detection by capillary zone electrophoresis with indirect UV absorbance. - *Chromatographia*, **44**(5-6), 303–312.
- AUPIAIS, J., CHIAPPINI, R., MILLIES-LACROIX, J. C., BAGLAN, N., POINTURIER, F., & LABORIE, J.-M. (2001). - Radiochimie analytique. Cours du DEA C2R – IPN Orsay. Support de cours, CEA-DAM – DASE/RCE.
- BÉ, M. M., CHISTÉ, V., & DULIEU, C. (2003). - Période radioactive - table des valeurs recommandées. Rapport DIMRI/LNHB/01-2003, Laboratoire National Henry Becquerel - CEA - BNM.
- BACHMANN, G. & KINZEL, H. (1992). - Physiological and ecological aspects of the interactions between plant roots and rhizosphere soil. - *Soil Biology & Biochemistry*, **24**(6), 543–552.
- BAI, M., ELSWORTH, D., INYANG, H. I., & ROEGIERS, J.-C. (1997). - Modeling contaminant migration with linear sorption in strongly heterogeneous media. - *Journal of Environmental Engineering*, **123**(11), 1116–1125.
- BAILEY, V., PEACOCK, A., SMITH, J., & BOLTON JR., H. (2002). - Relationships between soil microbial biomass determined by chloroform fumigation-extraction, substrate-induced respiration, and phospholipid fatty acid analysis. - *Soil Biology & Biochemistry*, **34**, 1385–1389.
- BAIZE, D. (2000). - Guide des Analyses Courantes en Pédologie. - INRA, 2ème édition.
- BALESTRA, G. M. & MISAGHI, I. J. (1997). - Increasing the efficiency of the plate counting method for estimating bacterial diversity. - *Journal of Microbiological Methods*, **30**(2), 111–117.

- BANASZAK, J. E., VANBRIESEN, J. M., RITTMANN, B. E., & REED, D. T. (1998a). - Mathematical modelling of the effects of aerobic and anaerobic chelate biodegradation on actinide speciation. - *Radiochimica Acta*, **82**, 445–451.
- BANASZAK, J. E., RITTMANN, B. E., & REED, D. T. (1998b). - Subsurface interactions of actinide species and microorganisms : implications for the bioremediation of actinide-organic mixtures. Report ANL-98/26, Argonne National Laboratory.
- BANKS, M., SCHWAB, A., FLEMING, G. R., & HETRICK, B. A. (1994a). - Effects of plants and soil microflora on leaching of zinc from mine tailings. - *Chemosphere*, **29**(8), 1691–1699.
- BANKS, M., WATERS, C. Y., & SCHWAB, A. (1994b). - Influence of organic acids on leaching of heavy metals from contaminated mine tailings. - *Journal of Environmental Science and Health*, **A29**(5), 1045–1056.
- BANTON, O. & BANGOY, L. M. (1997). - Hydrogéologie. Multiscience environnementale des eaux souterraines. AUPELF-UREF. - Presses de l'Université du Québec.
- BARBAS, C., LUCAS GARCIA, J. A., & GUTIERREZ MANERO, F. J. (1999). - Separation and identification of organic acids in root exudates of *Lupinus luteus* by capillary zone electrophoresis. - *Phytochemical analysis*, **10**, 55–59.
- BASSOT, S., MALLET, C., & ROUJOU, J.-L. (2003). - Tests de mesure de surface spécifique réalisés au LESTS sur différents matériaux de référence. Rapport IRSN/DPRE/SERGD/03-13, Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire.
- BAUDOIN, E., BENIZRI, E., & GUCKERT, A. (2003). - Impact of artificial root exudates on the bacterial community structure in bulk soil and maize rhizosphere. - *Soil Biology & Biochemistry*, **35**(9), 1183–1192.
- BAZIRAMAKENGA, R., SIMARD, R. R., & LEROUX, G. D. (1995). - Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. - *Soil Biology & Biochemistry*, **27**(3), 349–356.
- BENNER, S. G., HANSEL, C. M., WIELINGA, B. W., BARBER, T. M., & FENDORF, S. (2002). - Reductive dissolution and biomineralization of iron hydroxide under dynamic flow conditions. - *Environmental Science & Technology*, **36**(8), 1705–1711.
- BERTHELIN, J. (1998). - Les microorganismes dans la transformation des minéraux : incidence sur la formation, le fonctionnement et l'évolution des sols. In : STENGEL P., Ed, *Sol Interface Fragile*, 83–91. INRA.
- BESNAINOU, B. (1995). - Microbiologie des stockages de surface. Note technique DCC/DESD SEP 95/409, CEA.
- BOSSEW, P., GASTBERGER, M., GOHLA, H., HOFER, P., & HUBMER, A. (2004). - Vertical distribution of radionuclides in soil of a grassland site in Chernobyl exclusion zone. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **73**(1), 87–99.
- BOWDEN, J. W., NAGARAJAH, S., BARROW, N. J., POSNER, A. M., & QUIRK, J. P. (1980). - Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. - *Australian Journal of Soil Research*, **18**, 49–60.
- BRAINARD, J. R., STRIETELMEIER, B. A., & SMITH, P. H. (1992). - Actinide binding

- and solubilization by microbial siderophores. - *Radiochimica Acta*, **58-59**(2), 357–363.
- BROHOLM, K., JORGENSEN, P. R., HANSEN, A. B., ARVIN, E., & HANSEN, M. (1999). - Transport of creosote compounds in a large, intact, macroporous clayey till column. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **39**(3-4), 309–329.
- BROOKS, R. H. & COREY, A. T. (1964). - Hydraulic properties of porous media. Hydrological Paper No. 3, Colorado State University.
- BRUN, A. & ENGESGAARD, P. (2002a). - Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes : literature review and model development. - *Journal of Hydrology*, **256**(3-4), 211–227.
- BRUN, A., ENGESGAARD, P., CHRISTENSEN, T. H., & ROSBJERG, D. (2002b). - Modelling of transport and biogeochemical processes in pollution plumes : Vejen landfill, Denmark. - *Journal of Hydrology*, **256**(3-4), 228–247.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., & TELLER, E. (1938). - Adsorption of gases in multimolecular layers. - *Journal of the American Chemical Society*, **60**, 309–319.
- BUCKAU, G. (1999). - Effects of humic substances on the migration of radionuclides : Complexation and transport of actinides. Final report FZKA 6324, Forschungszentrum Karlsruhe.
- BUNDT, M., ALBRECHT, A., FROIDEVAUX, P., BLASER, P., & FLUHLER, H. (2000). - Impact of preferential flow on radionuclide distribution in soil. - *Environmental Science & Technology*, **34**(18), 3895–3899.
- BUNZL, K. & KRACKE, W. (1987). - Soil to plant transfer of  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  from global fallout in flour and bran from wheat, rye, barley and oats, as obtained by field measurements. - *The Science of The Total Environment*, **63**, 111–124.
- BUNZL, K., KRACKE, W., SCHIMMACK, W., & AUERSWALD, K. (1995). - Migration of fallout  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the various horizons of a forest soil under pine. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **28**(1), 17–34.
- BUNZL, K., KRACKE, W., AGAPKINA, G., TIKHOMOV, A., & SHCHEGLOV, A. (1998). - Association of chernobyl-derived  $^{239+240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  with different molecular size fractions of organic matter in the soil solution of two grassland soils. - *Radiation Environmental Biophysics*, **37**, 195–200.
- BURCKHARD, S., SCHWAB, A. P., & BANKS, M. (1995). - The effects of organic acids on the leaching of heavy metals from mine tailings. - *Journal of hazardous materials*, **41**, 135–145.
- CARBOL, P. & ENGVIST, I. (1997). - Compilation of radionuclide sorption coefficients for performance assessment. Report SKB R-97-13, SKB Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- CARLSEN, L. (1989). - The role of organics on the migration of radionuclides in the geosphere. Report EUR 12024, Commission of the European Communities.
- CARROLL, J. & HARMS, I. H. (1999). - Uncertainty analysis of partition coefficients in a radionuclide transport model. - *Water Research*, **33**(11), 2617–2626.
- CATALDO, D. A., COWEN, C. E., MCFADDEN, K. M., GARLAND, T. R., & WIL-

- DUNG, R. E. (1987). - Plant rhizosphere processes influencing radionuclide mobility in soil. Report PNL NUREG / CR 4976 - PNL 6277. Oct., Pacific Northwest National Laboratory.
- CHARLET, L. & SCHLEGEL, M. L. (1999). - La capacité d'échange des sols. Structure et charges à l'interface eau/particule. *In* : Compte Rendu de l'Académie d'Agriculture Française, volume 85, n°2 of *Compte Rendu de l'Académie d'Agriculture Française*. - 7-24.
- CHEN, Z. L., TANG, C., & YU, J. C. (1999). - Simultaneous determination of inorganic anions and organic acids in environmental samples by capillary zone electrophoresis with indirect UV detection. - *Journal of High Resolution Chromatography*, **22**(7), 379-385.
- CHENU, C. & ROBERSON, E. B. (1996). - Diffusion of glucose in microbial extracellular polysaccharide as affected by water potential. - *Soil Biology & Biochemistry*, **28**(7), 877-884.
- CHOPPIN, G. R. (1988). - Humics and radionuclide migration. - *Radiochimica Acta*, **44/45**(1), 23-28.
- CHUNLI, L., YUEE, Y., ZHIMING, W., SHUSHEN, L., ZEDE, G., BING, L., LING, J., HONG, J., LING, W., DAN, L., & ZHONGDE, D. (2001). - Influence of humic substances on the migration of Np-237, Pu-238 and Am-241 in a weak loess aquifer. - *Radiochimica Acta*, **89**(6), 387-391.
- CLARK, D. L., HOBART, D. E., & NEU, M. P. (1995). - Actinide carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry. - *Chemical Review*, **95**, 25-48.
- COATS, K. H. & SMITH, B. D. (1964). - Dead-end pore volume and dispersion in porous media. - *Society of Petroleum Engineers Journal*, **4**, 49-52.
- COREY, J. C. & HORTON, J. H. (1968). - Movement of water tagged with  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$  through acidic kaolinite soil. - *Soil Science Society of America Journal*, **32**, 471-475.
- CRANÇON, P. (2000). - Migration de l'uranium dans un podzol, le rôle des colloïdes dans la zone non saturée et la nappe : application aux Landes de Gascogne. - *Thèse de doctorat*. - Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- CURL, E. A. & TRUELOVE, B. (1986). - *The Rhizosphere*. - Springer Verlag, Heidelberg.
- CURTI, E. (1997). - Coprecipitation of radionuclides : basic concepts, literature review and first applications. Report PSI 97-10, Paul Scherrer Institut.
- CURTI, E. (1999). - Coprecipitation of radionuclides with calcite : estimation of partition coefficient based on a review of laboratory investigations and geochemical data. - *Applied Geochemistry*, **14**, 433-445.
- CZERWINSKI, K. R., MOULIN, V., MARQUARDT, C., DIERCKX, A., & BIDOGLIO, G. (1996). - Effects of humic substances on the migration of radionuclides : Complexation of actinides with humic substances. Final Report Nuclear Science and Technology EUR 16843 EN, Commission of the European Communities (CEC). European Commission.
- DABEK-ZLOTORZYNSKA, E. & KEPPEL-JONES, K. (2000). - The analysis of low molecular weight carboxylic acids by CE with indirect UV detection. - *Lc Gc North America*, **18**(9), 950-966.

- DABROWSKI, A. (2001). - Adsorption – from theory to practice. - *Advances in Colloid and Interface Science*, **93**(1-3), 135–224.
- DAHLEN, J., HAGBERG, J., & KARLSSON, S. (2000). - Analysis of low molecular weight organic acids in water with capillary zone electrophoresis employing indirect photometric detection. - *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **366**, 488–493.
- DAKORA, F. D. & PHILLIPS, D. A. (2002). - Root exudates as mediators of mineral acquisition in low-nutrient environments. - *Plant and Soil*, **245**, 35–47.
- DALLOT, A. (2001). - L'américium dans l'environnement. Rapport de stage, CEA-DAM, DASE/SRCE, Laboratoire Hydrogéochemie et Études de Sites.
- DARCY, H. (1856). - Les fontaines publiques de la ville de Dijon. - Darmont, Paris.
- DARRAH, P. R. (1991a). - Measuring the diffusion-coefficient of rhizosphere exudates in soil. 1. The diffusion of non-sorbing compounds. - *Journal of Soil Science*, **42**, 413–420.
- DARRAH, P. R. (1991b). - Measuring the diffusion-coefficient of rhizosphere exudates in soil. 2. The diffusion of sorbing compounds. - *Journal of Soil Science*, **42**, 421–434.
- DAVIS, J. A. & KENT, D. B. (1990). - Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In : HOCELLA M. F. & WHITE A. F., Eds, *Mineral-water interface geochemistry*, volume 23 of *Reviews in Mineralogy*, 177–260. Mineralogical Society of America, Washington, D. C.
- DE MARSILY, G. (1986). - Quantitative hydrogeology. - Academic Press, Inc, London.
- DE NOBILI, M., CONTIN, M., MONDINI, C., & BROOKES, P. C. (2001). - Soil microbial biomass is triggered into activity by trace amounts of substrate. - *Soil Biology & Biochemistry*, **33**(9), 1163–1170.
- DEGUELDRE, C., ULRICH, H. J., & SILBY, H. (1994). - Sorption of  $^{241}\text{Am}$  onto montmorillonite, illite and hematite colloids. - *Radiochimica Acta*, **65**, 173–179.
- DEGUELDRE, C., BILEWICZ, A., HUMMEL, W., & LOIZEAU, J. L. (2001). - Sorption behaviour of Am on marl groundwater colloids. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **55**(3), 241–253.
- DELACROIX, D., GUERRE, J., & LEBLANC, P. (1994). - Radionucléides et radioprotection. - CEA.
- DELAY, F., POREL, G., & DE MARSILY, G. (1997). - Predicting solute transport in heterogeneous media from results obtained in homogeneous ones : an experimental approach. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **25**(1-2), 63–84.
- DENEUX-MUSTIN, S., ROUSSEL-DEBET, S., MUSTIN, C., HENNER, P., MUNIER-LAMY, C., COLLE, C., BERTHELIN, J., GARNIER-LAPLACE, J., & LEYVAL, C. (2003). - Mobilité et transfert racinaire des éléments en traces : influence des micro-organismes du sol. Tec&Doc. - Lavoisier, Paris.
- DENISON, F. (2002). - Application of chemical speciation modelling to uranium toxicity and bioavailability studies : compilation of a coherent database for simple experimental systems and an investigation of the effect of database uncertainty on model predictions. Rapport IRSN/DPRE/SERLAB 02/41, Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire.

- DESGRAUPES, B. (2000). - L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X. Apprentissage, guide et référence. Publication électronique. - Vuibert, Paris.
- DINKELAKER, B., ROHMELD, V., & MARSHNER, H. (1989). - Citric acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin. - *Plant, Cell and Environment*, **12**, 285–292.
- DIONEX (1998). - Installation instructions and troubleshooting guide for the Ionpac AG 14 guard column and Ionpac AS 14 analytical column. Technical Report No. 031199, DIONEX Corporation.
- DREVER, J. I. & STILLINS, L. L. (1997). - The role of organic acids in mineral weathering. - *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **120**(1-3), 167–181.
- DREYBRODT, W., EISENLOHR, L., MADRY, B., & RINGER, S. (1997). - Precipitation kinetics of calcite in the system CaCO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> : The conversion to CO<sub>2</sub> by the slow process H<sup>+</sup>+HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> -> CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O as a rate limiting step. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**(18), 3897–3904.
- DUCHAUFOUR, P. (1997). - Abrégé de pédologie. - Masson, Paris, 5<sup>ème</sup> édition.
- EHRlich, H. L. (1996). - Geomicrobiology. - Marcel Dekker, New York.
- EPA (1999). - Understanding variation in partition coefficient K<sub>d</sub> values. Vol 1. The K<sub>d</sub> model, methods of measurement, and application of chemical reaction codes. Report EPA 402-R-99-004A, US Environmental Protection Agency.
- FAURE, M. H. (1994). - Migration de particules et de solutés en milieu poreux : modélisation du transport simultané de particules argileuses et de radionucléides sous l'effet d'un gradient de salinité.. - *Thèse de doctorat*. - Institut National Polytechnique de Lorraine.
- FELMY, A. R., LEGORE, V. L., & HARTLEY, S. A. (2003). - Solubility and leaching of radionuclides in Site Decommissioning Management Plan (SDMP) soil and ponded wastes. Technical Report NUREG/CR-6821, Pacific Northwest National Laboratory.
- FESCH, C., LEHMANN, P., HADERLEIN, S. B., HINZ, C., SCHWARZENBACH, R. P., & FLUHLER, H. (1998). - Effect of water content on solute transport in a porous medium containing reactive micro-aggregates. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **33**(1-2), 211–230.
- FÉVRIER, L. (2001). - Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonaté. Approche en colonnes de laboratoire. - *Thèse de doctorat*. - Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- FÉVRIER, L. (2003). - Rôle des micro-organismes sur le comportement du sélénium dans le sol. Approche expérimentale. Rapport final IRSN/DEI/SECRE 2003-01, Institut de Radioprotection et de Sécurité Nucléaire.
- FRANCIS, A. J. (1994). - Microbial transformations of radioactive wastes and environmental restoration through bioremediation. - *Journal of Alloys and Compounds*, **213**, 226–231.
- FRANCIS, A. J. (1998). - Biotransformation of uranium and other actinides in radioactive

- wastes. - *Journal of Alloys and Compounds*, **271**, 78–84.
- FRANCIS, A. J., DODGE, C. J., & GILLOW, J. B. (1992). - Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic-metal mobility. - *Nature*, **356**, 140–142.
- FRANCIS, A. J. & DODGE, C. J. (1998a). - Remediation of soils and wastes contaminated with uranium and toxic metals. - *Environmental Science & Technology*, **32**(24), 3993–3998.
- FRANCIS, A. J., GILLOW, J. B., DODGE, C. J., DUNN, M., MANTIONE, K., STRIETELMEIER, B. A., PANSOY-HJELVIK, M. E., & PAPENGUTH, H. W. (1998b). - Role of bacteria as biocolloids in the transport of actinides from a deep underground radioactive waste repository. - *Radiochimica Acta*, **82**, 347–354.
- FROIDEVAUX, P., GEERING, J.-J., SCHMITTLER, T., BARRAUD, F., & VALLEY, J.-F. (2000). - Mesures de plutonium et d'américium dans l'environnement. Rapport technique, Institut de Radiophysique Appliquée.
- FURRER, G. & WEHRLI, B. (1996a). - Microbial reactions, chemical speciation, and multicomponent diffusion in porewaters of a eutrophic lake. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**(13), 2333–2346.
- FURRER, G., VON GUNTEN, U., & ZOBRI, J. (1996b). - Steady-state modelling of biogeochemical processes in columns with aquifer material : 1. Speciation and mass balances. - *Chemical Geology*, **133**(1-4), 15–28.
- GABRIEL, U., GAUDET, J. P., SPADINI, L., & CHARLET, L. (1998). - Reactive transport of uranyl in a goethite column : an experimental and modelling study. - *Chemical Geology*, **151**(1-4), 107–128.
- GADD, G. M. (1996). - Influence of microorganisms in the environmental fate of radionuclides. - *Endeavour*, **20**, 150–156.
- GALLE, P. (1997). - Toxiques nucléaires. - Masson, Paris, 2ème édition.
- GASCO, C., ANTON, M. P., POZUELO, M., MERAL, J., GONZALEZ, A. M., PAPUCCI, C., & DELFANTI, R. (2002). - Distributions of Pu, Am and Cs in margin sediments from the western Mediterranean (Spanish coast). - *Journal of Environmental Radioactivity*, **59**(1), 75–89.
- GAUDET, J. P., JEGAT, H., VACHAUD, G., & WIERENGA, P. (1977). - Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. - *Soil Science Society of America Journal*, **41**(4), 665–671.
- GEELHOED, J. S., VAN RIEMSDIJK, W. H., & FINDENEGG, G. R. (1999). - Simulation of the effect of citrate exudation from roots on the plant availability of phosphate adsorbed on goethite. - *European journal of soil science*, **50**(3), 379–390.
- GINISTY, P. (1999). - Etude des mécanismes de biosorption de cations métalliques par des matériaux biologiques. - *Thèse de doctorat*. - Université de Bretagne Occidentale.
- GOBAT, J.-M., ARAGNO, M., & MATTHEY, W. (1998). - Le sol vivant. Gérer l'environnement, Vol. 14. - Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne.
- GOTTSCHALK, G. (1986). - Bacterial metabolism. - Springer Verlag, Heidelberg, 2nd édition.

- GRAYSTON, S. J., GRIFFITH, G. S., MAWDSLEY, J. L., CAMPBELL, C. D., & BARDGETT, R. D. (2001). - Accounting for variability in soil microbial communities of temperate upland grassland ecosystems. - *Soil Biology & Biochemistry*, **33**, 533–551.
- GRIFFIOEN, J. W., BARRY, D. A., & PARLANGE, J.-Y. (1998). - Interpretation of two-region model parameters. - *Water Resources Research*, **34**(3), 373–384.
- GRIFFITHS, B. S., RITZ, K., EBBLEWHITE, N., & DOBSON, G. (1999). - Soil microbial community structure : Effects of substrate loading rates. - *Soil Biology & Biochemistry*, **31**, 145–153.
- GÖTTLEIN, A. & BLASEK, R. (1996). - Analysis of small volumes of soil solution by capillary electrophoresis. - *Soil Science*, **161**, 705–715.
- GUTHRIE, E. A. & PFAENDER, F. K. (1998). - Reduced pyrene bioavailability in microbially active soils. - *Environmental Science & Technology*, **32**(4), 501–508.
- HABERHAUER, G., AQUINO, A., TUNEGA, D., GERZABEK, M. H., & LISCHKA, H. (2002). - The potential of theoretical calculations to estimate the stability of Al<sup>3+</sup> - citrate, oxalate and acetate complexes. *In* : 17th WCSS. - Thailand.
- HAGBERG, J., DAHLEN, J., KARLSSON, S., & ALLARD, B. (2000). - Application of capillary zone electrophoresis for the analysis of low molecular weight organic acids in environmental samples. - *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, **78**(3-4), 385–396.
- HARVEY, N. & SHAW, N. B. (1997). - Influence of plant roots upon the mobility of radionuclides in soil, with respect to location of contamination below the surface. - *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **226**(1-2), 159–173.
- HAVERKAMP, R., ZAMMIT, C., BOURAOUI, F., RAJKAI, K., ARRÚE, J. L., & HECKMANN, N. (1998). - Grizzly : Catalogue of soils : Survey of soil field data and description of particle size, soil water retention and hydraulic conductivity functions. Version 1997, Laboratoire d'Etude des Transferts en Hydrologie et Environnement (LTHE), Grenoble, France.
- HE, L., NEU, M. P., & VANDERBERG, L. A. (2000). - *Bacillus licheniformis*  $\gamma$ -glutamyl exopolymer : Physico-chemical characterization and U(VI) interaction. - *Environmental Science & Technology*, **34**(9), 1694–1701.
- HINSINGER, P. (1998a). - How do plant roots acquire mineral nutrients? Chemical processes involved in the rhizosphere. - *Advances in Agronomy*, **64**, 225–265.
- HINSINGER, P. (1998b). - Structure and function of the rhizosphere : mechanisms at the soil-root interface. - *Ocl-Oleagineux Corps Gras Lipides*, **5**(5), 340–341.
- HINSINGER, P. (2001). - Bioavailability of trace elements as related to root-induced chemical changes in the rhizosphere. *In* : GOBRAN G., WENZEL W. W., & LOMBI E., Eds, *Trace elements in the rhizosphere*, 25–41. CRC Press LCC, Boca Raton, Florida, USA.
- HINSINGER, P., PLASSARD, C., TANG, C., & JAILLARD, B. (2003). - Origins of root-mediated pH changes in the rhizosphere and their responses to environmental constraints : A review. - *Plant and Soil*, **248**(1-2), 43–59.

- HINZ, C. (2001). - Description of sorption data with isotherm equations. - *Geoderma*, **99**(3-4), 225–243.
- HOCELLA, M. F., MOORE, J. N., GOLLA, U., & PUTNIS, A. (1999). - A TEM study of samples from acid mine drainage systems : metal-mineral association with implications for transport. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(19-20), 3395–3406.
- HOLGYE, Z., SCHLESINGEROVA, E., TECL, J., & FILGAS, R. (2004). -  $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in soils around nuclear research centre Rez, near Prague. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **71**(2), 115–125.
- HOLLENDER, J., ALTHOFF, K., MUNDT, M., & DOTT, W. (2003). - Assessing the microbial activity of soil samples, its nutrient limitation and toxic effects of contaminants using a simple respiration test. - *Chemosphere*, **53**(3), 269–275.
- HULSE, S., IBRAHIM, S. A., WHICKER, F., & CHAPMAN, P. (1999). - Comparison of  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{239,240}\text{Pu}$  and  $^{137}\text{Cs}$  concentrations in soil around Rocky Flats. - *Health physics*, **76**(3), 275–287.
- HUMMEL, W., BERNER, U., CURTI, E., PEARSON, F. J., & THOENEN, T. (2002). - Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01.
- HUNTER, K. S., WANG, Y. F., & VAN CAPPELLEN, P. (1998). - Kinetic modeling of microbially-driven redox chemistry of subsurface environments : coupling transport, microbial metabolism and geochemistry. - *Journal of Hydrology*, **209**(1-4), 53–80.
- IAEA, Ed (1994). - Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments. - International Atomic Energy Agency, Vienna.
- IRLWECK, K. & HRNECEK, E. (1999). - Am-241 concentration and Pu-241/Pu-239(240) ratios in soils contaminated by weapons-grade plutonium. - *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **242**(3), 595–599.
- IRSN (2002). - Américium 241. Fiche radionucléide, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.
- ISLAM, J., SINGHAL, N., & O'SULLIVAN, M. (2001). - Modeling biogeochemical processes in leachate-contaminated soils : A review. - *Transport in Porous Media*, **43**(3), 407–440.
- IUPAC (2001). - Stability constants database, SC-database CD-Rom 5.13, Academic software.
- JACQUIER, P., MEIER, P., & LY, J. (2001). - Adsorption of radioelements on mixtures of minerals. Experimental study. - *Applied Geochemistry*, **16**, 85–83.
- JAILLARD, B. & HINSINGER, P. (1993). - Alimentation minérale des végétaux dans le sol. - *Techniques agricoles*, **1210**(6), 1–13.
- JANDIK, P. & BONN, G. (1993). - Capillary Electrophoresis of small molecules and ions. - VCH, New York.
- JIA, G., TESTA, C., DESIDERI, D., GUERRA, F., MELI, M. A., ROSELLI, C., & BELLI, M. E. (1999). - Soil concentration, vertical distribution and inventory of plutonium,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in the Marche region of Central Italy. - *Health physics*, **77**(1), 52–61.
- JOLIVET, J.-P. (1994). - De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution

- aqueuse, chimie de surface des oxydes. Savoirs actuels. - InterEditions, CNRS, Paris.
- JONES, D., DARRAH, P., & KOCHIAN, L. (1996a). - Critical evaluation of organic acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. - *Plant and Soil*, **180**, 57–66.
- JONES, D. L. (1998). - Organic acids in the rhizosphere - a critical review. - *Plant and Soil*, **205**(1), 25–44.
- JONES, D. L. & DARRAH, P. R. (1994). - Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. - *Plant and Soil*, **166**, 247–257.
- JONES, D. L. & KOCHIAN, L. V. (1996b). - Aluminium-organic acid interactions in acid soils. i. effect of root-derived organic acids on the kinetics of Al dissolution. - *Plant and Soil*, **182**, 221–228.
- JONES, D. L. & BRASSINGTON, D. S. (1998a). - Sorption of organic acids in acid soils and its implications in the rhizosphere. - *European Journal of Soil Science*, **49**(3), 447–456.
- JONES, D. L. & EDWARDS, A. C. (1998b). - Influence of sorption on the biological utilization of two simple carbon substrates. - *Soil Biology & Biochemistry*, **30**(14), 1895–1902.
- JONES, D. L., DENNIS, P., OWEN, A. G., & VAN HEES, A.-M. T. (2003). - Organic acid behavior in soils - misconceptions and knowledge gaps. - *Plant and Soil*, **248**(1-2), 31–41.
- JURY, W. A. & ROTH, K. (1990). - Transfer functions and solute movement through soil : theory and application. - Birkhäuser Verlag, Basel.
- KARLSSON, S., WOLRATH, H., & DAHLEN, J. (1999). - Influence of filtration, preservation and storing on the analysis of low molecular weight organic acids in natural waters. - *Water Research*, **33**(11), 2569–2578.
- KASHPAROV, V. A., LUNDIN, S. M., ZVARYCH, S. I., YOSHCHENKO, V. I., LEVCHUK, S. E., KHOMUTININ, Y. V., MALOSHTAN, I. M., & PROTSAK, V. P. (2003). - Territory contamination with the radionuclides representing the fuel component of Chernobyl fallout. - *The Science of The Total Environment*.
- KATZ, J., SEABORG, G., & MORSS, L. (1986). - Americium. The Chemistry of the Actinide Elements. - Chapman and Hall, London, 2nd edition.
- KEITH-ROACH, M. J. & LIVENS, F. R. (2002). - Interactions of microorganisms with radionuclides. Radioactivity in the environment, Vol.2. - Elsevier.
- KEITH-ROACH, M. J., DAY, J. P., FIFIELD, L. K., BRYAN, N. D., & LIVENS, F. R. (2000). - Seasonal variations in interstitial water transuranium element concentrations. - *Environmental Science & Technology*, **34**(20), 4273–4277.
- KELLY, E. J., BELL, D. I., & JOHNSTONE, T. L. (1998). - Lysimeter studies to investigate the leaching of Am-241 from low level radioactive waste. - *Journal of Alloys and Compounds*, **271**, 227–230.
- KERSTING, A. B., EFURD, D. W., FINNEGAN, D. L., ROKOP, D. J., SMITH, D. K., & THOMPSON, J. L. (1999). - Migration of plutonium in groundwater at the Nevada Test Site 56. - *Nature*, **397**, 56–59.

- KIENZLER, B., VEJMEKKA, P., ROMER, J., FANGHAENEL, T., JANSSON, M., ERIKSEN, T., & WIKBERG, P. (2003). - Swedish-German actinide migration experiment at ASPÖ hard rock laboratory. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **61**, 219–233.
- KIM, J. I., BUCKAU, G., BAUMGARTNER, F., LUX, M., & LUX, D. (1984). - Colloid generation and the actinide migration in Gorleben groundwaters. *In* : Symposium procedures, volume 26 of *Material Research Society*. - Elsevier, 31–36.
- KIM, J. I., BUCKAU, G., KLENZE, R., RHEE, D. S., & WIMMER, H. (1991a). - Characterization and complexation of humic acids. Final Report Nuclear Science and Technology EUR 13181, Commission of the European Communities (CEC) European Commission.
- KIM, J. I., RHEE, D. S., & BUCKAU, G. (1991b). - Complexation of Am(III) with humic acids of different origin. - *Radiochimica Acta*, **52/53**(1-2), 49–55.
- KIM, J. I., DELAKOWITZ, B., ZEH, P., KLOTZ, D., & LAZIK, D. (1994). - A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems. - *Radiochimica Acta*, **66-67**, 165–171.
- KIM, J. I., RHEE, D. S., BUCKAU, G., & MORGENSTERN, A. (1997). - Americium(III)-humate interaction in natural groundwater : Influence of purification on complexation properties. - *Radiochimica Acta*, **79**(3), 173–181.
- KIM, J. I., FANGHANEL, T., REGAN, L., NITSCHKE, H., BRENDLER, V., GRENTHE, J., GLASER, F., BRUNO, J., & SAXENA, S. (2000). - Joint European Thermodynamic Database for Environmental Modelling (JETDEM). Report EUR 19131 EN, European Commission.
- KIM, M. A., PANAK, P. J., YUN, J. I., KIM, J. I., KLENZE, R., & KOHLER, K. (2003). - Interaction of actinides with aluminosilicate colloids in statu nascendi. Part I : generation and characterization of actinide(III)/pseudocolloids. - *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **corrected proof**.
- KIRCHNER, T. B., WEBB, J. L., WEBB, S. B., ARIMOTO, R., SCHOEP, D. A., & STEWART, B. D. (2002). - Variability in background levels of surface soil radionuclides in the vicinity of the US DOE Waste Isolation Pilot Plant. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **60**(3), 275–291.
- KITAMURA, A., FUJIWARA, K., YAMAMOTO, T., NISHIKAWA, S., & MORIYAMA, H. (1999). - Analysis of adsorption behavior of cations onto quartz surface by electrical double-layer model. - *Journal of Nuclear Science and Technology*, **36**(12), 1167–1175.
- KOCH, S. & FLUHLER, H. (1993). - Solute transport in aggregated porous media : comparing model independent and dependent parameter estimation. - *Water Air and Soil Pollution*, **68**, 275–289.
- KOGEL-KNABNER, I. (2002). - The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. - *Soil Biology & Biochemistry*, **34**(2), 139–162.
- KORETSKY, C. (2000). - The significance of surface complexation reactions in hydrologic systems : a geochemist's perspective. - *Journal of Hydrology*, **230**(3-4), 127–171.
- KUZYAKOV, Y. (2002). - Separating microbial respiration of exudates from root respira-

- tion in non-sterile soils : a comparison of four methods. - *Soil Biology & Biochemistry*, **34**, 1621–1631.
- LABONNE-WALL, N. (2002). - Complexation of americium with humic, fulvic and citric acids at high ionic strength. - *Radiochimica Acta*, **90**, 563–568.
- LABONNE-WALL, N., MOULIN, V., & VILAREN, J. (1997). - Retention properties of humic substances onto amorphous silica : consequence for the sorption of cations. - *Radiochimica Acta*, **79**, 37–49.
- LAKSHITANOV, L. Z. & STIPP, S. L. S. (2004). - Experimental study of europium (III) coprecipitation with calcite. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **68**(4), 819–827.
- LE PETIT, G. & GRANIER, G. (2002). - Spectrométrie gamma appliquée aux échantillons de l'environnement. Tec & Doc. - Lavoisier.
- LEAD, J. R., HAMILTON-TAYLOR, J., DAVISON, W., & HARPER, M. (1999). - Trace metal sorption by natural particles and coarse colloids. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(11-12), 1661–1670.
- LEBRON, I. & SUAREZ, D. L. (1998). - Kinetics and mechanisms of precipitation of calcite as affected by  $p_{\text{CO}_2}$  and organic ligands at 25°C. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**(3), 405–416.
- LEDIN, M. (2000). - Accumulation of metals by microorganisms – processes and importance for soil systems. - *Earth-Science Reviews*, **51**(1-4), 1–31.
- LEDIN, M., KRANTZ-RULCKER, C., & ALLARD, B. (1999). - Microorganisms as metal sorbents : comparison with other soil constituents in multi-compartment systems. - *Soil Biology & Biochemistry*, **31**(12), 1639–1648.
- LEMANCEAU, P. & HEULIN, T. (1998). - La rhizosphère. In : STENGEL P., Ed, *Sol interface fragile*, 93–105. INRA.
- LIN, Q. & BROOKES, P. C. (1999). - An evaluation of the substrate-induced respiration method. - *Soil Biology & Biochemistry*, **31**(14), 1969–1983.
- LIVENS, F. R. & SINGLETON, P. (1991). - Plutonium and americium in soil organic matter. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **13**, 323–339.
- LOVLEY, D. R. (1993). - Dissimilatory microbial reduction. - *Annual Review of Microbiology*, **47**, 263–290.
- LU, N., KUNG, K. S., MASON, C. F. V., TRIAY, I. R., COTTER, C. R., PAPPAS, A. J., & PAPPAS, M. E. G. (1998). - Removal of plutonium-239 and americium-241 from Rocky Flats soil by leaching. - *Environmental Science & Technology*, **32**(3), 370–374.
- LUHRMANN, L., NOSECK, U., & TIX, C. (1998). - Model of contaminant transport in porous media in the presence of colloids applied to actinide migration in column experiments. - *Water Resources Research*, **34**(3), 421–426.
- LUXMOORE, R. J. (1981). - Micro-, meso-, and macroporosity of soil. - *Soil Science Society of America Journal*, **45**, 671.
- LYNCH, J. M. & WHIPPS, J. M. (1990). - Substrate flow in the rhizosphere. - *Plant and Soil*, **129**, 1–10.

- MA, H. & SELIM, H. M. (1995). - Transport of a nonreactive solute in soils : a two-flow domain approach. - *Soil Science*, **159**(4), 1–10.
- MA, L. & SELIM, H. M. (1996). - Solute transport in soils under conditions of variable flow velocities. - *Water Resources Research*, **32**(11), 3277–3283.
- MADSEN, E. L. & ALEXANDER, M. (1985). - Effects of chemical speciation on the mineralization of organic compounds by microorganisms. - *Applied and Environmental Microbiology*, **50**, 342–349.
- MAGESAN, G. N., VOGELER, I., SCOTTER, D. R., CLOTHIER, B. E., & TILLMAN, R. W. (1995). - Solute movement through two unsaturated soils. - *Australian Journal of Soil Research*, **33**, 585–596.
- MARAQA, M. A., WALLACE, R. B., & VOICE, T. C. (1997). - Effects of degree of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **25**(3-4), 199–218.
- MARQUARDT, C. (2000). - Influence of humic acids on the migration behaviour of radioactive and non-radioactive substances under conditions close to nature. Final Report FZKA 6557, Forschungszentrum Karlsruhe.
- MARSCHNER, B. & BREDOW, A. (2002). - Temperature effects on release and ecologically relevant properties of dissolved organic carbon in sterilised and biologically active soil samples. - *Soil Biology & Biochemistry*, **34**(4), 459–466.
- MARTENS, J. (1993). - Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols : application au transfert du Pentachlorophenol en colonnes. - *Thèse de doctorat*. - Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- MARTENS, R. (1995). - Current methods for measuring microbial biomass C in soil : potentials and limitations. - *Biology and Fertility of Soils*, **19**, 87–99.
- MARTIN-GARIN, A. (2000). - Méthodologie d'étude et modélisation du transport des éléments traces dans les aquifères. Application à la migration du Cadmium dans un milieu saturé riche en calcite. - *Thèse de doctorat*. - Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- MARTIN-GARIN, A., VAN CAPPELLEN, P., & CHARLET, L. (2003). - Aqueous cadmium uptake by calcite : a stirred flow-through reactor study. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **67**(15), 2763–2774.
- MATHERON, G. & DE MARSILY, G. (1980). - Is transport in porous media always diffusive? A counterexample.. - *Water Resources Research*, **16**(5), 901–917.
- MATSUBAYASHI, U., DEVKOTA, L. P., & TAKAGI, F. (1997). - Characteristics of the dispersion coefficient in miscible displacement through a glass beads medium. - *Journal of Hydrology*, **192**(1-4), 51–64.
- MATSUNAGA, T., UENO, T., AMANO, H., TKATCHENKO, Y., KOVALYOV, A., WATANABE, M., & ONUMA, Y. (1998). - Characteristics of Chernobyl-derived radionuclides in particulate form in surface waters in the exclusion zone around the Chernobyl Nuclear Power Plant. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **35**(1-3), 101–113.
- MAXWELL III, S. & NICHOLS, S. (1998). - Actinide recovery method for large soil

- samples. *In* : 44th Annual Bioassay, Analytical and Environmental Conference, Nov. 15-20. - Albuquerque, NM, USA - Westinghouse Savannah River Company WSRC-MS-98-00647.
- MBOULOU, M. O., HURTGEN, C., HOFKENS, K., & VANDECASTEELE, C. (1998). - Vertical distributions in the Kapachi soil of the plutonium isotopes (Pu-238, Pu-239, Pu-240, Pu-241), of Am-241, and of Cm-243, Cm-244, eight years after the Chernobyl accident. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **39**(3), 231–237.
- MCCARTHY, J. F., SANFORD, W. E., & STAFFORD, P. L. (1998a). - Lanthanide field tracers demonstrate enhanced transport of transuranic radionuclides by natural organic matter. - *Environmental Science & Technology*, **32**(24), 3901–3906.
- MCCARTHY, J. F., CZERWINSKI, K. R., SANFORD, W. E., JARDINE, P. M., & MARSH, J. D. (1998b). - Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **30**(1-2), 49–77.
- MECHERRI, O. M., BUDIMAN-SASTROWARDOYO, P., ROUCHAUD, J.-C., & FEDOROFF, M. (1990). - Study of neodymium sorption on orthose and calcite for radionuclide migration modelling in groundwater. - *Radiochimica Acta*, **50**, 169–175.
- MENCH, M., MOREL, J. L., GUCKERT, A., & GUILLET, B. (1988). - Metal binding with root exudates of low molecular weight. - *Journal of Soil Science*, **39**(4), 521–527.
- MERROUN, M. L., BEN CHEKROUN, K., ARIAS, J. M., & GONZALEZ-MUNOZ, M. T. (2003). - Lanthanum fixation by *Myxococcus xanthus* : cellular location and extracellular polysaccharide observation. - *Chemosphere*, **52**(1), 113–120.
- MICHEL, H., GASPARRO, J., BARCI-FUNEL, G., DALMASSO, J., ARDISSON, G., & SHAROVAROV, G. (1999). - Radioanalytical determination of actinides and fission products in Belarus soils. - *Talanta*, **48**(4), 821–825.
- MICHEL, H., BARCI-FUNEL, G., DALMASSO, J., ARDISSON, G., APPLEBY, P. G., HAWORTH, E., & EL-DAOUSHY, F. (2002). - Plutonium and americium inventories in atmospheric fallout and sediment cores from Blelham Tarn, Cumbria (UK). - *Journal of Environmental Radioactivity*, **59**(2), 127–137.
- MORELLO, M., CAVALIÉ, I., GRASSET, G., CAMILLERI, V., & PONCET-BONNARD, D. (2001). - Uranium : Propriétés des isotopes et méthodes de dosage susceptibles d'être mises en oeuvre au laboratoire de radioécologie expérimentale. Rapport IRSN/DPRE/SERLAB 01-45, Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire.
- MORI, A., ALEXANDER, W. R., GECKEIS, H., HAUSER, W., SCHAFER, T., EIKENBERG, J., FIERZ, T., DEGUELDRE, C., & MISSANA, T. (2003). - The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site : influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock. - *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, **217**(1-3), 33–47.
- MORRIS, K. & RAISWELL, R. (2002). - Biogeochemical cycles on remobilisation of the actinide elements. *In* : KEITH-ROACH M. J. & LIVENS F. R., Eds, *Interactions of microorganisms with radionuclides*, Radioactivity in the environment, Vol.2, 101–141. Elsevier.
- MOULIN, V., ROBOUCH, P. B., VITORGE, P., & ALLARD, B. (1988). - Environmental

- behaviour of Americium(III) in natural waters. - *Radiochimica Acta*, **44/45**, 33–37.
- MOULIN, V., STAMMOSE, D., & OUZOUNIAN, G. (1992). - Actinide sorption at oxide-water interfaces : application to alpha alumina and amorphous silica. - *Applied Geochemistry*, **Suppl. issue(1)**, 163–166.
- MOULIN, V. & MOULIN, C. (1995). - Fate of actinides in the presence of humic substances under conditions relevant to nuclear waste disposal. - *Applied Geochemistry*, **10(5)**, 573–580.
- MUSY, A. & SOUTTER, M. (1991). - Physique du sol. Gérer l'environnement, Vol. 6. - Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne.
- NEA (1997). - Actinide separation chemistry in nuclear waste streams and materials. Technical Report NEA/NSC/DOC(97)19, NEA/OCDE.
- NETTO, A. M., PIERITZ, R. A., & GAUDET, J. P. (1999). - Field study on the local variability of soil water content and solute concentration. - *Journal of Hydrology*, **215(1-4)**, 23–37.
- NEUMAN, S. P. (1990). - Universal scaling of hydraulic conductivities and dispersivities in geological media. - *Water Resources Research*, **26**, 1749–1758.
- NGUYEN, C. & GUCKERT, A. (2001). - Short-term utilisation of C-14-[U]glucose by soil microorganisms in relation to carbon availability. - *Soil Biology & Biochemistry*, **33(1)**, 53–60.
- NISBET, A., SALBU, B., & SHAW, S. (1993). - Association of radionuclides with different molecular size fractions in soil solution : implications for plant uptake. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **18**, 71–84.
- OADES, J. M. (1993). - The role of biology in the formation, stabilization and degradation of soil structure. - *Geoderma*, **56(1-4)**, 377–400.
- OECD (2000). - Absorption - desorption using a batch equilibrium method. Test guidelines 106, Organisation for Economic Co-operation and Development. Updated Guideline, adopted 21st January 2000.
- ÖSTHOLS, E. & WANNER, H. (2000). - The NEA Thermochemical Data Base Project. Technical report, OECD-NEA.
- OUTOLA, I. (2002). - Effect of industrial pollution on the behaviour of  $^{239,240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  and  $^{137}\text{Cs}$  in forest ecosystems. - *PhD thesis*. - University of Helsinki, Finland.
- PADILLA, I. Y., JIM YEH, T.-C., & CONKLIN, M. H. (1999). - The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. - *Water Resources Research*, **35(11)**, 3303–3313.
- PALLUD, C. (2000). - Etude du fonctionnement hydrodynamique, microbiologique, multi-échelles d'un sol soumis à un apport de solutés : application à l'ammonium et au 2,4-D. - *Thèse de doctorat*. - Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- PANG, L., GOLTZ, M., & CLOSE, M. (2003). - Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **60**, 123–134.
- PANSU, M. & GAUTHEYROU, J. (2003). - L'analyse du sol : minéralogique, organique et

minérale. - Springer-Verlag.

- PAVLOTSKAYA, F. I., POSPELOV, Y. N., MYASOEDOV, B. F., KUZNETSOV, Y. V., & LEGIN, V. K. (1991). - Behavior of transplutonium elements in the environment. - *Soviet Radiochemistry*, **33**, 307–313.
- PERFECT, E., SUKOP, M. C., & HASZLER, G. R. (2002). - Prediction of dispersivity for undisturbed soil columns from water retention parameters. - *Soil Science Society of America Journal*, **66**, 696–701.
- PERKINS, W. G. & THOMAS, C. (1980). - Worldwide fallout. In : HANSON W.-C., Ed, *Transuranic elements in the environment*, 45–82. DOE/TIC 22800.
- PFANNKUCH, H. O. (1963). - Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux. - *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, **18**(2), 215–270.
- PIRIOU, B., FEDOROFF, M., JEANJEAN, J., & BERCIS, L. (1997). - Characterization of the sorption of Europium(III) on calcite by site-selective and time-resolved luminescence spectroscopy. - *Journal of colloid and interface science*, **194**, 440–447.
- POURCELOT, L., LOUVAT, D., GAUTHIER-LAFAYE, F., & STILLE, P. (2003). - Formation of radioactivity enriched soils in mountain areas. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **68**(3), 215–233.
- RAO, P. S. C., ROLSTON, D., & JESSUP, R. (1980). - Experimental and mathematical description of nonadsorbed solute transfer by diffusion in spherical aggregates. - *Soil Science Society of America Journal*, **44**, 1139–1146.
- REARDON, E. (1981). - Kd's - Can they be used to describe reversible ion sorption reactions in contaminant migration?. - *Groundwater*, **19**(3), 279–286.
- RENELLA, G., CHAUDRI, A. M., & BROOKES, P. C. (2002). - Fresh additions of heavy metals do not model long-term effects on microbial biomass and activity. - *Soil Biology & Biochemistry*, **34**(1), 121–124.
- ROTH, K. (1996). - Lecture notes in Soil Physics, version 3.2. - Institute of Soil Science, University of Hohenheim.
- ROUESSAC, F. & ROUESSAC, A. (2000). - Analyse chimique - Méthodes et techniques instrumentales modernes. - Dunod, 5<sup>e</sup> édition.
- ROULIER, S. (1999). - Caractérisation hydro-dispersive in-situ de sols non saturés par infiltration d'eau et de soluté. Cas des sols structurés et hétérogènes. - *Thèse de doctorat*. - Université Joseph Fourier, Grenoble I.
- ROUSSEL-DEBET, S. (1999). - Bilan bibliographique. comportement des actinides transuraniens en milieu terrestre. conséquences en matière de modélisation des transferts aux végétaux. Rapport DPRE/SERLAB - 99/019, IPSN.
- ROUSSEL-DEBET, S., COLLE, C., & HURTEVENT, P. (1997). - Biodisponibilité des transuraniens dans les sols (I). Expérimentations 1997. Rapport IPSN/DPRE/SERE 97/040, IPSN.
- ROUSSEL-DEBET, S., COLLE, C., HURTEVENT, P., & MORELLO, M. (2000). - Influence d'acides organiques sur la désorption de l'américium 241 et du neptunium 237 à partir d'un sol cultivé acide. - *Radioprotection*, **35**(4), 505–518.

- RUBIO MONTERO, P. & MARTIN SANCHEZ, A. (2001). - Plutonium contamination from accidental release or simply fallout : study of soils at Palomares (Spain). - *Journal of Environmental Radioactivity*, **55**(2), 157–165.
- SALVAGE, K. M. & YEH, G.-T. (1998). - Development and application of a numerical model of kinetic and equilibrium microbiological and geochemical reactions (BIOKE-MOD). - *Journal of Hydrology*, **209**(1-4), 27–52.
- SARDIN, M. (1993). - Modélisation du transport transitoire de solutés en milieu poreux : les modèles linéaires. *In* : Sci. Géol. Bull., volume 46. - 197–216, Strasbourg.
- SCHAFFER, T., ARTINGER, R., DARDENNE, K., BAUER, A., SCHUESSLER, W., & KIM, J. I. (2003). - Colloid-borne americium migration in Gorleben groundwater : Significance of iron secondary phase transformation. - *Environmental Science & Technology*, **37**(8), 1528–1534.
- SCHOEN, R., GAUDET, J. P., & BARIAC, T. (1999). - Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. - *Journal of Hydrology*, **215**(1-4), 70–81.
- SCHULTZ, M. K., BURNETT, W. C., & INN, K. G. W. (1998). - Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **40**(2), 155–174.
- SCHWEICH, D. & SARDIN, M. (1981). - Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns - a review. - *Journal of Hydrology*, **50**, 1–33.
- SCHWEICH, D. & SARDIN, M. (1985). - Transient ion exchange and solubilization of limestone in an oil field sandstone : experimental and theoretical wavefront analysis. - *AICHE*, **31**(11), 1882–1890.
- SCHWEICH, D. & SARDIN, M. (1986). - Interactions physico-chimiques en présence d'un écoulement. *In* : AIEA, Ed, *Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation : applications aux études de migration en milieu aqueux*, IAEA-TECDOC-367, 59–106. Vienne.
- SERNE, R., FELMY, A. R., CANTRELL, K., KRUPKA, K., CAMPBELL, J., BOLTON JR., H., & FREDRICKSON, J. (1996). - Characterization of radionuclide-chelating agent complexes found in low-level radioactive decontamination waste. Literature review. Report NUREG/CR-6124, PNL-8856, Pacific Northwest National Laboratory.
- SERNE, R., CANTRELL, K., LINDENMEIER, C. W., OWEN, A. T., KUTNYAKOV, I. V., & FELMY, A. R. (2002). - Radionuclide-chelating agent complexes in low-level radioactive decontamination waste : Stability, adsorption and transport potential. Report PNNL-13774, Pacific Northwest National Laboratory.
- SEYFRIED, M. S. & RAO, P. S. C. (1987). - Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil : preferential flow effects. - *Soil Science Society of America Journal*, **51**, 1434–1444.
- SHABANA, E. I. & AL-SHAMMARI, H. L. (2001). - Assessment of the global fallout of plutonium isotopes and americium-241 in the soil of the central region of Saudi Arabia. - *Journal of Environmental Radioactivity*, **57**(1), 67–74.
- SHEPPARD, M. I. & THIBAUT, D. (1990). - Default soil solid/liquid partition coefficients,

- Kds, for four major soil types : a compendium. - *Health physics*, **59**(4), 471–482.
- SIGG, L., BEHRA, P., & STUMM, W. (2000). - Chimie des milieux aquatiques. - Dunod, Paris, 3rd edition.
- SILVA, R. J., BIDOGLIO, G., RAND, M. H., ROBOUCH, P. B., WANNER, H., & PUIGDOMENECH, I. (1995). - Chemical thermodynamics of Americium. Chemical Thermodynamics, Vol.2. - North-Holland.
- SKOPP, J., GARDNER, W. R., & TYLER, E. J. (1981). - Solute movement in structured soils : two region mode with small interaction. - *Soil Science Society of America Journal*, **45**, 837–842.
- SMITH, R. M. & MARTELL, A. E. (2001). - NIST critically selected stability constants of metal complexes database, version 6.0 for Windows, u.s. department of commerce.
- SOKOLIK, G. A., OVSYANNIKOVA, S. V., & KIMLENKO, I. M. (2003). - Effect of humic substances on plutonium and americium speciation in soils and soil solutions. - *Radiochemistry*, **45**(2), 176–181.
- SPOSITO, G. (1989). - The Chemistry of Soils. - Oxford University Press.
- STENSTRÖM, J., SVENSSON, K., & JOHANSSON, M. (2001). - Reversible transition between active and dormant microbial states in soil. - *FEMS Microbiology Microbiology Ecology*, **36**, 93–104.
- STEVENS, T. & HOLBERT, B. (1995). - Variability and density dependence of bacteria in terrestrial subsurface samples : implications for enumeration. - *Journal of Microbiological Methods*, **21**, 283–292.
- STIPP, S. L. (1991). - Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1723–1736.
- STIPP, S. L. S. (1999). - Toward a conceptual model of the calcite surface : hydration, hydrolysis, and surface potential. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**(19-20), 3121–3131.
- STIPP, S., LAKSHTANOVA, L., JENSENA, J., & BAKERB, J. (2003). - Eu<sup>3+</sup> uptake by calcite : Preliminary results from coprecipitation experiments and observations with surface-sensitive techniques. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **61**, 33–43.
- STRANGE, R. N. (2000). - Soil microbiology - Notes for 7 lectures. <http://www.ucl.ac.uk/biology/teaching/b233pa.1.htm>.
- STRÖM, L., OWEN, A. G., GODBOLD, D. L., & JONES, D. L. (2001). - Organic acid behaviour in a calcareous soil : sorption reactions and biodegradation rates. - *Soil Biology & Biochemistry*, **33**(15), 2125–2133.
- STROBEL, B. W. (2001). - Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil solution. A review. - *Geoderma*, **99**, 169–198.
- STROBEL, B. W., BERNHOFT, I., & BORGGGAARD, O. K. (1999). - Low-molecular-weight aliphatic carboxylic acids in soil solutions under different vegetations determined by capillary zone electrophoresis. - *Plant and Soil*, **212**(2), 115–121.
- STUMM, W. & MORGAN, J. J. (1996). - Aquatic chemistry. - John Wiley and Sons inc,

New York, 3rd edition.

- SUN, L.-M. & MEUNIER, F. (2003). - Adsorption - aspects théoriques. - *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des Procédés*, **J 2 730**, 1–16.
- SZENKNECT, S. (2001). - Transfert d'eau et de soluté en colonne non saturée : étude bibliographique. Rapport DPRE/SERGD - 02-24, IPSN.
- SZENKNECT, S. (2003). - Transferts de radioéléments en zone non saturée. Etude expérimentale et modélisation appliquées au site pilote de Tchernobyl. - *Thèse de Doctorat*. - Université Joseph Fourier Grenoble I.
- SZMIGIELSKA, A. M., VAN REES, K. C. J., CIESLINSKI, G., & HUANG, P. M. (1997). - Comparison of liquid and gas chromatography for analysis of low molecular weight organic acids in rhizosphere soil. - *Communications in Soil science and plant analysis*, **28**(1/2), 99–112.
- TATE, R. L. (1995). - Soil Microbiology. - John Wiley & Sons, Inc, New York.
- TAYLOR, C. & VIRARAGHAVAN, T. (1999). - A bench-scale investigation of land treatment of soil contaminated with diesel fuel. - *Chemosphere*, **39**(10), 1583–1593.
- TEBES-STEVENS, C., VALOCCHI, A. J., VANBRIESEN, J. M., & RITTMANN, B. E. (1998). - Multicomponent transport with coupled geochemical and microbiological reactions : model description and example simulations. - *Journal of Hydrology*, **209**(1-4), 8–26.
- TEXIER, A. C., ANDRÈS, Y., ILLEMASSENE, M., & LE CLOIREC, P. (2000). - Characterisation of lanthanide ions binding sites in the cell wall of *Pseudomonas aeruginosa*. - *Environmental Science & Technology*, **34**(4), 610–615.
- TICKNOR, K. V., VILKS, P., & VANDERGRAAF, T. T. (1996). - The effect of fulvic acid on the sorption of actinides and fission products on granite and selected minerals. - *Applied Geochemistry*, **11**(4), 555–565.
- TOPCUOGLU, S., GÜNGÖR, N., & KIRBASOGLU, C. (2002). - Distribution coefficient (Kd) and desorption rates of <sup>137</sup>Cs and <sup>241</sup>Am in Black Sea sediments. - *Chemosphere*, **49**(10), 1367–1373.
- TORIDE, N., LEIJ, F., & VAN GENUCHTEN, M. T. (1993). - A comprehensive set of analytical solutions for nonequilibrium solute transport with first order decay and zero-order production. - *Water Resources Research*, **29**(7), 2167–2182.
- TORRES, R. A. & CHOPPIN, G. (1984). - Europium(III) and Americium(III) stability constants with humic acids. - *Radiochimica Acta*, **35**(1-2), 143–148.
- UK ENVIRONMENT AGENCY (2003). - Radionuclides handbook. Report P3-101/SP1b, UK Environment Agency.
- ULLMAN, W. & WELCH, A. (2002). - Organic ligands and feldspar dissolution. *In* : Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry : A Tribute to David A. Crerar. The Geochemical Society.
- U.S. DOE (2000). - Buried transuranic-contaminated waste information for U.S. Department of Energy facilities. Technical report, U.S. Department of Energy, Office of Environmental Management.

- VAN CAPPELLEN, P. & WANG, Y. (1995). - Metal cycling in surface sediments : modeling the interplay of transport and reaction. *In* : ALLEN H. E., Ed, *Metal Contaminated Aquatic Sediments*, 21–64. Ann Arthor Press, London.
- VAN CAPPELLEN, P., CHARLET, L., STUMM, W., & WERSIN, P. (1993). - A surface complexation model of the carbonate mineral-aqueous solution interface. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 3505–3518.
- VAN DER LEE, J. (1997). - Modélisation du comportement géochimique et du transport des radionucléides en présence de colloïdes. - *Thèse de doctorat*. - Ecole des Mines de Paris.
- VAN DER LEE, J. (1998). - Thermodynamic and mathematical concepts of CHESS. Rapport LHM/RD/98/39, Ecole des Mines de Paris.
- VAN DER LEE, J. & DE WINDT, L. (2001). - Present state and future directions of modeling of geochemistry in hydrogeological systems. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **47**(2-4), 265–282.
- VAN DER LEE, J., DE WINDT, L., LAGNEAU, V., & GOBLET, P. (2003a). - Module-oriented modeling of reactive transport with HYTEC. - *Computers & Geosciences*, **29**(3), 265–275.
- VAN DER LEE, J., DE WINDT, L., LAGNEAU, V., & LOMENECH, C. (2003b). - Pôle géochimie-transport. novembre 1999 - octobre 2003. Rapport technique LHM/RD/03/45, Ecole des Mines de Paris. Centre d'Informatique Géologique.
- VAN GENUCHTEN, M. T. & WIERENGA, P. (1976). - Mass transfer studies on sorbing porous media I. Analytical solutions. - *Soil Science Society of America Journal*, **40**(4), 473–480.
- VAN HEES, P. A. W. (1999). - Determination of low molecular weight organic acids in soil solution by HPLC. - *Talanta*, **48**(1), 173–179.
- VAN HEES, P. A. W., LUNDSTROM, U. S., & GIESLER, R. (2000). - Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution - composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils. - *Geoderma*, **94**(2-4), 173–200.
- VANBRIESEN, J. M. & RITTMANN, B. E. (1999). - Modeling speciation effects on biodegradation in mixed metal/chelate systems. - *Biodegradation*, **10**(5), 315–330.
- VANBRIESEN, J. M. & RITTMANN, B. E. (2000). - Mathematical description of microbiological reactions involving intermediates. - *Biotechnology and Bioengineering*, **67**(1), 35–52.
- VAUCLIN, M. (1990). - Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol : revue et état de l'art. Note.
- VEJMELKA, P., KIENZLER, B., RÖMER, J., MARQUARDT, C., SOBALLA, E., GEYER, F., KISELY, T., & HEATHMAN, D. (2001). - Actinide migration experiment in the HRL ÄSPÖ, Sweden : Results of laboratory and in situ experiments (Part I). Report FZKA 6652, Forschungszentrum Karlsruhe.
- VILLARREAL, R. & SPALL, D. (1995). - Selection of actinide chemical analogues for WIPP tests. Report LA-UR-97-3407, Los Alamos National Laboratory.

- VILLERMAUX, J. (1993). - Génie de la réaction chimique, 2ème édition. Tec & Doc. - Lavoisier, Paris.
- VITORGE, P. (1999). - Chimie des actinides. - *Techniques de l'ingénieur, traité Génie nucléaire*, **BN 2**(BN 3 520).
- VOGEL, H. J. (2000). - A numerical experiment on pore size, pore connectivity, water retention, permeability, and solute transport using network models. - *European Journal of Soil Science*, **51**, 99–105.
- VOGEL, H. J. & ROTH, K. (2003). - Moving through scales of flow and transport in soil. - *Journal of Hydrology*, **272**(1-4), 95–106.
- VON GUNTEN, U. & ZOBRIST, J. (1993). - Biogeochemical changes in groundwater-infiltration systems : Column studies. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**(16), 3895–3906.
- VON GUNTEN, U. & FURRER, G. (2000). - Steady-state modelling of biogeochemical processes in columns with aquifer material : 2. Dynamics of iron-sulfur interactions. - *Chemical Geology*, **167**(3-4), 271–284.
- VULAVA, V. M., KRETZSCHMAR, R., RUSCH, U., GROLIMUND, D., WESTALL, J. C., & BORKOVEC, M. (2000). - Cation competition in a natural subsurface material : Modelling of sorption equilibria. - *Environmental Science & Technology*, **34**(11), 2149–2155.
- WANG, Y. & PAPENGUTH, H. W. (2001). - Kinetic modeling of microbially-driven redox chemistry of radionuclides in subsurface environments : coupling transport, microbial metabolism and geochemistry. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **47**(2-4), 297–309.
- WARDLE, D. & PARKINSON, D. (1990). - Response of the soil microbial biomass to glucose, and selective inhibitors, across a soil moisture gradient. - *Soil Biology & Biochemistry*, **22**, 825–834.
- WARWICK, P., CROUDACE, I. W., & CARPENTER, E. (1996). - Review of analytical techniques for the determination of americium 241 in soils and sediments. - *Applied Radiation and Isotopes*, **7**, 627–642.
- WATERS (1995). - Premiers pas en CIA, version 3.0. Note technique.
- WESTERGAARD, B., HANSEN, H. C. B., & BORGGAARD, O. K. (1998). - Determination of anions in soil solutions by capillary zone electrophoresis. - *Analyst*, **123**, 721–724.
- WHITE, D. C., FLEMMING, C. A., LEUNG, K. T., & MACNAUGHTON, S. J. (1998). - In situ microbial ecology for quantitative appraisal, monitoring, and risk assessment of pollution remediation in soils, the subsurface, the rhizosphere and in biofilms. - *Journal of Microbiological Methods*, **32**(2), 93–105.
- WINBERG, M. R. & GARCIA, R. (1995). - National low-level waste management program radionuclides report series. Vol. 14 Americium-241. Report DOE-LLW-130, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho.
- YAMAGUCHI, T. & NAKAYAMA, S. (1998). - Diffusivity of U, Pu and Am carbonate complexes in a granite from Inada, Ibaraki, Japan studied by through diffusion. - *Journal of Contaminant Hydrology*, **35**(1-3), 55–65.

- YAMAMOTO, M., YAMAMORI, S., KOMURA, K., & SAKANOUÉ, M. (1980). - Behaviour of plutonium and americium in soils. - *Journal of Radiation Research*, **21**, 204–212.
- YONG, P. & MACASKIE, L. E. (1997). - Removal of lanthanum, uranium and thorium from the citrate complexes immobilized cells of *Citrobacter* sp. in a flow-through reactor : implications for the decontamination of solutions containing plutonium. - *Biotechnology Letters*, **19**(3), 251–255.
- YOUNG, I. M. (1998). - Biophysical interactions at the root-soil interface : a review. - *Journal of Agricultural Science*, **130**, 1–7.
- ZACHARA, J., COWAN, C., & RESCH, C. (1991). - Sorption of divalent metals on calcite. - *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1549–1562.
- ZHANG, H. Y., HU, Z. D., YANG, G. L., SHI, Z. H., & SUN, H. W. (1998). - Study on migration behavior of organic acids of low molecular weights in capillary zone electrophoresis. - *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, **21**(17), 2645–2661.
- ZHANG, P.-C. & BRADY, P. V., Eds (2002). - Geochemistry of Soil Radionuclides, volume Number 59 of *SSSA Special Publication*. - Soil Science Society of America.
- ZHENG, Z. P., AAGAARD, P., & BREEDVELD, G. D. (2002). - Sorption and anaerobic biodegradation of soluble aromatic compounds during groundwater transport. 1. Laboratory column experiments. - *Environmental Geology*, **41**(8), 922–932.
- ZHU, C. (2003). - A case against K<sub>d</sub>-based transport models : natural attenuation at a mill tailings site. - *Computers & Geosciences*, **29**(3), 351–359.



# Annexes



# Annexe A

## Sol de Cadarache

### Figures

---

A.1	Diffractogrammes RX du sol CAD. . . . .	249
A.2	Cartographie EDX d'une zone à calcite et quartz authigènes. . . .	251
A.3	Cartographies EDX de zones à calcite tubulaire. . . . .	252
A.4	Cartographie EDX d'un réseau alvéolaire carbonaté. . . . .	253
A.5	Cartographie EDX d'un oxyde de fer. . . . .	254
A.6	Cartographie EDX d'une zone à quartz automorphe et argiles. . .	254
A.7	Isotherme de sorption BET au N <sub>2</sub> du sol CAD (80 °C – 900 min). .	255
A.8	Aperçu de la diversité bactérienne du sol CAD. . . . .	256

---

### Tables

---

A.1	Analyses pédologiques complètes du sol CAD . . . . .	246
-----	--	-----

---

# 1 Analyses pédologiques complètes du sol CAD

TAB. A.1 – Analyses pédologiques complètes du sol CAD

<b>Taux d'éléments grossiers (graviers, cailloux)</b>	[g · kg <sup>-1</sup> ]	
– Cailloux		0
– Graviers		3
– Terre fine		997
<b>Granulométrie 5 fractions sans décarbonatation</b>	[g · kg <sup>-1</sup> ]	
– Argile (< 2µm)		179
– Limon fin (2 – 20µm)		180
– Limon grossier (20 – 50µm)		253
– Sable fin (50 – 200µm)		297
– Sable grossier (200 – 2000µm)		91
<b>Perte au feu à 1100 °C</b>	[g · kg <sup>-1</sup> ]	165
<b>pH eau</b>		8,4
<b>pH KCl</b>		7,8
<b>Calcaire (CaCO<sub>3</sub>) total</b>	[g · kg <sup>-1</sup> ]	258
<b>Capacité d'échange cationique</b>	[cmol+ · kg <sup>-1</sup> ]	
– CEC méthode Metson		6,3
– CEC Cobaltihexammine		11,7
dont cations échangeables Cobaltihexammine		
– Ca		11,19
– Mg		0,31
– K		0,19
– Na		0,03
– Al		0,02
– H <sup>+</sup>		< 0,05
<b>Carbone et Azote selon NF 10694 et 13878</b>	[g · kg <sup>-1</sup> ]	
– C organique		12,41
– Matières organiques		21,3
– N organique		1,04
<b>Rapport C organique sur N total</b>		11,93

(Suite à la page suivante)

TAB. A.1 – suite

<b>Azote nitrique (N de NO<sub>3</sub>)</b>	[mg · kg <sup>-1</sup> ]	< 0,10
<b>Azote ammoniacal (N de NH<sub>4</sub>)</b>	[mg · kg <sup>-1</sup> ]	3,00
<b>Phosphore (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) méthode Olsen</b>	[g · kg <sup>-1</sup> ]	0,002
<b>Analyse élémentaire total HF</b>	[g · 100g <sup>-1</sup> ]	
– Ca		10,70
– Mg		0,57
– K		1,13
– Na		0,55
– Fe		2,44
– P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		0,094
– Cu		0,00299
– Mn		0,07572
– Zn		0,00772
<b>Analyse après fusion alcaline</b>	[g · 100g <sup>-1</sup> ]	
– Si		24,90
– Al		3,96
– Ti		0,23
<b>Si, Al, Fe par méthode TAMM en obscurité (oxalate)</b>	[g · 100g <sup>-1</sup> ]	
– Si		0,041
– Al		0,146
– Fe		0,132
<b>Si, Al, Fe par méthode Mehra-Jackson (CBD)</b>	[g · 100g <sup>-1</sup> ]	
– Si		0,084
– Al		0,093
– Fe		1,123
<b>Fe méthode Deb</b>	[g · 100g <sup>-1</sup> ]	1,27
<b>Mn méthode Deb</b>	[g · kg <sup>-1</sup> ]	0,72
<b>Mn facilement réductible</b>	[g · kg <sup>-1</sup> ]	0,372

## Contacts

**INRA – Laboratoire d'Analyses des Sols**

273, rue de Cambrai – 62000 ARRAS – France – Tél. (33) 03.21.21.86.00

## 2 Minéralogie déterminative par Diffractométrie des Rayons X

### Conditions analytiques

Appareillage : SIEMENS™ D5000 automatisé

#### Conditions expérimentales :

- balayage de 4 à 84  $2\theta$  pour les poudres  
balayage de 2 à 36  $2\theta$  sur lames orientées (N = normales - G = glycolées pendant 12 heures en tension de vapeur - C = chauffées à 490°C pendant 4 heures)
- vitesse de balayage de : 0,02  $2\theta$ /seconde
- échantillon tournant pour les poudres - échantillon fixe pour les lames orientées

Traitements des spectres : Logiciel Diffrac AT

Estimation des proportions d'argiles : par surface de pics

### Résultats échantillon CAD :

Quartz faible à présent ( $\sim 38$  %)

Calcite présente ( $\sim 45$  %)

Microcline en traces

Plagioclase traces à faible

Chlorite traces à faible

Illite/Mica en traces

Margarite possible en traces

Fraction phylliteuse en traces à faibles et composée comme suit et sur base 100 :

Illite/Mica  $\sim 60$  %

Chlorite  $\sim 33$  % avec :

Chlorite gonflante vraisemblablement  $\sim 7$  %

Kaolinite (probable) en traces

### Diffractogrammes

- 1 diffractogramme sur poudre (sol total)
- 1 diffractogramme sur lames orientées N (fraction phylliteuse)

### Contacts

**BRGM – Service Analyse et Caractérisation Minérale**

Unité de caractérisation minérale

B.P. 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 – France – Tél. (33) 02.38.64.34.34

Contacts : A. BATEL – Chef de Produit Analyse

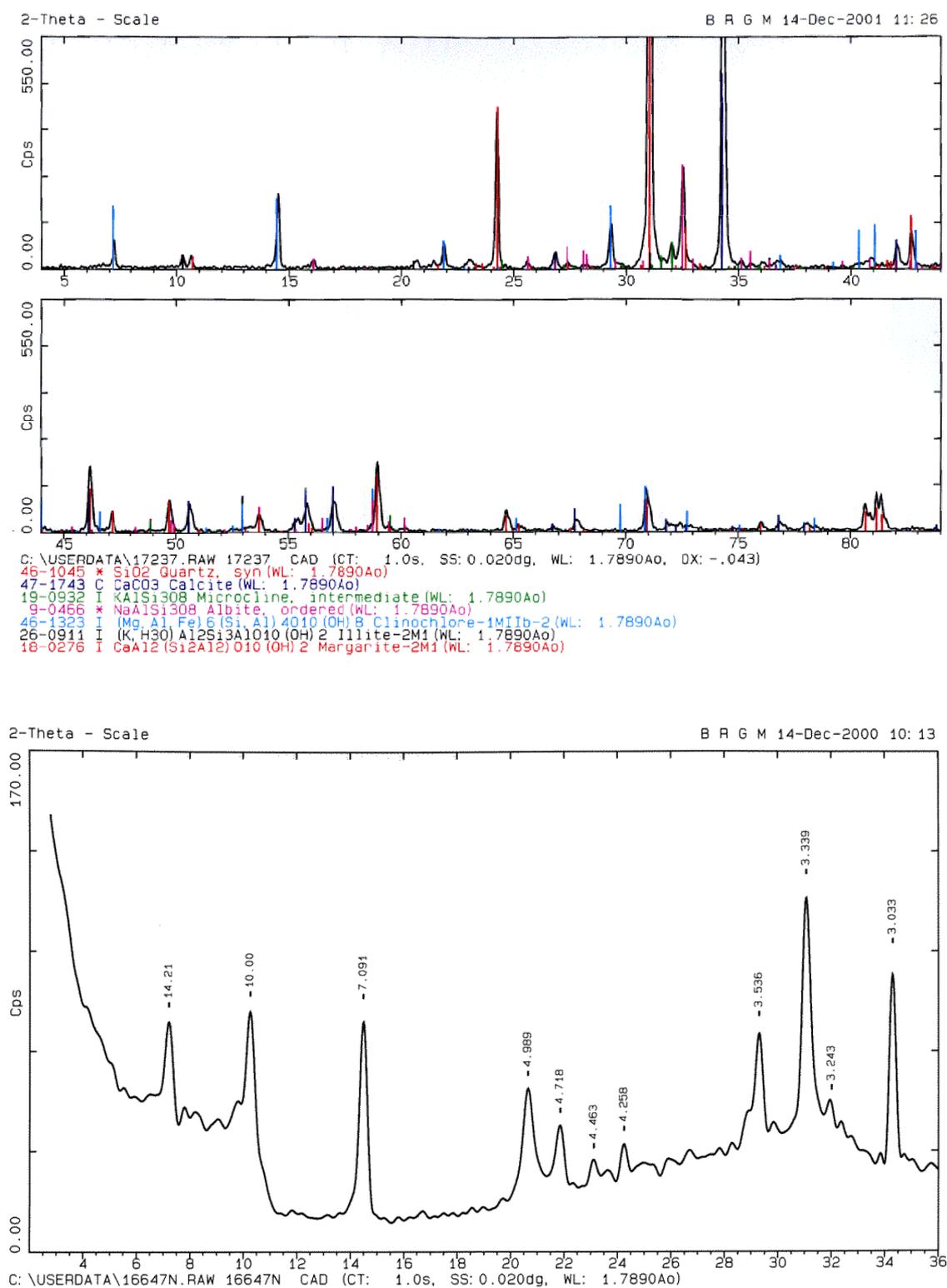


FIG. A.1 – Diffractogrammes RX du sol CAD. A) sur poudre (sol total) et B) sur lames orientées N (fraction phylliteuse)

### **3 Minéralogie descriptive par Microscopie Électronique à Balayage**

#### **Conditions analytiques**

**Appareillage :** HITACHI™ S-3500N – EDX OXFORD™ Link Pentafet

**Conditions expérimentales :**

- Préparation de l'échantillon : collage du sol sur plot carboné + métallisation au carbone
- Tension d'accélération de 15 keV et détection en électrons secondaires
- Cartographie par EDX : surface de détection de 10 mm<sup>2</sup>, résolution de 133 eV
- Exploitation des cartographies avec logiciel ISIS 300

#### **Cartographies EDX des constituants du sol CAD**

- Différentes formes de calcite (rhomboédrique, alvéolaire, tubulaire)
- Oxyde de fer

#### **Contacts**

**IRSN – DPRE/SERGD/Laboratoire d'Étude des Stockages de Surface**  
B.P. 17 – 92262 FONTENAY-AUX-ROSES CEDEX – France – Tél. (33) 01.58.35.92.57  
Contacts : E. TINSEAU / D. STAMMOSE

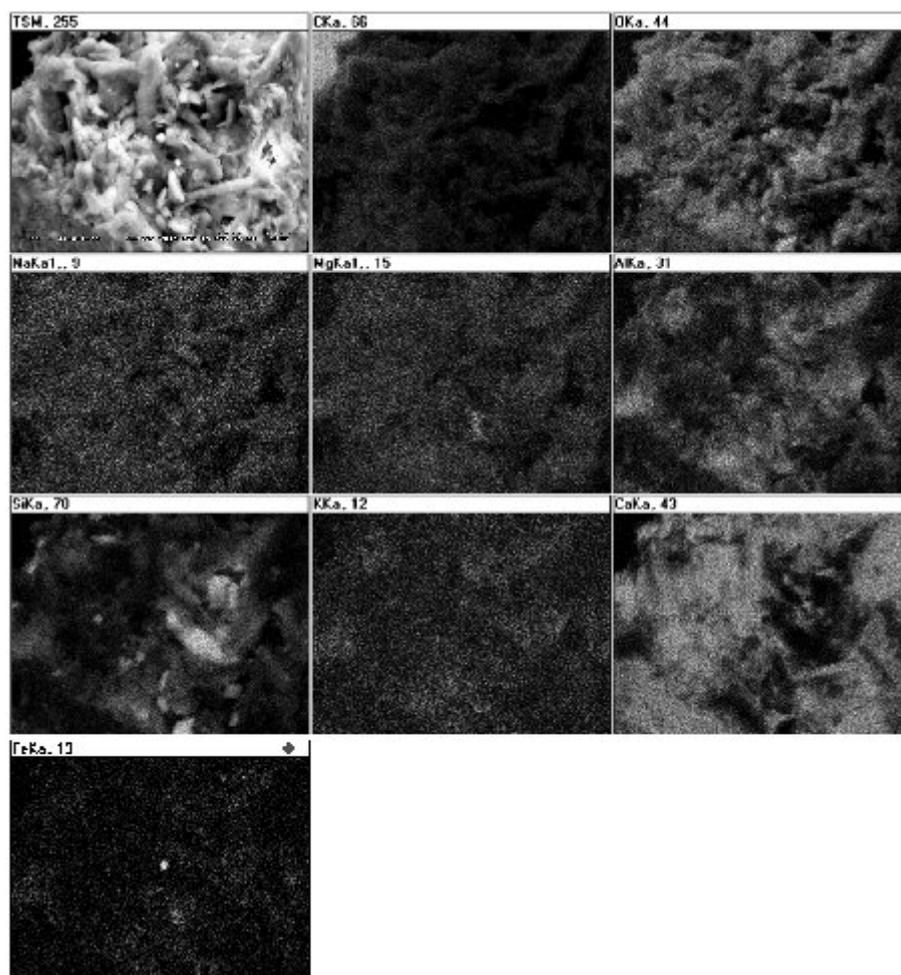


FIG. A.2 – Cartographie EDX d'une zone à calcite authigène (grains rhomboédriques) et quartz authigène (grains bipyramidés)

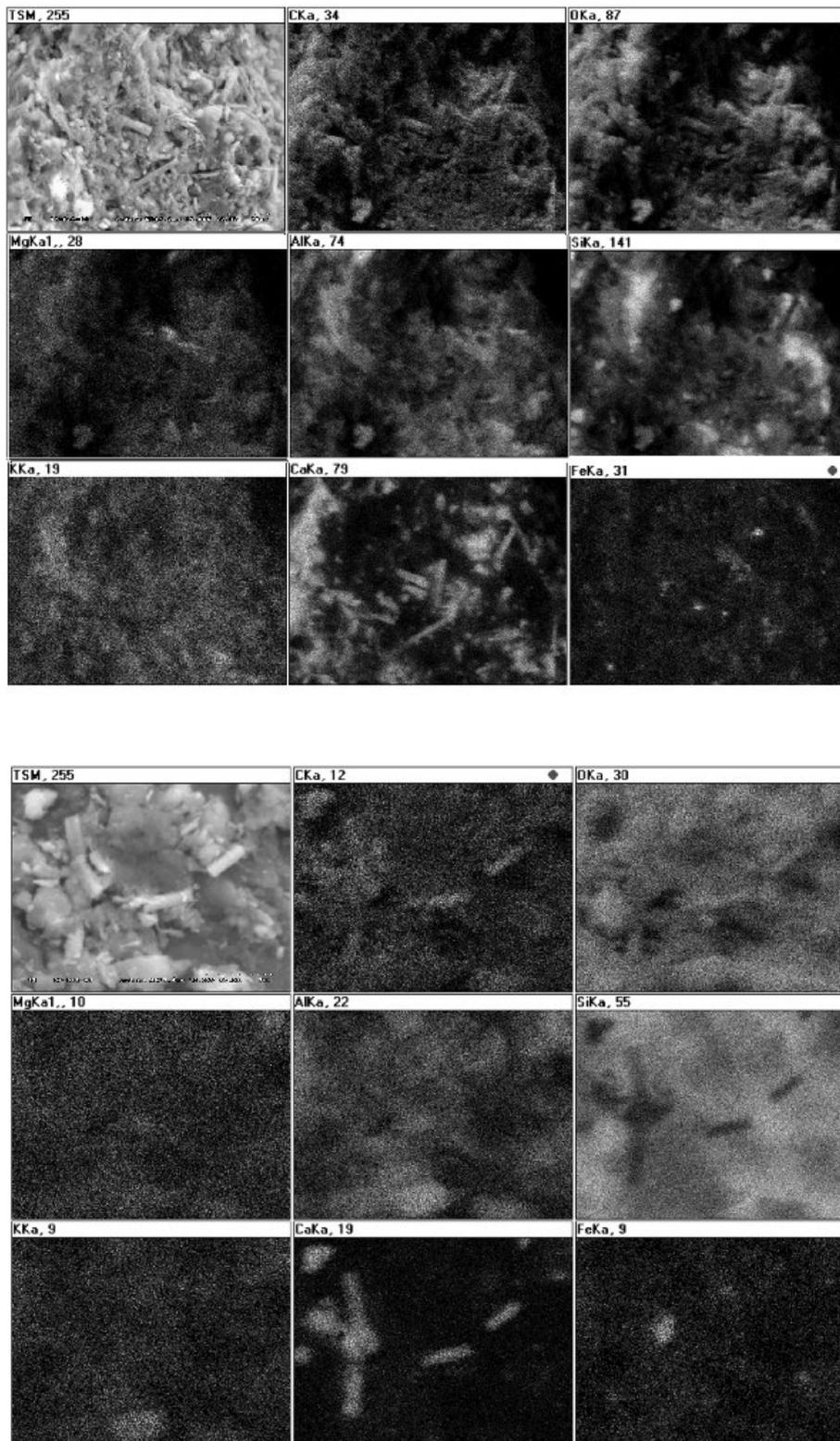


FIG. A.3 – Cartographies EDX de zones à calcite tubulaire. Noter la présence d'une association Fe-Ca (ankérite  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ ?) dans la figure du bas

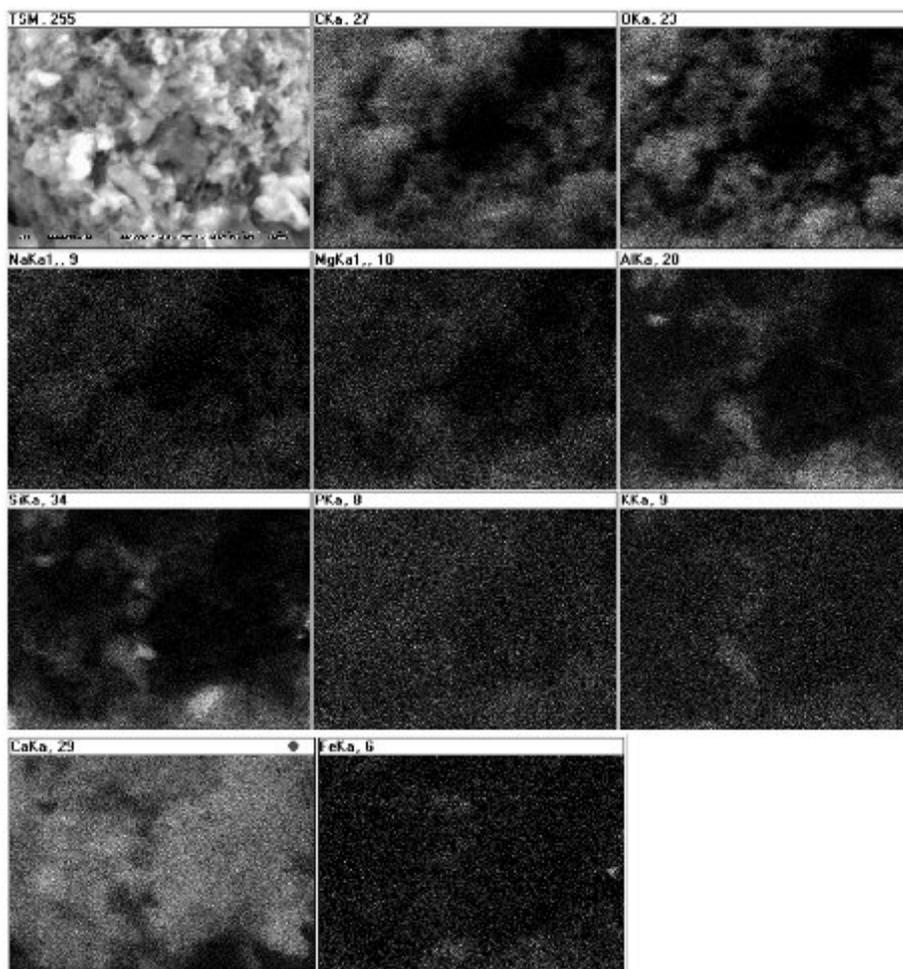


FIG. A.4 – Cartographie EDX d'un réseau alvéolaire carbonaté.

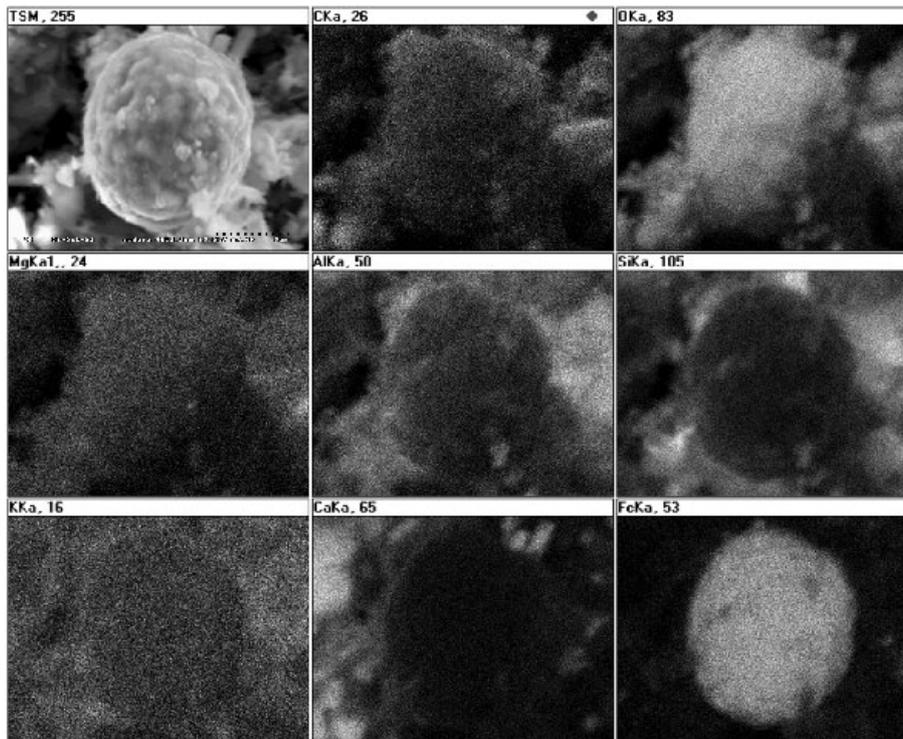


FIG. A.5 – Cartographie EDX d'un oxyde de fer.

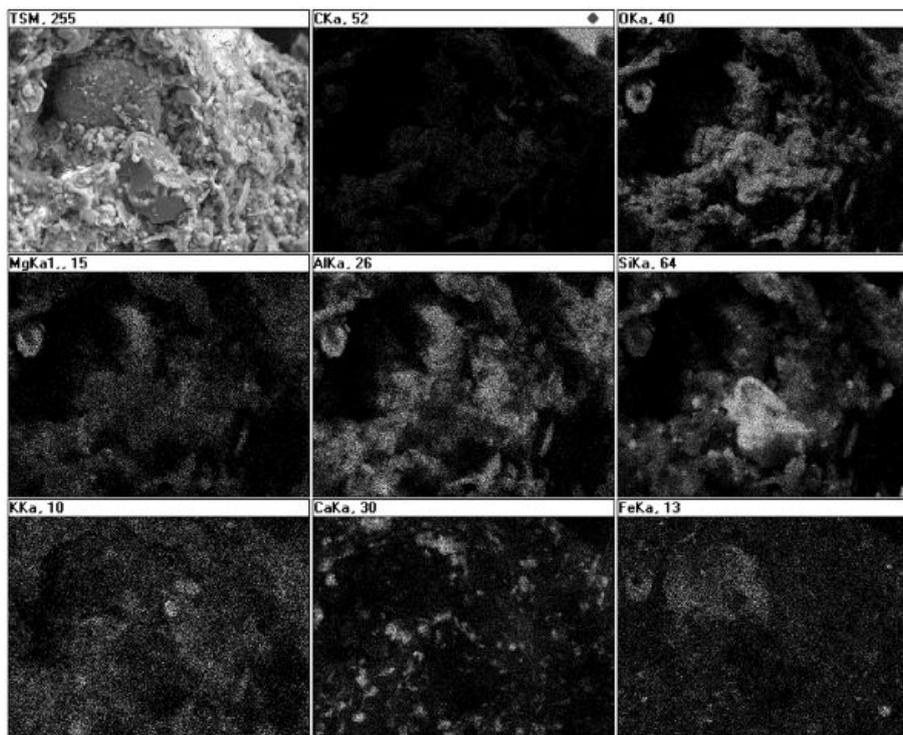


FIG. A.6 – Cartographie EDX d'une zone à quartz automorphe et argiles. Noter dans le coin NW un constituant contenant du Fe sans O, C, Si ou Ca.

## 4 Isotherme d'adsorption BET – Surface spécifique du sol CAD

### Conditions analytiques

Appareillage : BECKMAN COULTER™ SA3100

Conditions expérimentales (selon norme NF ISO 9277) :

- gaz utilisé : azote N<sub>2</sub> (surface d'une molécule de N<sub>2</sub> = 16,2 · 10<sup>20</sup> m<sup>2</sup>)
- température de mesure : ~ 196 °C
- échantillon préalablement tamisé à 2 mm et dégazé sous vide primaire à température fixée ( $T = 80$  °C ou 200 °C) pendant 900 minutes.

### Résultats échantillon CAD :

$$S_s = 9,26 \pm 0,09 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (80 \text{ °C} - 900 \text{ min})$$

$$S_s = 10,09 \pm 0,10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1} \quad (200 \text{ °C} - 900 \text{ min})$$

### Courbes BET

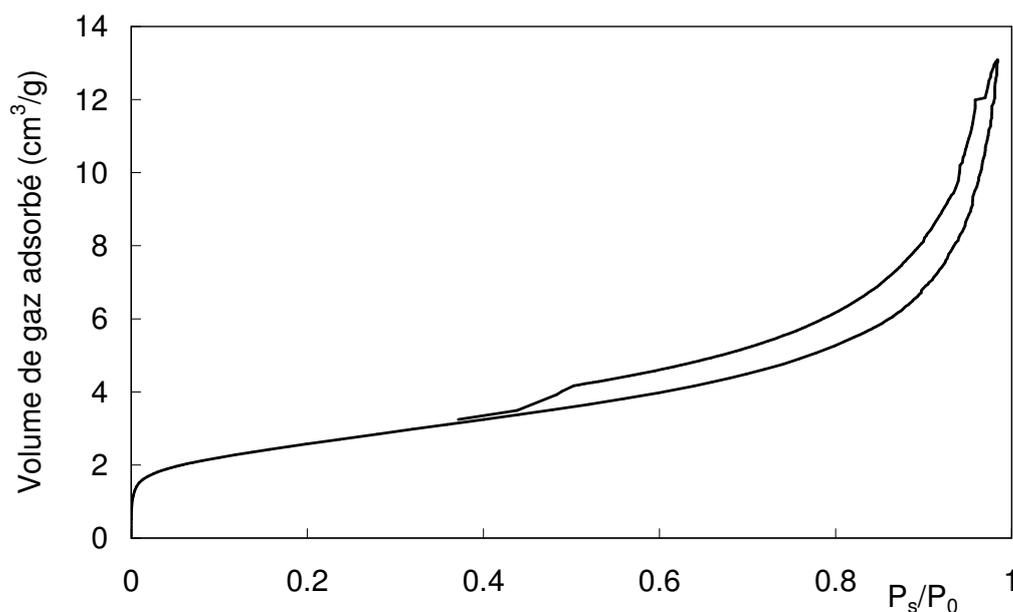


FIG. A.7 – Isotherme de sorption BET au N<sub>2</sub> du sol CAD (80 °C – 900 min).

### Contacts

IRSN – DPRE/SERGD/Laboratoire d'Étude des Stockages de Surface  
B.P. 17 – 92262 FONTENAY-AUX-ROSES CEDEX – France – Tél. (33) 01.58.35.80.37  
Contacts : S. BASSOT – Responsable du mesurage BET

## 5 Aperçu de la diversité bactérienne du sol CAD

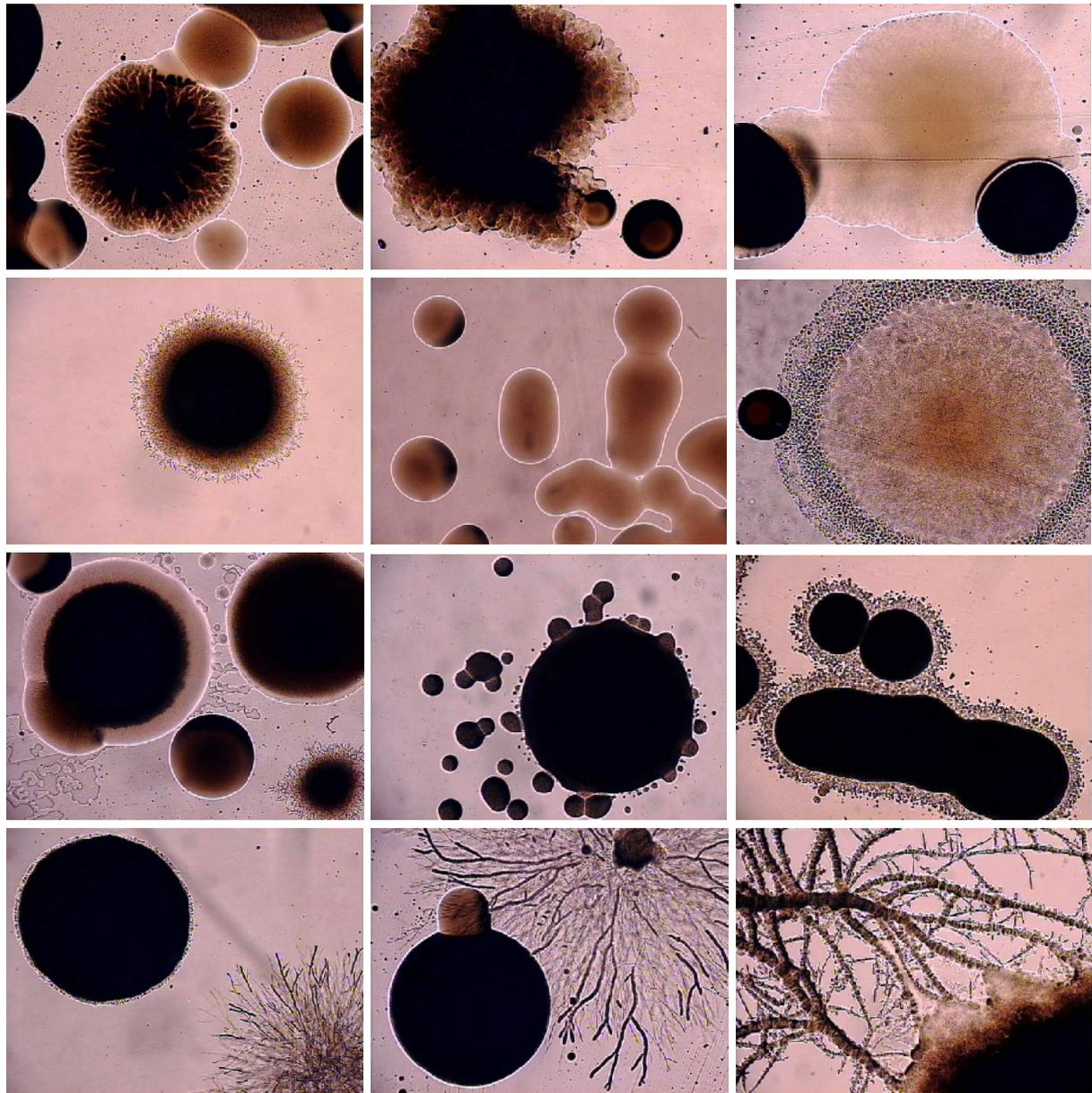


FIG. A.8 – Échantillon non exhaustif de colonies de bactéries du sol CAD cultivées sur milieu nutritif TSA 1/10,  $t = 72 h$  (grossissement  $\times 40$ ).

# Annexe B

## Matériel et données analytiques

### Figures

---

B.1	Certificat d'étalonnage de la source d' <sup>241</sup> Am utilisée. . . . .	258
B.2	Principe de contamination de sol multi-couches avec diffusion. . .	259
B.3	Schéma du banc d'auscultation $\gamma$ . . . . .	260
B.4	Électrophorégramme typique d'une séparation des cations majeurs sur éluat de colonne réel par électrophorèse capillaire. . . . .	262
B.5	Électrophorégramme modèle d'une séparation d'acides organiques et anions par électrophorèse capillaire. . . . .	262
B.6	Chromatogrammes modèles d'une séparation d'anions et d'acides organiques par chromatographie ionique liquide. . . . .	263
B.7	Chromatogrammes typiques de séparations obtenues sur éluats de colonne réels. . . . .	264

---

### Tables

---

B.1	Conditions analytiques des dosages en électrophorèse capillaire. .	261
-----	--	-----

---

1 Caractéristiques de la source d'<sup>241</sup>Am utilisée**Tracer Solution for Environmental Analysis & Disequilibrium Studies****Product Description & Measurement Certificate**

<i>Description</i>	Principal radionuclide: americium 241 (Am-241) Daughter Nuclide: Np-237	Product code: AMP10050 Batch Number: 95/241/93
<i>Measurement</i>	Reference date: Radioactive concentration Am-241 which is equivalent to Mass of solution Volume of solution Total activity of Am-241 which is equivalent to	23 August 1990 1.438E+06 becquerels per gram of solution 4.022E+01 microcuries per gram of solution 2.191 grams 1.995 millilitres 3.26E+06 becquerels 8.81E+01 microcuries
<i>Accuracy</i>	Method of measurement (see reverse of this certificate) Random uncertainty is: ± 0.3%    Systematic uncertainty: ± 0.5% Overall uncertainty in the radioactive concentration quoted above: ± 1.2% Overall uncertainty is defined on the reverse of this certificate.	
<i>Radionuclides Purity</i>	Any radioactive impurities measured are listed below, expressed as percentages of the activity of the principle radionuclide at the reference date 23 August 1990.  Am-241 99.9+% - no impurity detected by alpha spectrometry	
<i>Isotopic Purity</i>	The elemental composition, expressed as atom per cent at the reference date.  Not Measured	
<i>Chemical Composition</i>	Calculated weight of Am-241: 2.57E-05 grams, as 3M HNO3 solution in a flame sealed glass vial. This Tracer solution has been produced 'carrier free'.	
<i>Physical Data</i>	Recommended half life of americium 241: 4.327E+02 years Principle energies of alpha emissions (MeV): 5.443 12.8%, 5.486 85.2% Branching ratio for alpha emission: 100% Calculated specific activity of americium 241: 1.268E+05 Bq per microgram Am-241.	
<i>Remarks</i>	For safety information and notes to ensure correct usage by all persons handling this radioactive Tracer solution please read the instructions accompanying the package.  AEA Technology operates a quality management system which has been independently audited and approved to ISO 9001.	

Approved  
Signatory


Roger Wilshire

Project Ref. AE4545

Prepared and characterised at AEA Technology UK, world wide distribution by Isotrak, QSA Amersham International.

FIG. B.1 – Certificat d'étalonnage de la source d'<sup>241</sup>Am utilisée.

## 2 Protocole de contamination du sol CAD

Le protocole est décrit pour la contamination en  $^{241}\text{Am}$  de 450 g de sol sec à  $500 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$  (c'est-à-dire le sol nécessaire au remplissage de deux colonnes). L'ensemble des manipulations est effectué sous sorbonne.

La contamination est faite en 4 couches successives de même épaisseur. Le volume de solution radioactive nécessaire au recouvrement homogène de la surface d'une couche de sol (cristalliseur de diamètre 20 cm,  $S \sim 315 \text{ cm}^3$ ) est de 5 mL. Au total une solution de  $4 \times 5 = 20 \text{ mL}$  est préparée, d'activité totale en  $^{241}\text{Am}$  de  $450 \times 500 = 2,25 \cdot 10^5 \text{ Bq}$ . La première couche de sol sec non contaminé est déposée dans le cristalliseur (épaisseur de  $\sim 2 - 3 \text{ mm}$ ). Elle est humidifiée jusqu'à saturation (fine couche d'eau en surface) avec de la solution de sol par aspersion<sup>(1)</sup>. 5 mL de solution radioactive sont déposés point par point avec une pipette de précision sur l'ensemble de la surface (voir Fig. B.2). La diffusion horizontale de chaque goutte est bien visible au moment de l'impact (rayon de  $\sim 1 \text{ cm}$ ). Une nouvelle couche de sol sec est déposée, humidifiée à saturation et contaminée et l'opération est répétée jusqu'à ce que la totalité du sol soit contaminé. Le sol est ensuite laissé à l'air sous sorbonne pour séchage ( $\sim 24 \text{ h}$ ), jusqu'à l'obtention d'une teneur en eau massique de  $w = 15 \%$ . Le sol est finalement homogénéisé manuellement à la spatule. Il est prêt pour utilisation.

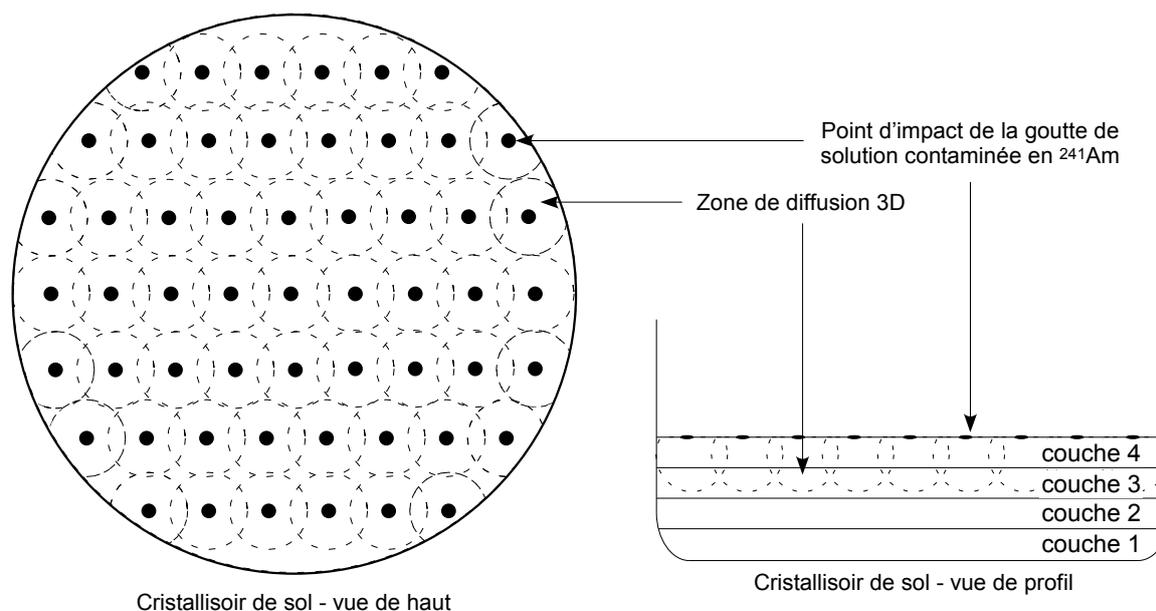


FIG. B.2 – Principe de contamination de sol multi-couches avec diffusion.

1. Un aspergeur du type de ceux utilisés pour les produits à vitres permet une aspersion fine et bien dirigée.

### 3 Banc d'auscultation $\gamma$

Le banc d'auscultation  $\gamma$  est un dispositif qui permet d'obtenir dans des colonnes de sol des profils verticaux de densité apparente sèche, de teneur en eau et des profils de contamination en émetteurs  $\gamma$  comme le  $^{137}\text{Cs}$  ou le  $^{85}\text{Sr}$  (Martin-Garin, 2000 ; Szenknect, 2003). Il permet de vérifier l'homogénéité du remplissage des colonnes, de suivre les phases de mise en eau, d'infiltration ou de drainage ou encore la répartition de l'eau dans la colonne (homogénéité, lentilles, assèchement de surface, saturation à la base, etc.).

La méthode exploite la différence qu'ont les différents constituants du sol (phase solide, liquide et gazeuse) à absorber les rayons  $\gamma$ , l'atténuation étant proportionnelle à l'épaisseur de chacun des milieux. Une source  $\gamma$  scellée d' $^{241}\text{Am}$  émet des photons à 60 keV captés par le détecteur, la colonne de sol étant placée entre les deux. Plusieurs étalonnages sont nécessaires afin de déterminer le coefficient d'absorption massique de la solution de sol et les profils en absorption à travers la colonne vide (référence) et pleine d'eau. Le profil obtenu sur la colonne remplie de sol sec et la mesure de la densité apparente sèche moyenne  $\rho_d$  donne accès au profil de masse volumique sèche. La teneur en eau de la colonne après humidification (mise en eau, infiltration, etc.) est déterminée à partir du profil de la colonne humide, en utilisant le profil obtenu sur sol sec et le coefficient d'absorption massique de la solution.

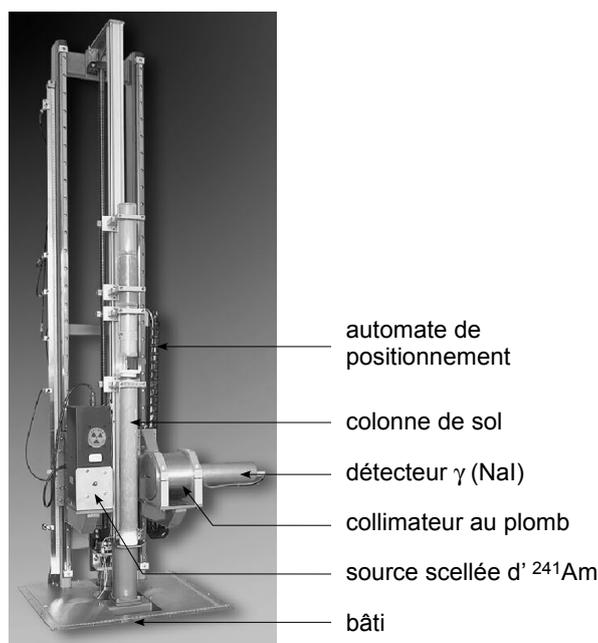


FIG. B.3 – Schéma du banc d'auscultation  $\gamma$ .

## 4 Électrophorèse capillaire

### Instrumentation et conditions analytiques

TAB. B.1 – Instrumentation et conditions analytiques comparées des dosages des cations, anions et acides organiques en électrophorèse capillaire (Waters CIA).

		Cations alcalins	Anions et acides organiques
Instrument	Lampe	Hg	Hg
	Alimentation	Positive	Négative
	Polarité du signal	inversée	inversée
	Type de capillaire	silice fondue	silice fondue
Conditions analytiques	Mode de détection	UV inverse	UV inverse
	Longueur d'onde	185 nm	254 nm
	Constante de temps	0,1 s	0,3 s
	Electrolyte	UV CAT2/Tropolone/18 Crown 6 (500 mg/L) (500 mg/L) (500 mg/L)	Chromate/OFM-OH <sup>-</sup> /Ac. Borique (4,6 mM) (0,5 mM) (400 mg/L)
	Capillaire	75 µm × 60 cm	75 µm × 60 cm
	Potentiel de travail	20 kV	15 kV
	Courant	11 µA	18 µA
	Saut de DO	0,300	0,045
	Isomigration	sans	120 s
	Mode d'injection	hydrostatique	hydrostatique
	Temps d'injection	30 s	30 s
	Température	25 °C	25 °C
	Temps d'analyse	6,5 min	8 min

### Électrophorégrammes

voir page suivante

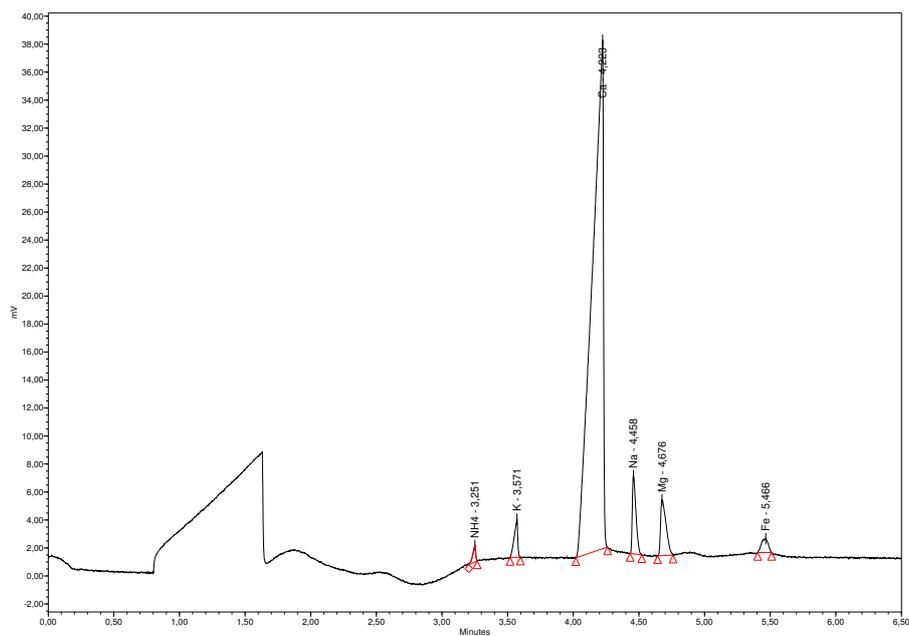


FIG. B.4 – Electrophorégramme typique d'une séparation des cations majeurs sur éluat de colonne réel par électrophorèse capillaire.

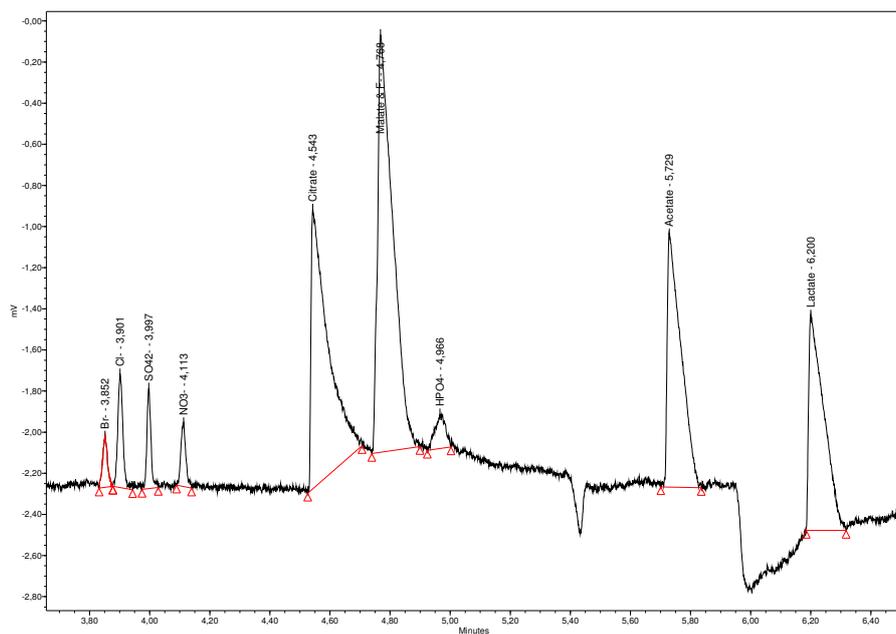


FIG. B.5 – Electrophorégramme modèle d'une séparation d'acides organiques ( $10^{-4}$  M) et d'anions (1 mg/L) par électrophorèse capillaire. Notez la forme symétrique des pics des anions inorganiques par rapport à la non-symétrie des pics organiques (en particulier le citrate). Notez la co-élution du malate et de F- et l'artefact négatif avant le lactate gênant sa quantification à faible concentration ( $< 10^{-5}$  M).

## 5 Chromatographie Ionique Liquide

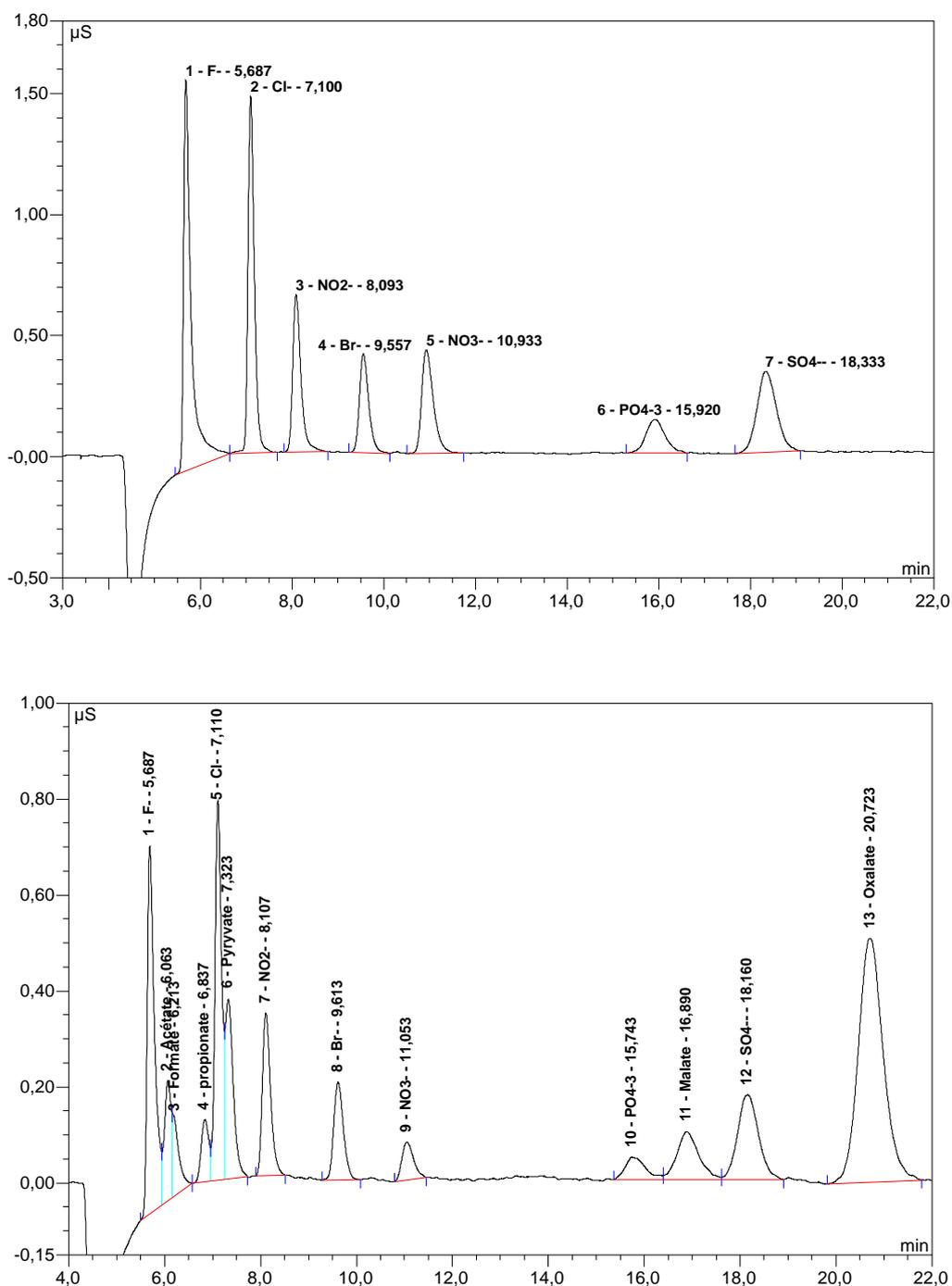


FIG. B.6 – Chromatogrammes modèles d’une séparation A) d’anions ( $500 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et B) d’anions ( $250 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) et d’acides organiques ( $10^{-5} \text{ M}$ ) par chromatographie ionique liquide. Notez les temps de sortie longs dus à l’utilisation d’un éluant plus dilué ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à  $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  et de  $\text{NaHCO}_3$  à  $0,75 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ) pour obtenir une meilleure séparation des pics.

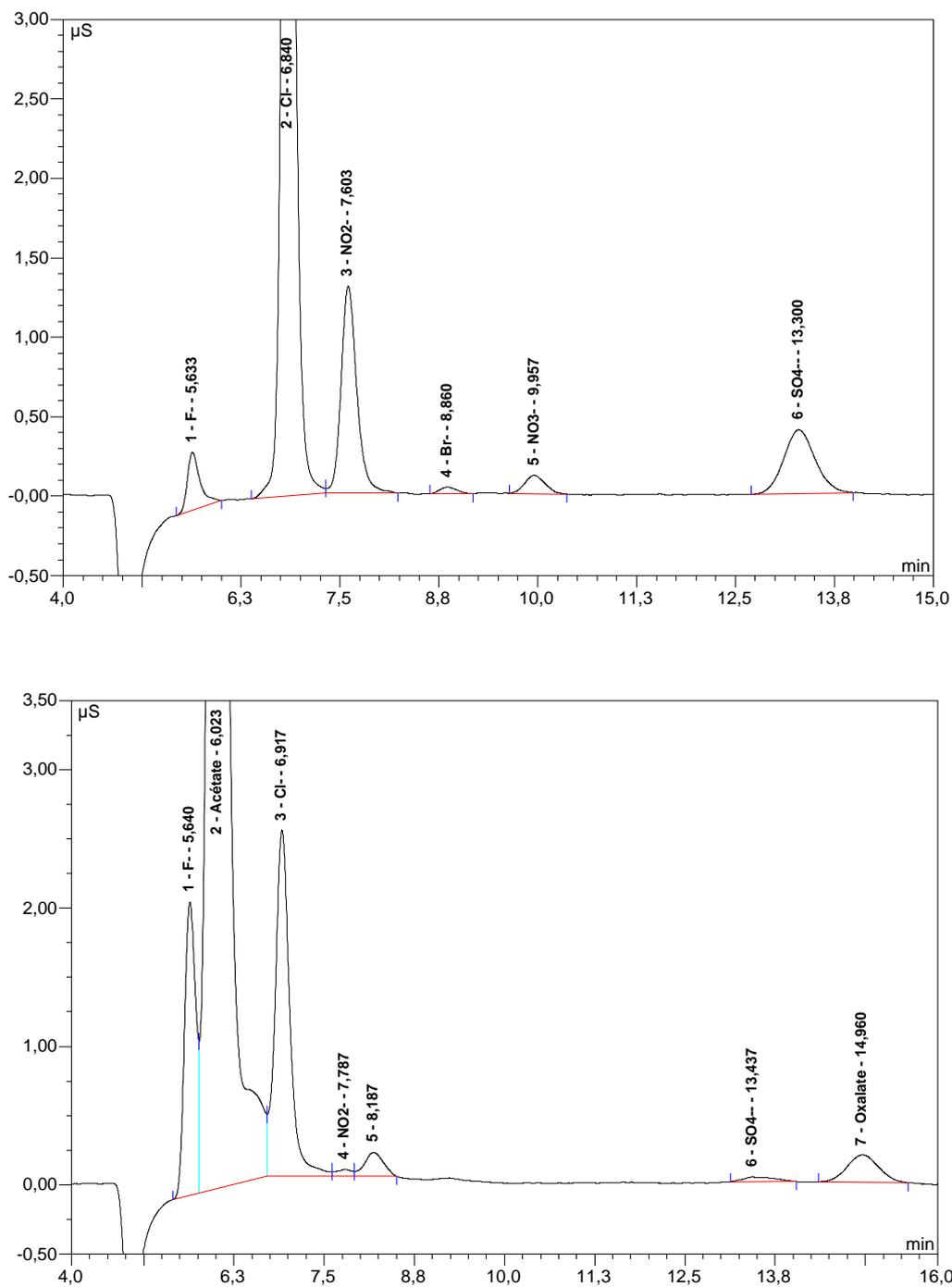


FIG. B.7 – Chromatogrammes typiques de séparations obtenues sur éluats de colonne réels A) sans organiques et B) avec produits de dégradation du glucose. Notez le pic organique composé (noter Acétate) entre les fluorures et les chlorures et les temps de sortie courts dus à un éluant plus concentré ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à  $3,5 \cdot 10^{-3}$  M et de  $\text{NaHCO}_3$  à  $10^{-3}$  M).

# Annexe C

## Modélisation hydrodynamique

### 1 Programme pour le calcul des moments de la DTS sous MathCad

pages 266–268

### 2 Programme pour la résolution des modèles CDE et MIM sous MathCad

pages 269–274

### Contacts

**LTHE – UMR CNRS/INPG/UJF/IRD 5564**  
BP 53 – 38041 Grenoble Cedex 9 – France  
Contact : Jean-Paul GAUDET

**Programme Moment.MCD**

1/3

**Ce programme effectue le calcul des moments expérimentaux.  
Attention il faut des temps d'essai suffisants.**

ORIGIN ≡ 1      TOL ≡ 0.000001      **Si problèmes, modifier TOL**

**\* Entrée des données**

$q := 0.00105 \text{ cm/mn}$        $\theta := .415$        $V := \frac{q}{\theta} \text{ cm/mn}$        $V = 2.5301 \times 10 \text{ cm/mn}$   
 $\delta t := 9.97 \text{ mn}$        $z := 15 \text{ cm}$        $D := 0.02 \text{ cm}^2/\text{mn}$

Lecture du fichier de données (NOM A ENTRER en module de LIREPRN)

$M := \text{LIREPRN}(\text{"T2ISSB0\_31023.txt"})$

Traitement des données du fichier

$n := \text{lignes}(M)$        $n = 375$

$x := M^{(1)}$        $y := M^{(2)}$        $tF := x_n$        $tF = 1.498 \times 10^3$

**Fin d'entrée des données**

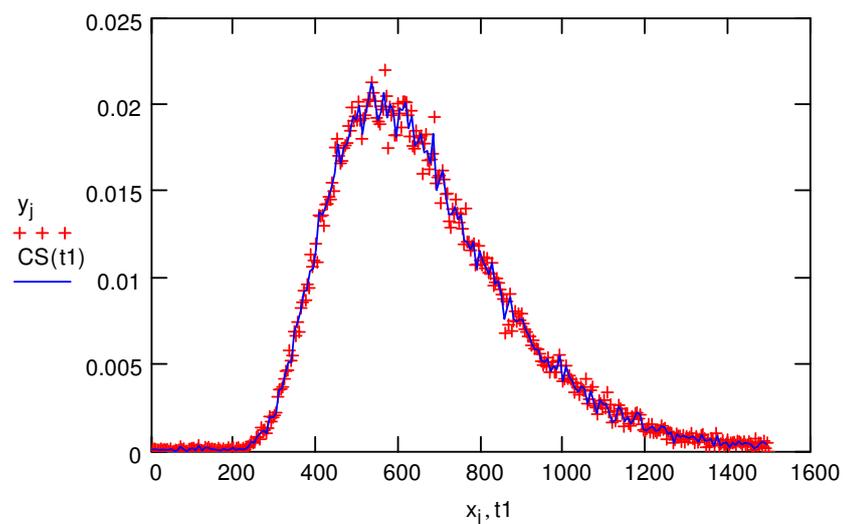
**\* Lissage spline de la courbe expérimentale**

$CeS := \text{lspline}(x, y)$

CeS donne un lissage spline cubique des données (x,y).  
CS(t1) donne une interpolation cubique entre les points expérimentaux. t1 est une série arbitraire de temps.

$CS(t1) := \text{interp}(CeS, x, y, t1)$

$\Delta t_{spl} := \frac{tF}{200}$        $t1 := x_1, x_1 + \Delta t_{spl} .. tF$        $j := 1 .. n$



**Fin du lissage de la courbe**

**\* Calcul des moments**

2/3

**1. Moment d'ordre 0 pour bilan de masse**

$$A := \int_{x_1}^{x_n} CS(t_1) dt_1 \quad Ath := 1 \cdot \delta t \quad \begin{array}{l} A \text{ est la surface sous la courbe.} \\ Ath \text{ est la surface du créneau injecté.} \end{array}$$

$$A = 9.7371 \quad Ath = 9.97$$

$$\text{Bilan de masse : BM} \quad BM := \frac{A}{Ath} \quad BM = 0.9766$$

**2. Moment d'ordre 1 pour temps moyen de séjour et facteur de retard**

$$M1 := \int_{x_1}^{x_n} \left( t_1 - \frac{\delta t}{2} \right) \cdot CS(t_1) dt_1 \quad M1 = 6.3706 \times 10^3 \quad \begin{array}{l} M1 \text{ est le premier moment.} \\ E \text{ est l'espérance mathématique ou} \\ \text{le temps moyen de séjour.} \\ Tsc \text{ est le temps convectif moyen.} \end{array}$$

Temps moyen de séjour : E

$$E := \frac{M1}{A} \quad Tsc := \frac{z}{V} \quad E = 654.2671 \quad Tsc = 1.2006 \times 10^3$$

Facteur de retard : R

$$V_{calc} := \frac{z}{E} \quad R := \frac{E}{Tsc} \quad R = 0.1104 \quad \begin{array}{l} V_{calc} = \text{vitesse effective expérimentale.} \\ R \text{ est le facteur de retard (adoption instantanée)} \end{array}$$

**3. Moment d'ordre 2 pour variance**

$$m2 := \int_{x_1}^{x_n} \left( t_1 - \frac{\delta t}{2} \right)^2 \cdot CS(t_1) dt_1 \quad m2 = 4.6319 \times 10^6 \quad \begin{array}{l} m2 \text{ est le second moment normé par la moyenne.} \\ VAR \text{ est la variance.} \end{array}$$

Variance : VAR

$$Edet2 := \frac{m2}{A} \quad VAR := Edet2 - E^2 \quad VAR = 4.7631 \times 10^4$$

**Fin du calcul des moments**

Rem : Pas de modélisation jusque là

**\* Calcul du coefficient de dispersion D**

3/3

$$D_{\text{moment}} := \left( \text{VAR} - \frac{\delta t^2}{12} \right) \cdot \frac{V^3}{2 \cdot z}$$

$$D_{\text{moment}} = 2.5711 \times 10^{-5}$$

$$\frac{D_{\text{moment}}}{D} = 1.2855 \times 10^{-3}$$

$$D_{\text{moment1et2}} := \left( \text{VAR} - \frac{\delta t^2}{12} \right) \cdot \frac{V_{\text{calc}}^3}{2 \cdot z}$$

$$D_{\text{moment1et2}} = 0.0191$$

$$\frac{D_{\text{moment1et2}}}{D} = 0.9565$$

$D_{\text{moment}}$  et  $D_{\text{moment1et2}}$  sont calculés avec le modèle C/D

Cela permet de comparer :

D = coefficient entré au départ

$D_{\text{moment}}$  (théorique) calculé à partir de V entré au départ

$D_{\text{moment1et2}}$  (expérimental) calculé à partir de  $V_{\text{calc}}$

**Fin du calcul du coefficient de dispersion**

**\* Résumé des résultats**

$$BM = 0.9766$$

$$M1 = 6.3706 \times 10^3$$

$$E = 654.2671$$

$$T_{\text{sc}} = 1.2006 \times 10^3$$

$$R = 0.1104$$

$$m2 = 4.6319 \times 10^6$$

$$\text{VAR} = 4.7631 \times 10^4$$

**Fin du programme**

**Programme CD\_mimch.MCD**

1/6

**Calcul correspondant à un écoulement :**

- deux fractions d'eau :  $\theta$  mobile et  $\theta$  immobile
- injection en créneau de durée  $\delta t$  (concentration  $C_0$ )
- solution pour la concentration de flux

Ce programme permet de comparer la modélisation des courbes d'éluion expérimentales par le modèle C/D simple (sans adsorption) et par le modèle MIM.

ORIGIN  $\equiv$  1TOL  $\equiv$  0.00000001

Si problèmes modifier N et/ou Tol et/ou eps1

**\* Entrée des données**

$$\begin{array}{llllll}
 q := 0.00531 \text{ cm/mn} & \theta := 0.425 & \theta_m := .33 & V := \frac{q}{\theta_m} \text{ cm/mn} & V = 0.0161 \text{ cm/mn} \\
 \delta t := 19.733 \text{ mn} & z := 15 \text{ cm} & \theta_{im} := \theta - \theta_m & R := 1 + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} & R = 1.2879 \\
 & & \theta_{im} = 0.095 & & \\
 \alpha_{MIM} := 30 \times 10^{-5} \text{ mn}^{-1} & & \alpha := \frac{\alpha_{MIM}}{\theta_{im}} & \alpha = 3.1579 \times 10^{-3} & D := 0.78 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{mn}
 \end{array}$$

Attention R n'est pas le coefficient de retard

Lecture du fichier de données (nom à entrer en module de LIREPRN)

M := LIREPRN("T1ISSB2\_19972.txt")

Traitement des données du fichier

$$\begin{array}{llll}
 n := \text{lignes}(M) & n = 721 \\
 x := M^{(1)} & y := M^{(2)} & x_n = 2.882 \times 10^3 & tF := x_n & tF = 2.882 \times 10^3
 \end{array}$$

Fin d'entrée des données

**\* Découpage du créneau  $\delta t$  en N intervalles**

$$\text{newton} := 10 \quad \Delta t_1 := \frac{\delta t}{\text{newton}} \quad \Delta t_1 = 1.9733$$

$$t_1 := \Delta t_1, 2 \cdot \Delta t_1 \dots \delta t \quad i := 1 \dots \text{newton} \quad T1_i := i \cdot \Delta t_1$$

Le temps  $> \delta t$  et  $\leq tF$  est découpé en intervalles  $\Delta t_5$  (on dépasse  $tF$  de 20% pour les calculs pour le cas où la courbe expérimentale est tronquée).

$$\Delta t_2 := 2 \cdot \Delta t_1 \quad nt_2 := \frac{1.2 \cdot tF - \delta t}{\Delta t_2} \quad nt_2 = 871.2986$$

$$t_2 := \delta t, \delta t + \Delta t_2 \dots 1.2 \cdot tF \quad j := 1 \dots nt_2 \quad T1_{\text{newton}+j} = \delta t + (j) \Delta t_2$$

Fin du découpage du créneau

**\* Remarque préliminaire**

2/6

La solution de l'équation de transfert  $F(z,t)$  dans le cas d'une injection d'entrée quelconque  $E(0,t)$  peut être calculée (s'il n'y a pas de solution analytique connue) par le produit de convolution suivant :

$$F(z,t) := \int_0^t E(0,u) \cdot D_{\text{dir}}(z,t-u) du$$

où  $D_{\text{dir}}$  est la DTS (distribution des temps de séjours ou fonction de densité de probabilité) dans le cas d'une injection impulsionnelle de Dirac.

Dans notre cas l'injection  $E(0,t)$  est exprimée sous la forme d'un créneau de concentration  $C_0$  de durée  $\delta t$ . Pour pouvoir calculer  $F(z,t)$  il nous faut connaître les DTS de Dirac correspondant aux deux modèles testés ici : le modèle C/D simple (sans adsorption) et le modèle MIM.

Fin de la remarque préliminaire

**\* Calcul, tracé et lissage des DTS de Dirac des deux modèles testés**

Le tracé et le lissage des DTS ont pour but d'accélérer par la suite le calcul des produits de convolution.

**1. Définition des deux DTS utilisées**

- Expression de la DTS de Dirac pour le modèle C/D simple (sans adsorption) :  $D1(z,t)$

$A_{CL} := 1$  Masse injectée unitaire  $A_{CT} := 1$  où  $A_{CT} = A_{CL}/V$ .

$$G(z,t,R,D) := \frac{z \cdot \sqrt{R}}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t^3}} \cdot \exp\left[-\frac{(R \cdot z - V \cdot t)^2}{4 \cdot D \cdot R \cdot t}\right]$$

Attention, ici  $V=q/\theta m$  et pas  $q/\theta$

$$D1(z,t,D) := A_{CT} \cdot \frac{z}{2 \cdot \sqrt{\pi \cdot D \cdot t^3}} \cdot \exp\left[-\frac{\left(z - \frac{q}{\theta} \cdot t\right)^2}{4 \cdot D \cdot t}\right]$$

- Expression de la DTS de Dirac pour le modèle MIM :  $D2(z,t)$

$$H(u,t,\alpha) := \exp[-\alpha \cdot (R-1) \cdot u - \alpha \cdot (t-u)] \cdot I_1[2 \cdot \alpha \cdot \sqrt{(R-1) \cdot (t-u) \cdot u}]$$

$I_1$  est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 1

$$D2\_1(z,t,\alpha,D) := A_{CT} \cdot \left[ G(z,t,1,D) \cdot \exp[-\alpha \cdot (R-1) \cdot t] + \alpha \cdot \sqrt{R-1} \cdot \int_0^t \sqrt{\frac{u}{t-u}} \cdot G(z,u,1,D) \cdot H(u,t,\alpha) du \right]$$

(pour une concentration de flux)

Le calcul de l'intégrale dans l'expression de  $D2$  pose quelques problèmes avec Mathcad. Pour les temps  $t$  élevés, la fonction à intégrer est confinée sur un faible intervalle de temps (fonction =0 pour les autres temps) et le calcul de l'intégrale est délicat. On limite alors le calcul de l'intégrale à une borne supérieure encadrant le domaine où la fonction est non nulle.

**2. Détermination de la borne sup**

3/6

Soit f la fonction sous l'intégrale dans l'expression de D2. Le calcul de l'intégrale de f impose la détermination de la borne b telle que pour tout  $t < b$  f est non nulle.

$$f(t, u, \alpha, D) := \sqrt{\frac{u}{t-u}} \cdot G(z, u, 1, D) \cdot H(u, t, \alpha)$$

Recherche automatique de la borne supérieure et tracé de f

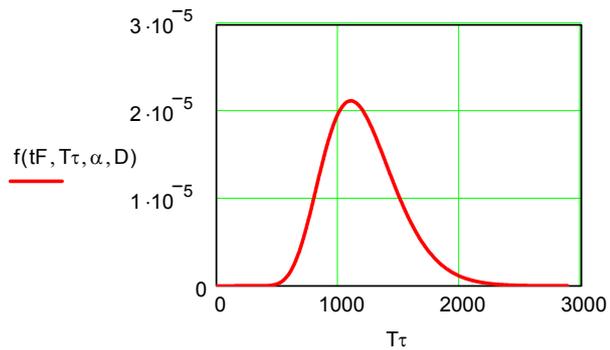
$$\Delta\tau := \frac{tF}{500} \quad T\tau := 0.000001, \Delta\tau.. tF \quad k := 1.. 499 \quad X_k := f(tF, k \cdot \Delta\tau, \alpha, D)$$

$$tmax(X, eps) := \begin{cases} k \leftarrow 499 \\ \text{while } X_k < eps \\ k \leftarrow k - 1 \\ k \end{cases}$$

$$eps1 := 10^{-16}$$

$$Tmax := tmax(X, eps1) \cdot \Delta\tau$$

$$\text{Ici : } Tmax = 2.8762 \times 10^3$$



On s'assure que la borne est inférieure à tF, le temps expérimental maximal (issu des données) :

$$B_1 := 1.2 \cdot Tmax \quad B_2 := tF$$

$$b := \min(B) \quad b = 3.146 \times 10^3$$

**3. Calcul de la DTS D2 avec prise en compte de la borne sup**

$$D2\_1(z, t, \alpha, D) := A_{CT} \cdot \left[ G(z, t, 1, D) \cdot \exp[-\alpha \cdot (R-1) \cdot t] + \alpha \cdot \sqrt{R-1} \cdot \int_0^t \sqrt{\frac{u}{t-u}} \cdot G(z, u, 1, D) \cdot H(u, t, \alpha) \, du \right]$$

$$D2\_2(z, t, \alpha, D) := A_{CT} \cdot \left[ G(z, t, 1, D) \cdot \exp[-\alpha \cdot (R-1) \cdot t] + \alpha \cdot \sqrt{R-1} \cdot \int_0^b \sqrt{\frac{u}{t-u}} \cdot G(z, u, 1, D) \cdot H(u, t, \alpha) \, du \right]$$

$$D2(z, t, \alpha, D) := \text{si}(t \leq b, D2\_1(z, t, \alpha, D), D2\_2(z, t, \alpha, D))$$

#### 4. Lissage des DTS (accélération du produit de convolution)

4/6

$$m := 1..500 \quad xt_m := m \cdot \frac{tF}{500}$$

$$yt_m := D1(z, xt_m, D)$$

$$Cd1 := lspline(xt, yt)$$

$$D1lissé(z, r, D) := interp(Cd1, xt, yt, r)$$

$$zt_m := D2(z, xt_m, \alpha, D)$$

$$Cd2 := lspline(xt, zt)$$

$$D2lissé(z, r, D) := interp(Cd2, xt, zt, r)$$

Fin du calcul, tracé et lissage des DTS de Dirac des deux modèles testés

#### \* Résolution du produit de convolution

Une fois les DTS de Dirac calculées et lissées, le calcul des signaux de sortie est immédiat par l'expression du produit de convolution.

Dans notre cas l'injection d'entrée  $E(0, t)$  est un créneau de concentration  $C_0$  de durée  $\delta t$ .

$E(0, t)$  est la somme d'un échelon positif de 0 à  $C_0$  au temps  $t = 0$  et d'un échelon négatif de  $C_0$  à 0 au temps  $\delta t$ .

$$C_0 := 1 \quad C(0, u) := C_0 \blacksquare$$

a/  $F(z, t)$  pour le modèle C/D simple (sans adsorption) : F1

$$F1(z, t, \alpha, D) := \begin{cases} \left( C_0 \cdot \int_0^t D1lissé(z, t-u, D) du \right) & \text{if } t \leq T1_{\text{newton}} \\ \left( C_0 \cdot \int_0^{\delta t} D1lissé(z, t-u, D) du \right) & \text{otherwise} \end{cases}$$

b/  $F(z, t)$  pour le modèle MIM : F2

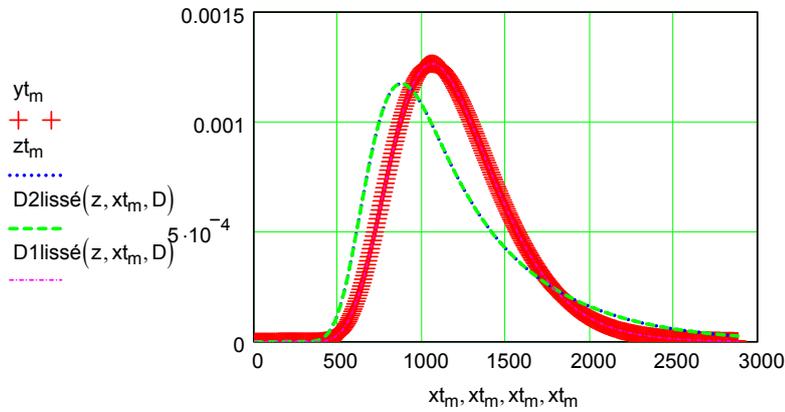
$$F2(z, t, \alpha, D) := \begin{cases} \left( C_0 \cdot \int_0^t D2lissé(z, t-u, D) du \right) & \text{if } t \leq T1_{\text{newton}} \\ \left( C_0 \cdot \int_0^{\delta t} D2lissé(z, t-u, D) du \right) & \text{otherwise} \end{cases}$$

Fin de la résolution du produit de convolution

\* Tracé des DTS et des courbes F, et comparaison aux données expérimentales

5/6

**1. Tracé des fonctions D1 et D2 lissées**

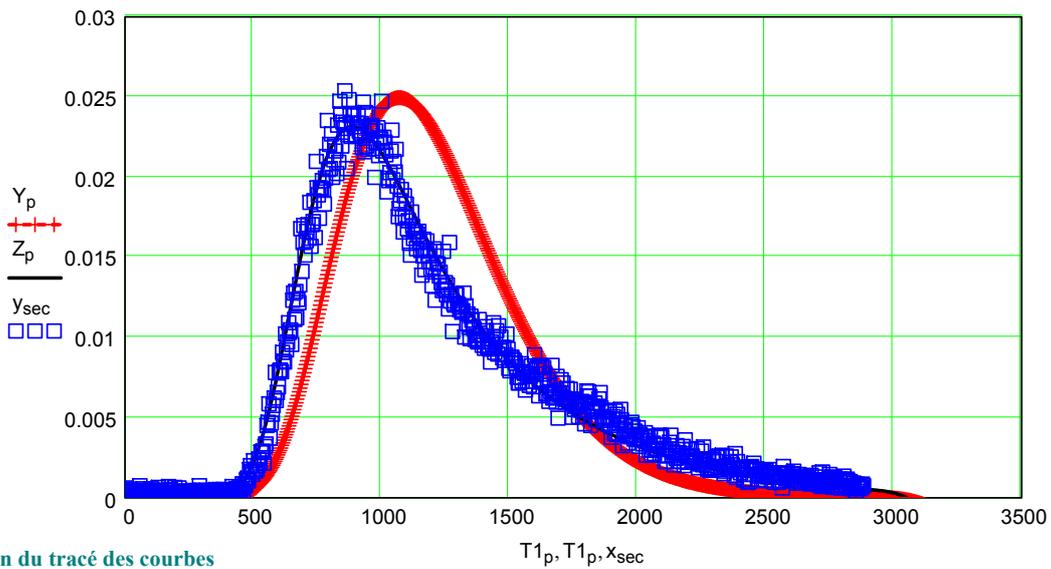


**2. Tracé des fonctions F1 et F2 et comparaison aux valeurs expérimentales**

p := 1..newton + nt2 sec := 1..n

$Y_p := F1(z, T1_p, \alpha, D)$  Modèle C/D simple (sans adsorption)

$Z_p := F2(z, T1_p, \alpha, D)$  Modèle MIM



Fin du tracé des courbes

Rappel des données - Programme CD\_mimch.MCD

$q = 5.31 \times 10^{-3} \text{ cm/mn}$      $\theta = 0.425$      $\theta_m = 0.33$      $V = 0.0161 \text{ cm/mn}$   
 $\delta t = 19.733 \text{ mn}$      $z = 15 \text{ cm}$      $\theta_{im} = 0.095$      $R = 1.2879$   
 $\alpha_{MIM} = 3 \times 10^{-4} \text{ mn}^{-1}$      $\alpha = 1.0417 \times 10^{-3}$      $D = 7.8 \times 10^{-3} \text{ n}^2/\text{mn}$

**\* Calcul de l'erreur**

6/6

On détermine ici l'erreur relative faite lors de l'ajustement des données expérimentales par les modèles CDE et MIM. Cette erreur est calculée par le quotient de la racine carrée de la somme des différences au carré par la racine carrée de la somme des ordonnées expérimentales au carré.

$$\text{ErreurCDE}(x, y) := \begin{array}{|l} \text{for } k \in 1.. \text{lignes}(x) \\ \text{newton}_k \leftarrow F1(z, x_k, \alpha, D) \\ \\ \text{Erreur} \leftarrow \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{\text{lignes}(x)} (y_i - \text{newton}_i)^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{\text{lignes}(x)} (y_i)^2}} \end{array}$$

$$\text{ErreurMIM}(x, y) := \begin{array}{|l} \text{for } k \in 1.. \text{lignes}(x) \\ \text{newton}_k \leftarrow F2(z, x_k, \alpha, D) \\ \\ \text{Erreur} \leftarrow \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{\text{lignes}(x)} (y_i - \text{newton}_i)^2}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{\text{lignes}(x)} (y_i)^2}} \end{array}$$

$$\text{ErreurCDE}(x, y) = 0.3791$$

$$\text{ErreurMIM}(x, y) = 0.0875$$

L'ajustement des données expérimentales se fait à la main à l'aide du calcul de la différence entre les points expérimentaux et les points modélisés par le modèle MIM. Une détermination automatique des valeurs des paramètres minimisant cette erreur n'est pas possible avec le logiciel Mathcad (temps nécessaire de bouclage évalué à 700 heures) compte tenu de la différence de temps de calcul suivant que le programme tourne sur des paramètres ou des variables. L'évaluation des deux paramètres optimisant l'ajustement est par conséquent effectué manuellement.

**Fin du calcul de l'erreur**

**\* Stockage des résultats de la modélisation**

Les résultats sont stockés dans le fichier "nom", en format .dat (avec tabulations) pour intégration directe dans un tableur. L'écriture dans le fichier est déterminée par l'utilisateur pour éviter tout écrasage de fichier intempestif

$$\text{MM}^{(1)} := T1 \quad \text{MM}^{(2)} := Y \quad \text{MM}^{(3)} := Z \quad \text{MM}^{(4)} := x \quad \text{MM}^{(5)} := y$$



C:\..\031116ISSB6\_T10\_MC01.dat

**Fin du programme !!**

# Annexe D

## Base de données thermodynamiques IRSN-LRE\*

### Tables

---

D.1	Constantes de stabilité pour le système calco-carbonique. . . . .	276
D.2	Constantes de stabilité pour les ligands inorganiques de l'Am(III) présents dans les solutions de sols. . . . .	277
D.3	Constantes de stabilité pour le citrate. . . . .	278

---

TAB. D.1 – Constantes de stabilité pour le système calco-carbonique ( $\log_{10}K$  à 298,15 K et force ionique nulle, incertitude donnée en intervalle de confiance à 95 %). Source : Denison (2002).

Espèces	Équilibre correspondant	$\Delta_f G_m^0$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\log_{10}K$	incertitude
<b>Espèces dissoutes</b>				
Ca <sup>2+</sup>		-552,2		
H <sub>2</sub> O		-237,14		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		-586,85		
Na <sup>+</sup>		-261,95		
CO <sub>2</sub> (aq)	1 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 1 H <sup>+</sup> ⇌ 1 CO <sub>2</sub> (aq) + 1 H <sub>2</sub> O	-385,97	6,35	0,05
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ 1 CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> + 1 H <sup>+</sup>	-527,9	-10,33	0,07
<b>Espèces gazeuses</b>				
CO <sub>2</sub> (g)	1 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + 1 H <sup>+</sup> ⇌ 1 CO <sub>2</sub> (g) + 1 H <sub>2</sub> O	-394,37	7,83	0,02
<b>Espèces solides</b>				
CaCO <sub>3</sub> (c) (calcite)	1 Ca <sup>2+</sup> + 1 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ 1 CaCO <sub>3</sub> (c) + H <sup>+</sup>	-1128,61	-1,94	0,20

TAB. D.2 – Constantes de stabilité pour les ligands inorganiques de l'Am(III) présents dans les solutions de sols ( $\log_{10}K$  à 298,15 K et force ionique nulle, incertitude donnée en intervalle de confiance à 95 %). Sources : Denison (2002) ou † Hummel *et al.* (2002).

Espèces	Équilibre correspondant	$\Delta_f G_m^0$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\log_{10}K$	incert.
<b>Espèces Am dissoutes</b>				
Am <sup>3+</sup>		-598,7		
† AmOH <sup>2+</sup>	Am <sup>3+</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ AmOH <sup>2+</sup> + H <sup>+</sup>	-794,19	-7,3	0,60
† Am(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Am <sup>3+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O ⇌ Am(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup> + 2 H <sup>+</sup>	-986,26	-15,2	1,20
Am(OH) <sub>3</sub> (aq)	Am <sup>3+</sup> + 3 H <sub>2</sub> O ⇌ Am(OH) <sub>3</sub> (aq) + 3 H <sup>+</sup>	-1163,42	-25,7	0,97
Am(CO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup>	Am <sup>3+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ Am(CO <sub>3</sub> ) <sup>+</sup> + H <sup>+</sup>	-1171,12	-2,53	0,89
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Am <sup>3+</sup> + 2 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup> + 2 H <sup>+</sup>	-1724,71	-8,35	0,93
Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Am <sup>3+</sup> + 3 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ Am(CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>3-</sup> + 3 H <sup>+</sup>	-2269,16	-15,78	1,05
AmCl <sup>2+</sup>	Am <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> ⇌ AmCl <sup>2+</sup>	-735,91	1,05	0,84
AmF <sup>2+</sup>	Am <sup>3+</sup> + F <sup>-</sup> ⇌ AmF <sup>2+</sup>	-899,63	3,4	0,93
AmF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Am <sup>3+</sup> + 2 F <sup>-</sup> ⇌ AmF <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-1194,85	5,8	0,89
AmN <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	Am <sup>3+</sup> + N <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ AmN <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-260,03	1,67	0,97
AmNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	Am <sup>3+</sup> + NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ AmNO <sub>3</sub> <sup>2+</sup>	-717,08	1,33	0,86
AmH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	Am <sup>3+</sup> + HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> + H <sup>+</sup> ⇌ AmH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	-1752,97	0,21	1,01
AmSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Am <sup>3+</sup> + SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ AmSO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-1364,68	3,85	0,84
Am(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Am <sup>3+</sup> + 2 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ⇌ Am(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	-2117,53	5,4	1,10
<b>Espèces Am solides</b>				
Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c)	2 Am <sup>3+</sup> + 3 H <sub>2</sub> O ⇌ Am <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (c) + 6 H <sup>+</sup>	-1613,32	-51,77	1,62
Am(OH) <sub>3</sub> (am)	Am <sup>3+</sup> + 3 H <sub>2</sub> O ⇌ Am(OH) <sub>3</sub> (am) + 3 H <sup>+</sup>	-1213,08	-17	1,03
Am(CO <sub>3</sub> )(OH)(c)	Am <sup>3+</sup> + HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ Am(CO <sub>3</sub> )(OH)(c) + 2 H <sup>+</sup>	-1404,83	-3,13	1,63
Am <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (c)	2 Am <sup>3+</sup> + 3 HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ⇌ Am <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (c) + 3 H <sup>+</sup>	-2971,74	2,42	2,77
AmBr <sub>3</sub> (c)	Am <sup>3+</sup> + 3 Br <sup>-</sup> ⇌ AmBr <sub>3</sub> (c)	-786,53	-21,67	1,97
AmOBr(c)	Am <sup>3+</sup> + Br <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ AmOBr(c)	-861,37	-13,72	2,35
AmCl <sub>3</sub> (c)	Am <sup>3+</sup> + 3 Cl <sup>-</sup> ⇌ AmCl <sub>3</sub> (c)	-910,65	-14,31	0,40
AmOCl(c)	Am <sup>3+</sup> + Cl <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> O ⇌ AmOCl(c)	-902,54	-11,3	1,18
AmF <sub>3</sub> (c)	Am <sup>3+</sup> + 3 F <sup>-</sup> ⇌ AmF <sub>3</sub> (c)	-1518,83	13,24	2,29
AmI <sub>3</sub> (c)	Am <sup>3+</sup> + 3 I <sup>-</sup> ⇌ AmI <sub>3</sub> (c)	-613,31	-24,62	1,61

TAB. D.3 – Constantes de stabilité pour le citrate ( $\log_{10}K$  à 298,15 K et force ionique nulle, incertitude donnée en intervalle de confiance à 95 %). Le  $\Delta_f G_m^0$  de l'espèce de base du citrate  $\text{Cit}^{3-}$  est arbitrairement fixé à 0, faute de données. Source : Denison (2002) sauf <sup>†</sup> IUPAC (2001).

Espèces	Équilibre correspondant	$\Delta_f G_m^0$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\log_{10}K$	incert.
<b>Espèces Citrate dissoutes</b>				
$\text{Cit}^{3-}$		0		
$\text{H}_3\text{Cit}(\text{aq})$	$1 \text{ Cit}^{3-} + 3 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 1 \text{ H}_3\text{Cit}(\text{aq})$	-81,14	14,21	0,14
$\text{H}_2\text{Cit}^-$	$1 \text{ Cit}^{3-} + 2 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 1 \text{ H}_2\text{Cit}^-$	-63,21	11,07	0,15
$\text{HCit}^{2-}$	$1 \text{ Cit}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons 1 \text{ HCit}^{2-}$	-36,11	6,33	0,46
<b>Espèces Ca-Citrate dissoutes</b>				
$\text{Ca}(\text{Cit})_2^{4-}$	$1 \text{ Ca}^{2+} + 2 \text{ Cit}^{3-} \rightleftharpoons 1 \text{ Ca}(\text{Cit})_2^{4-}$	-585,86	5,79	-
$\text{Ca}(\text{HCit})_2^{2-}$	$1 \text{ Ca}^{2+} + 2 \text{ Cit}^{3-} + 2 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 1 \text{ Ca}(\text{HCit})_2^{2-}$	-661,17	18,99	-
$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{6-}$	$1 \text{ Ca}^{2+} + 2 \text{ Cit}^{3-} + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons 1 \text{ Ca}(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{6-} + 2\text{H}^+$	-963,50	-11,14	-
$\text{CaCit}^-$	$1 \text{ Ca}^{2+} + 1 \text{ Cit}^{3-} \rightleftharpoons 1 \text{ CaCit}^-$	-580,04	4,77	-
$\text{CaH}(\text{Cit})_2^{3-}$	$1 \text{ Ca}^{2+} + 2 \text{ Cit}^{3-} + 1 \text{ H}^+ \rightleftharpoons 1 \text{ CaH}(\text{Cit})_2^{3-}$	-621,93	12,11	-
$\text{CaH}_2\text{Cit}^+$	$1 \text{ Ca}^{2+} + 1 \text{ Cit}^{3-} + 2 \text{ H}^+ \rightleftharpoons \text{CaH}_2\text{Cit}^+$	-624,94	12,64	-
$\text{CaHCit}(\text{aq})$	$1 \text{ Ca}^{2+} + 1 \text{ Cit}^{3-} + 1 \text{ H}^+ \rightleftharpoons \text{CaHCit}(\text{aq})$	-606,38	9,39	-
$\text{CaOHCit}^{2-}$	$1 \text{ Ca}^{2+} + 1 \text{ Cit}^{3-} + 1 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CaOHCit}^{2-}$	-747,54	-7,43	-
<b>Espèces Na-Citrate dissoutes</b>				
$\text{Na}_2\text{Cit}^-$	$\text{Cit}^{3-} + 2 \text{ Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Cit}^-$	-538	2,47	0,37
$\text{Na}_2\text{HCit}(\text{aq})$	$\text{Cit}^{3-} + 2 \text{ Na}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{HCit}(\text{aq})$	-563,86	7,00	-
$\text{NaCit}^{2-}$	$\text{Cit}^{3-} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{NaCit}^{2-}$	-270,38	1,48	0,30
$\text{NaH}_2\text{Cit}(\text{aq})$	$\text{Cit}^{3-} + \text{Na}^+ + 2 \text{ H}^+ \rightleftharpoons \text{NaH}_2\text{Cit}(\text{aq})$	-328,05	11,58	-
$\text{NaHCit}^-$	$\text{Cit}^{3-} + \text{Na}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{NaHCit}^-$	-303,84	7,34	0,81
<b>Espèces Am-Citrate dissoutes<sup>†</sup></b>				
$\text{AmCit}(\text{aq})$	$1 \text{ Am}^{3+} + 1 \text{ Cit}^{3-} \rightleftharpoons 1 \text{ AmCit}(\text{aq})$	-653,78	9,65	-
$\text{AmCit}_2^{3-}$	$1 \text{ Am}^{3+} + 2 \text{ Cit}^{3-} \rightleftharpoons 1 \text{ AmCit}_2^{3-}$	-674,67	13,31	-
$\text{AmHCit}_2^{2-}$	$1 \text{ Am}^{3+} + 2 \text{ Cit}^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons 1 \text{ AmHCit}_2^{2-}$	-705,38	18,69	-

# Annexe E

## Colonnes saturées en eau

### Figures

---

E.1	Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée REF. . . . .	281
E.2	Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée en eau Sous Saturée en $\text{Ca}^{2+}$ . . . . .	283
E.3	Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée Glucose. . . . .	285
E.4	Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée Na-Citrate. . . . .	287
E.5	Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée Glucose + Citrate (1). . . . .	289
E.6	Suivi bio-physico-chimique de la colonne Glucose + Citrate (2). . . . .	291

---

# 1 Conditions de référence REF

## Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques			Date de lancement		13/02/2002
$h$	[cm]	15	Durée	[jours]	16
$\varnothing$	[cm]	3	Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	3139
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03	Volumes de pores écoulés	[-]	52,5
$m_s$	[g]	142,0	Solutions d'alimentation :		
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,33	$-V/V_p = 0$ solution de référence SB0		
Caractéristiques hydrodynamiques					
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,156			
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	1,324			
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	59,8			
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,56			
$\bar{t}_s$	[min]	nd			

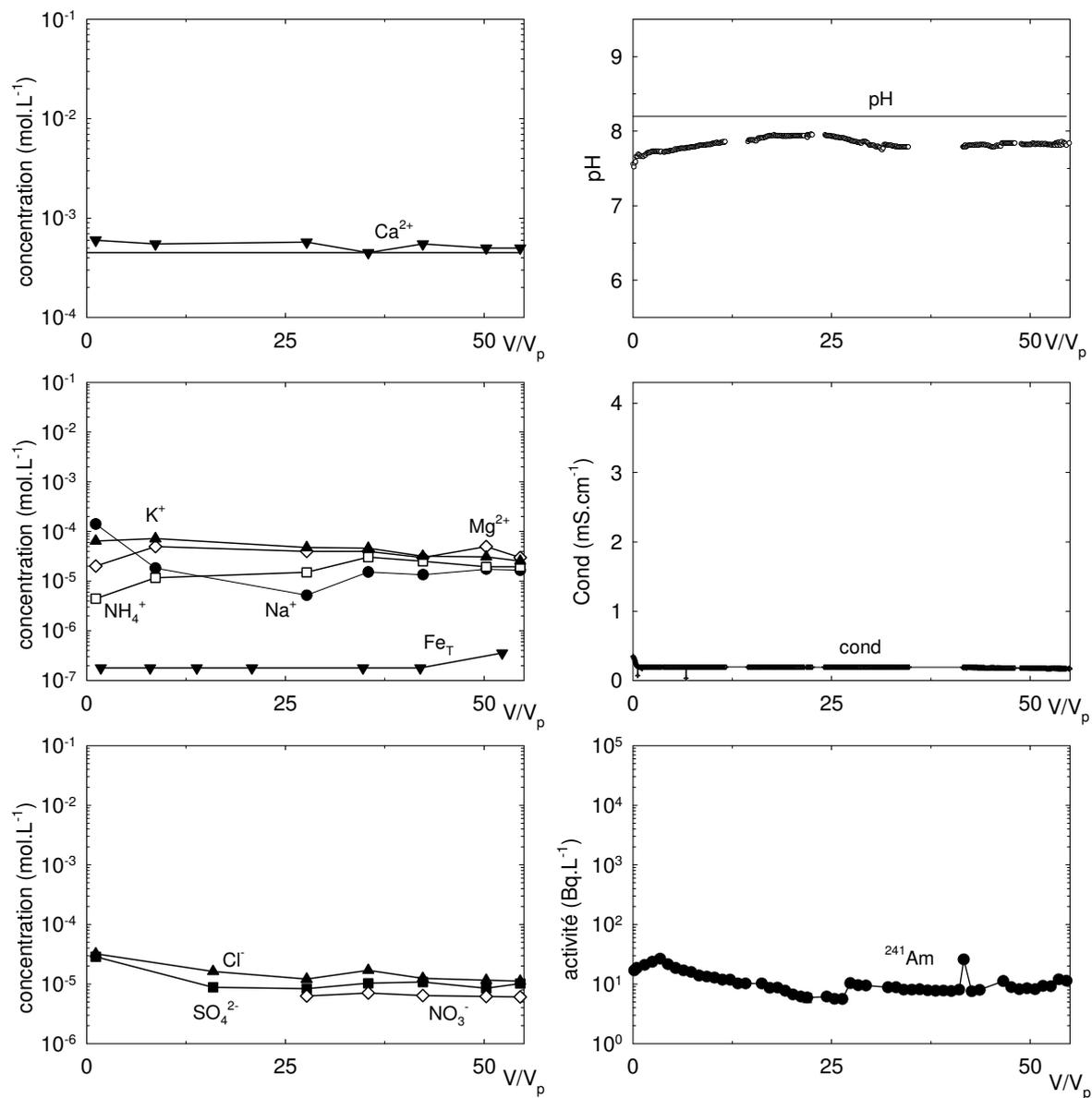
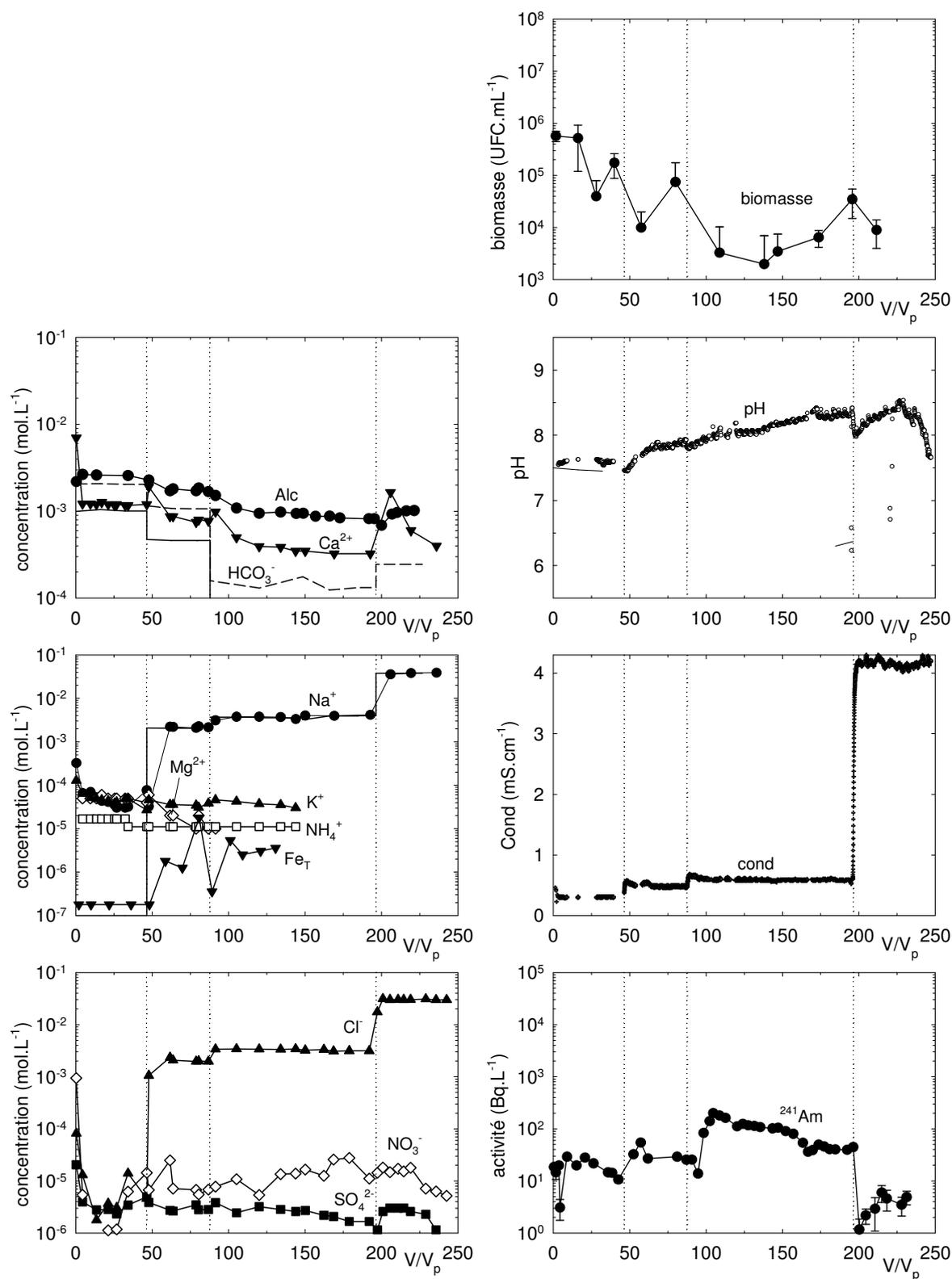


FIG. E.1 – Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée REF.

## 2 Conditions Sous Saturée en $\text{Ca}^{2+}$

### Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques			Date de lancement	02/05/2003
$h$	[cm]	15	Durée	[jours] 69
$\varnothing$	[cm]	3	Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ] 13370
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03	Volumes de pores écoulés	[-] 230
$m_s$	[g]	146,2	Solutions d'alimentation :	
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,37	$-V/V_p = 0$	solution de référence SB0
Caractéristiques hydrodynamiques			$-V/V_p = 44,4$	[Ca <sup>2+</sup> ] = 20 mg · l <sup>-1</sup>
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,158	$-V/V_p = 83,5$	[Ca <sup>2+</sup> ] = 0 mg · l <sup>-1</sup>
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	1,341	$-V/V_p = 187,9$	[Ca <sup>2+</sup> ] = 0 mg · l <sup>-1</sup> +
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	58,5		[NaCl] = 3 · 10 <sup>-2</sup> M
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,55		
$\bar{t}_s$	[min]	395		

FIG. E.2 – Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée en eau Sous Saturée en  $\text{Ca}^{2+}$ .

### 3 Conditions Glucose

#### Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques		
$h$	[cm]	15
$\varnothing$	[cm]	3
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03
$m_s$	[g]	139,0
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,31
Caractéristiques hydrodynamiques		
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,157
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	1,333
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	57,0
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,54
$\bar{t}_s$	[min]	399

Date de lancement	12/06/2002	
Durée	[jours]	31
Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	8742
Volumes de pores écoulés	[-]	155

Solutions d'alimentation :

$-V/V_p = 0$	solution de référence SB0
$-V/V_p = 20,8$	[Glucose] = 10 <sup>-4</sup> M
$-V/V_p = 45,1$	[Glucose] = 10 <sup>-4</sup> M avec SB0 non équilibrée
$-V/V_p = 61,2$	[Glucose] + [Na <sub>3</sub> Cit] = 10 <sup>-4</sup> M
$-V/V_p = 106,9$	[Glucose] = 10 <sup>-2</sup> M

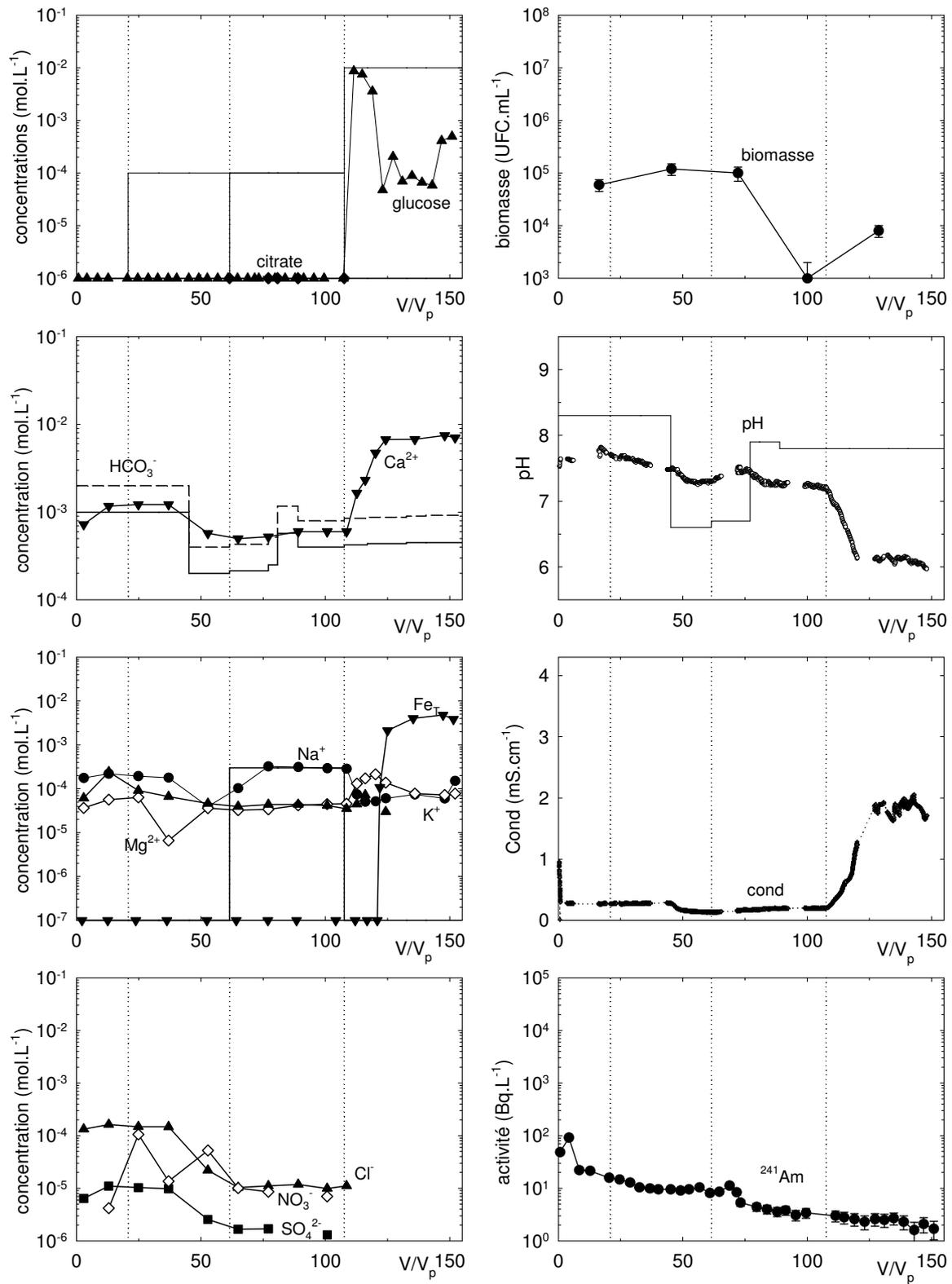


FIG. E.3 – Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée Glucose.

## 4 Conditions Na-Citrate

### Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques			Date de lancement		10/10/2002
$h$	[cm]	15	Durée	[jours]	39
$\varnothing$	[cm]	3	Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	7894
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03	Volumes de pores écoulés	[-]	131
$m_s$	[g]	150,8	Solutions d'alimentation :		
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,42	$-V/V_p = 0$	solution de référence SB0	
Caractéristiques hydrodynamiques			$-V/V_p = 29,1$	Na <sub>3</sub> Cit = 10 <sup>-4</sup> M	
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,158	$-V/V_p = 122,7$	Na <sub>3</sub> Cit = 10 <sup>-2</sup> M	
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	1,341			
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	58,5			
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,55			
$\bar{t}_s$	[min]	384			

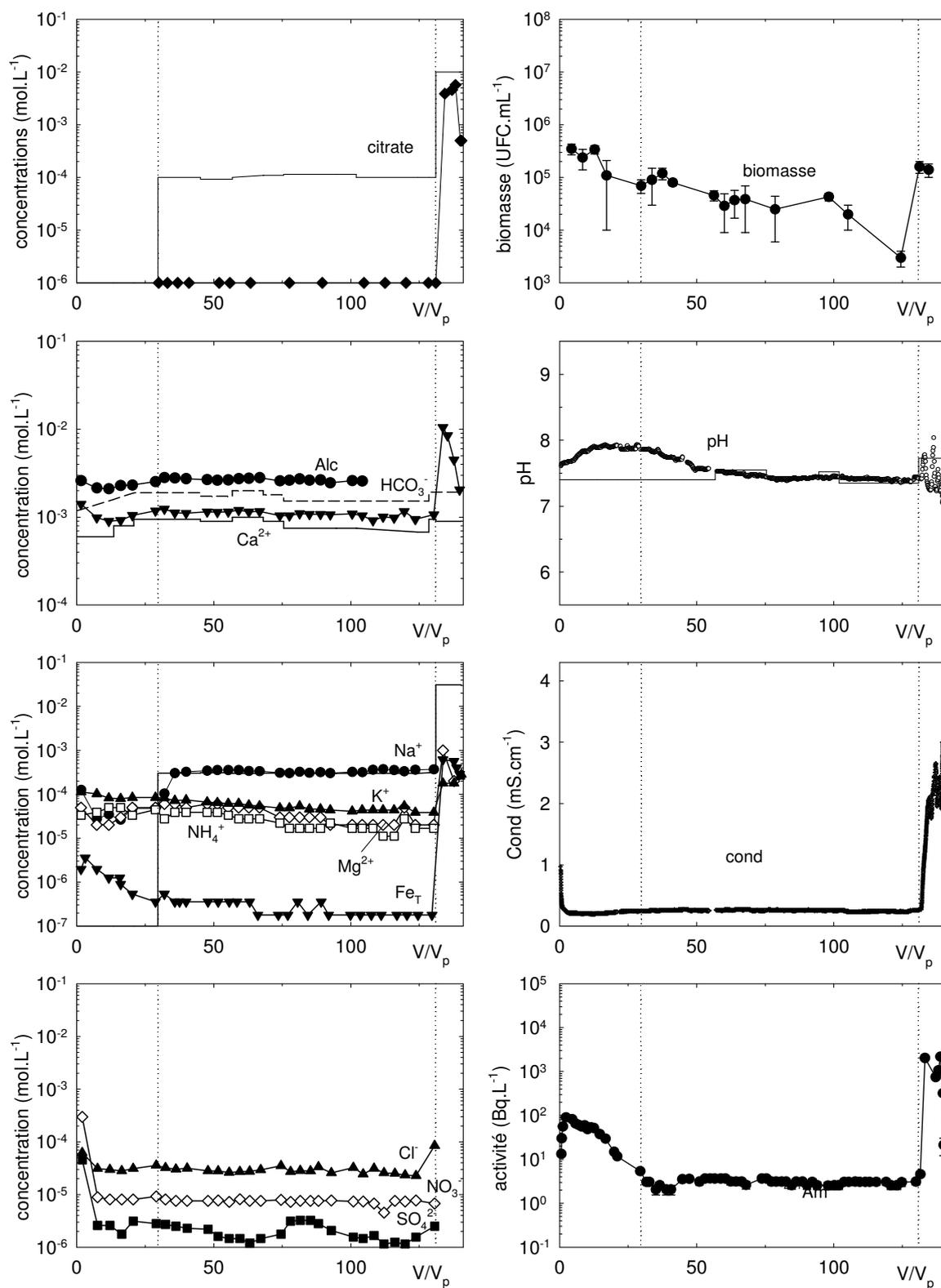


FIG. E.4 – Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée Na-Citrate.

## 5 Conditions Glucose + Citrate (1)

### Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques			Date de lancement			11/12/2002
$h$	[cm]	15	Durée	[jours]	60	
$\varnothing$	[cm]	3	Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	8950	
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03	Volumes de pores écoulés	[-]	150	
$m_s$	[g]	140,0	Solutions d'alimentation :			
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,31	$-V/V_p = 0$	solution de référence SB0		
Caractéristiques hydrodynamiques			$-V/V_p = 10,2$	Glucose + Na <sub>3</sub> Cit = 10 <sup>-4</sup> M		
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,158	$-V/V_p = 115,1$	Glucose + Na <sub>3</sub> Cit = 2,5 · 10 <sup>-2</sup> M		
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	1,341				
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	61,50				
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,58				
$\bar{t}_s$	[min]	387				

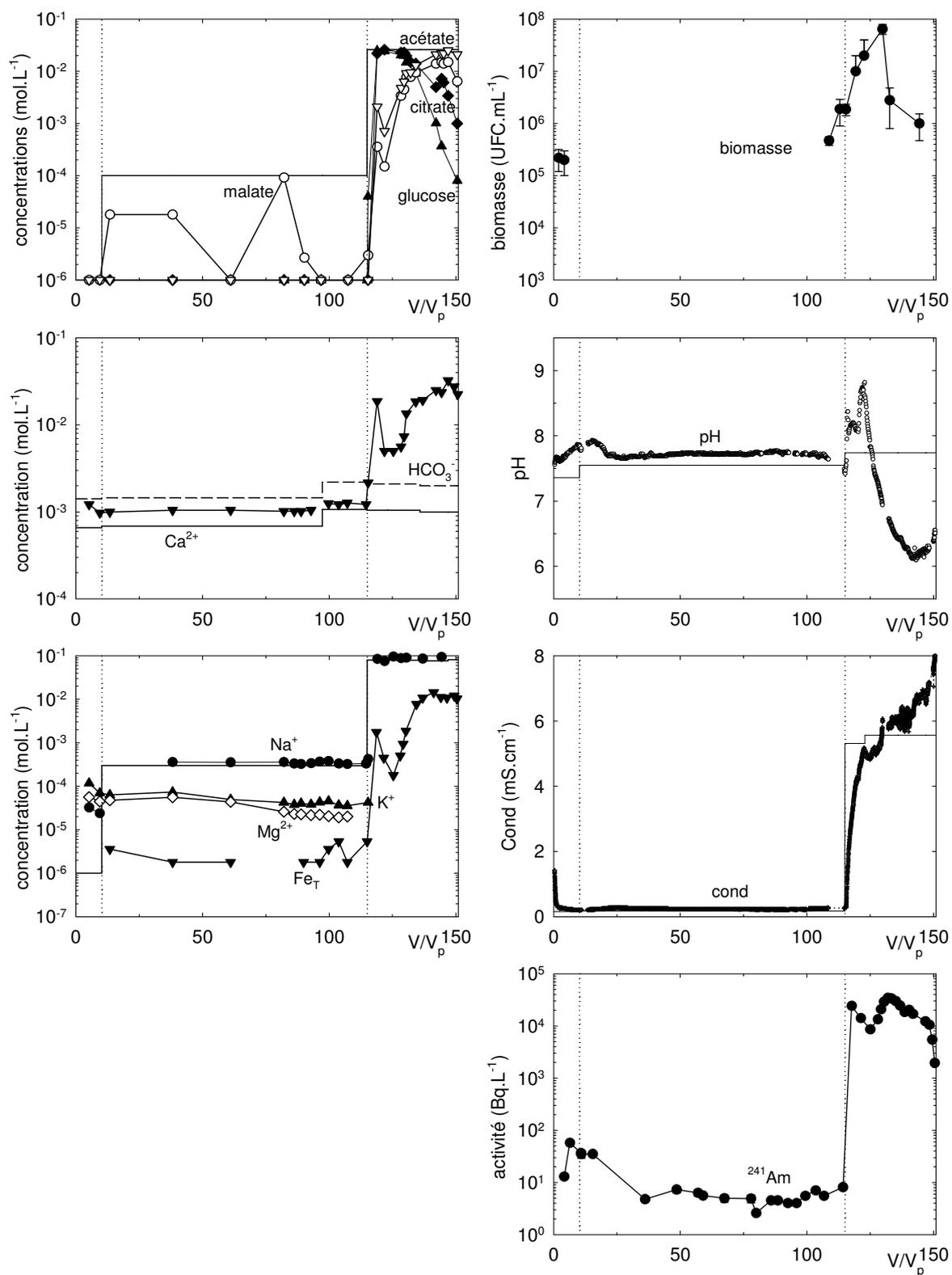


FIG. E.5 – Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée Glucose + Citrate (1).

## 6 Conditions Glucose + Citrate (2)

### Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques			Date de lancement		06/03/2003
$h$	[cm]	15	Durée	[jours]	40
$\varnothing$	[cm]	3	Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	7701
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03	Volumes de pores écoulés	[-]	147
$m_s$	[g]	151,7	Solutions d'alimentation :		
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,42	$-V/V_p = 0$	solution de référence SB0	
Caractéristiques hydrodynamiques			$-V/V_p = 18,5$	Glucose + Na <sub>3</sub> Cit = 10 <sup>-4</sup> M	
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,1657	$-V/V_p = 33,8$	Glucose + Na <sub>3</sub> Cit = 10 <sup>-3</sup> M	
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	1,333	$-V/V_p = 82,9$	Glucose + Na <sub>3</sub> Cit = 10 <sup>-2</sup> M	
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	54,5			
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,51			
$\bar{t}_s$	[min]	380			

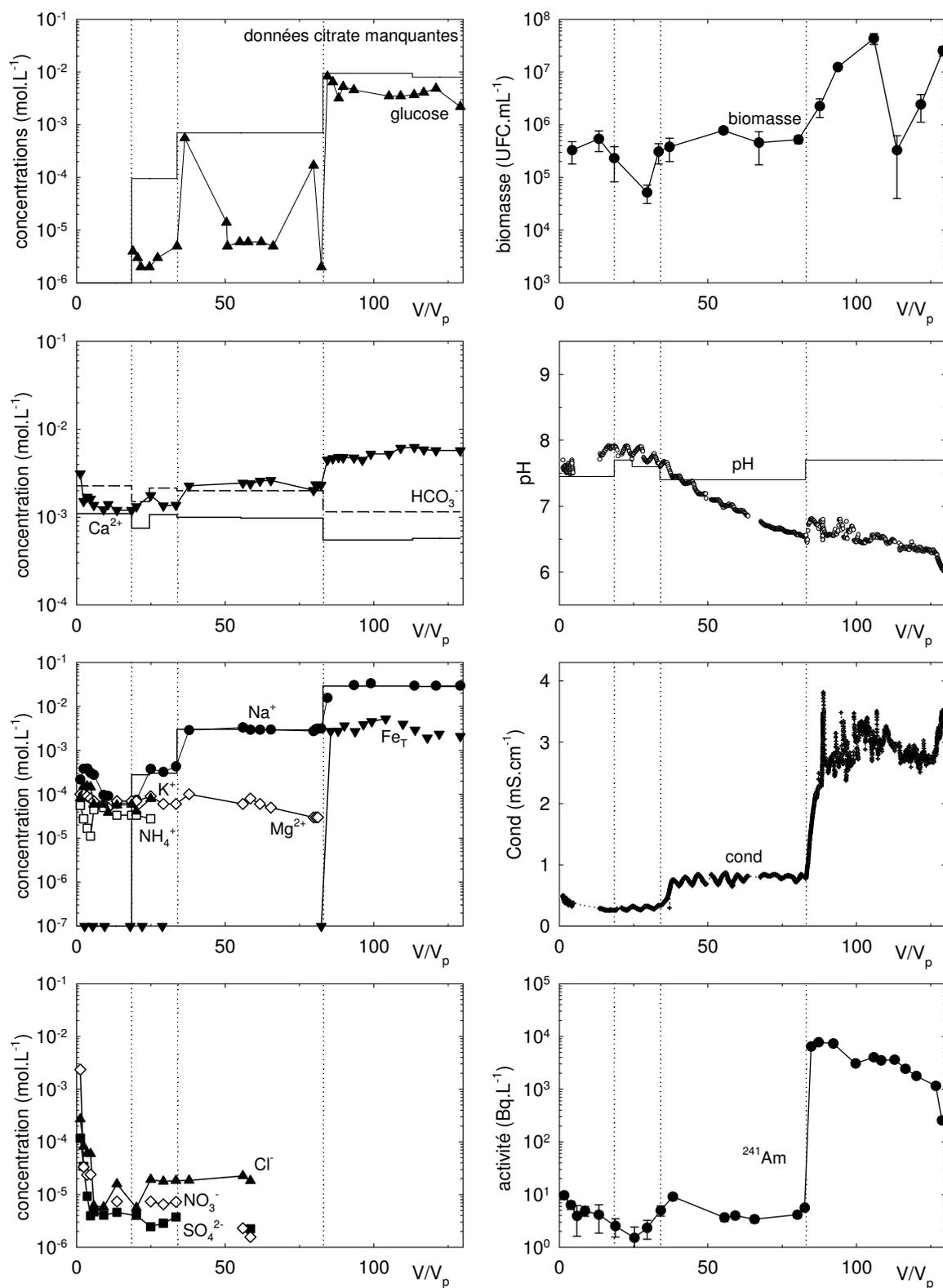


FIG. E.6 – Suivi bio-physico-chimique de la colonne Glucose + Citrate (2).

## 7 Conditions Glucose + Citrate (3)

### Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques		
$h$	[cm]	15
$\varnothing$	[cm]	3
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03
$m_s$	[g]	154,0
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,45
Caractéristiques hydrodynamiques		
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,157
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	1,333
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	45,8
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,43
$\bar{t}_s$	[min]	nd

Date de lancement	23/03/2002	
Durée	[jours]	3
Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	236
Volumes de pores écoulés	[-]	5,17

Solutions d'alimentation :

$$-V/V_p = 0 \quad \text{Glucose} + \text{Na}_3\text{Cit} = 10^{-2} \text{ M}$$

## 8 Conditions Glucose + Acide citrique (1)

### Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques		
$h$	[cm]	15
$\varnothing$	[cm]	3
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03
$m_s$	[g]	149,0
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,40
Caractéristiques hydrodynamiques		
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,157
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	1,333
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	49,9
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,47
$\bar{t}_s$	[min]	nd

Date de lancement	06/03/02	
Durée	[jours]	3
Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	189
Volumes de pores écoulés	[-]	4,25

Solutions d'alimentation :

$$-V/V_p = 0 \quad \text{Glucose} + \text{H}_3\text{Cit} = 10^{-2} \text{ M}$$

## 9 Conditions Glucose + Acide citrique (2)

### Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques		
$h$	[cm]	15
$\varnothing$	[cm]	3
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03
$m_s$	[g]	143,5
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,35
Caractéristiques hydrodynamiques		
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,157
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	1,333
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	48,8
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,46
$\bar{t}_s$	[min]	nd

Date de lancement		15/03/02
Durée	[jours]	3
Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	425
Volumes de pores écoulés	[-]	8,7

Solutions d'alimentation :

$$-V/V_p = 0 \quad \text{Glucose} + \text{H}_3\text{Cit} = 10^{-2} \text{ M}$$



# Annexe F

## Colonnes non saturées en eau

### Figures

---

F.1	Suivi bio-physico-chimique de la colonne insaturée REF. . . . .	297
F.2	Suivi bio-physico-chimique de la colonne insaturée Glucose (1). .	299
F.3	Suivi bio-physico-chimique de la colonne insaturée Glucose (2). .	301

---

# 1 Conditions de référence REF

## Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques			Date de lancement		29/11/2002
$h$	[cm]	15	Durée	[jours]	27
$\varnothing$	[cm]	3	Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	2038
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03	Volumes de pores écoulés	[-]	46,4
$m_s$	[g]	138,6	Solutions d'alimentation :		
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,31	$-V/V_p = 0$ solution de référence SB0		
Caractéristiques hydrodynamiques					
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,037 / 0,076			
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	0,314 / 0,645			
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	39,3 / 44,0			
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,371 / 0,415			
$\bar{t}_s$	[min]	1217 / 654			

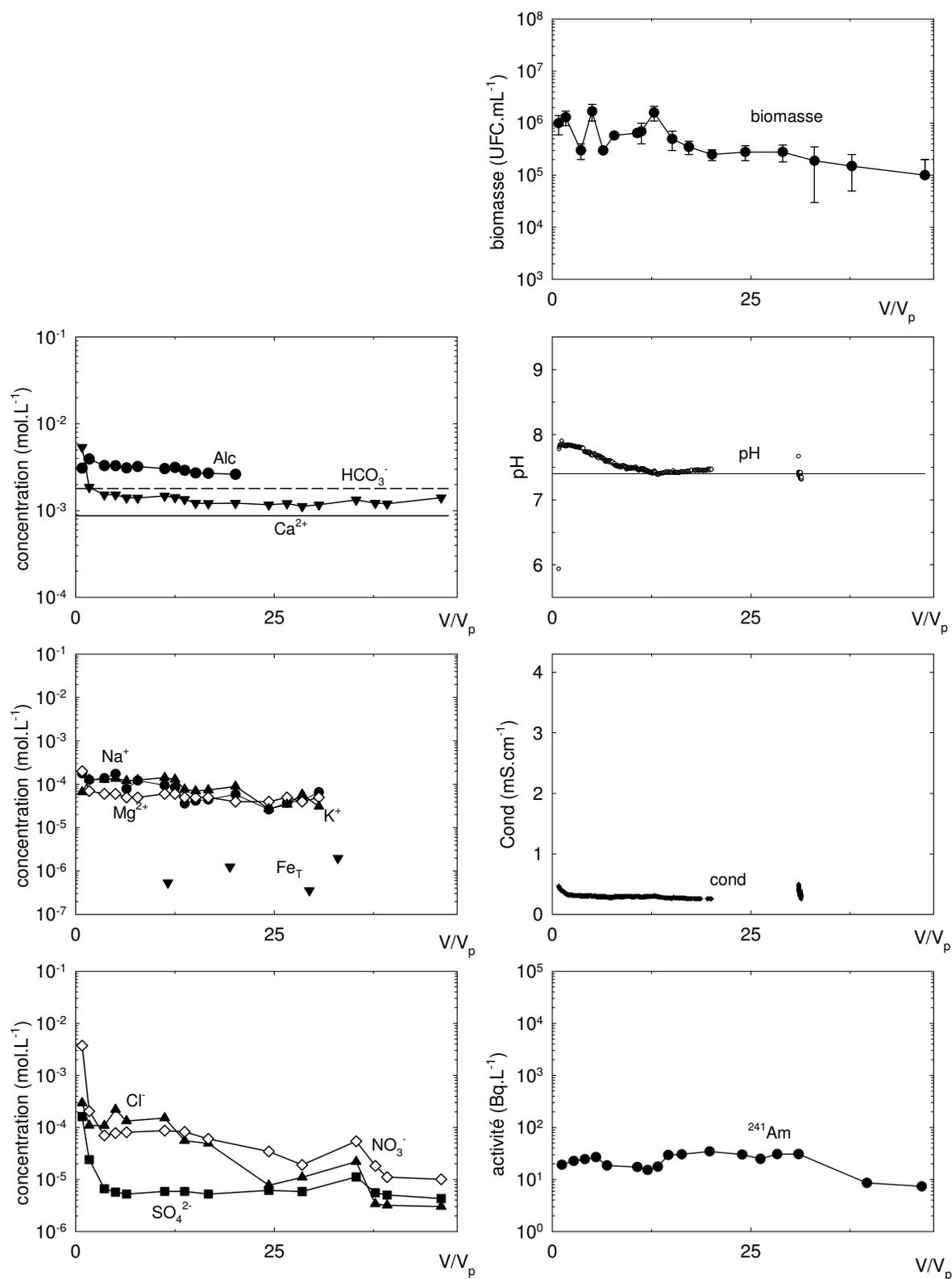


FIG. F.1 – Suivi bio-physico-chimique de la colonne saturée REF.

## 2 Conditions Glucose (1)

### Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques			Date de lancement			26/02/2003
$h$	[cm]	15	Durée	[jours]	33	
$\varnothing$	[cm]	3	Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	1001	
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03	Volumes de pores écoulés	[-]	22	
$m_s$	[g]	150,5	Solutions d'alimentation :			
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,41	$-V/V_p = 0$	solution de référence SB0		
Caractéristiques hydrodynamiques			$-V/V_p = 13,5$	[Glucose] = 10 <sup>-4</sup> M		
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,0375	$-V/V_p = 19,7$	[Glucose] = 10 <sup>-3</sup> M		
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	0,319				
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	42,5 / 49				
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,406 / 0,462				
$\bar{t}_s$	[min]	1203				

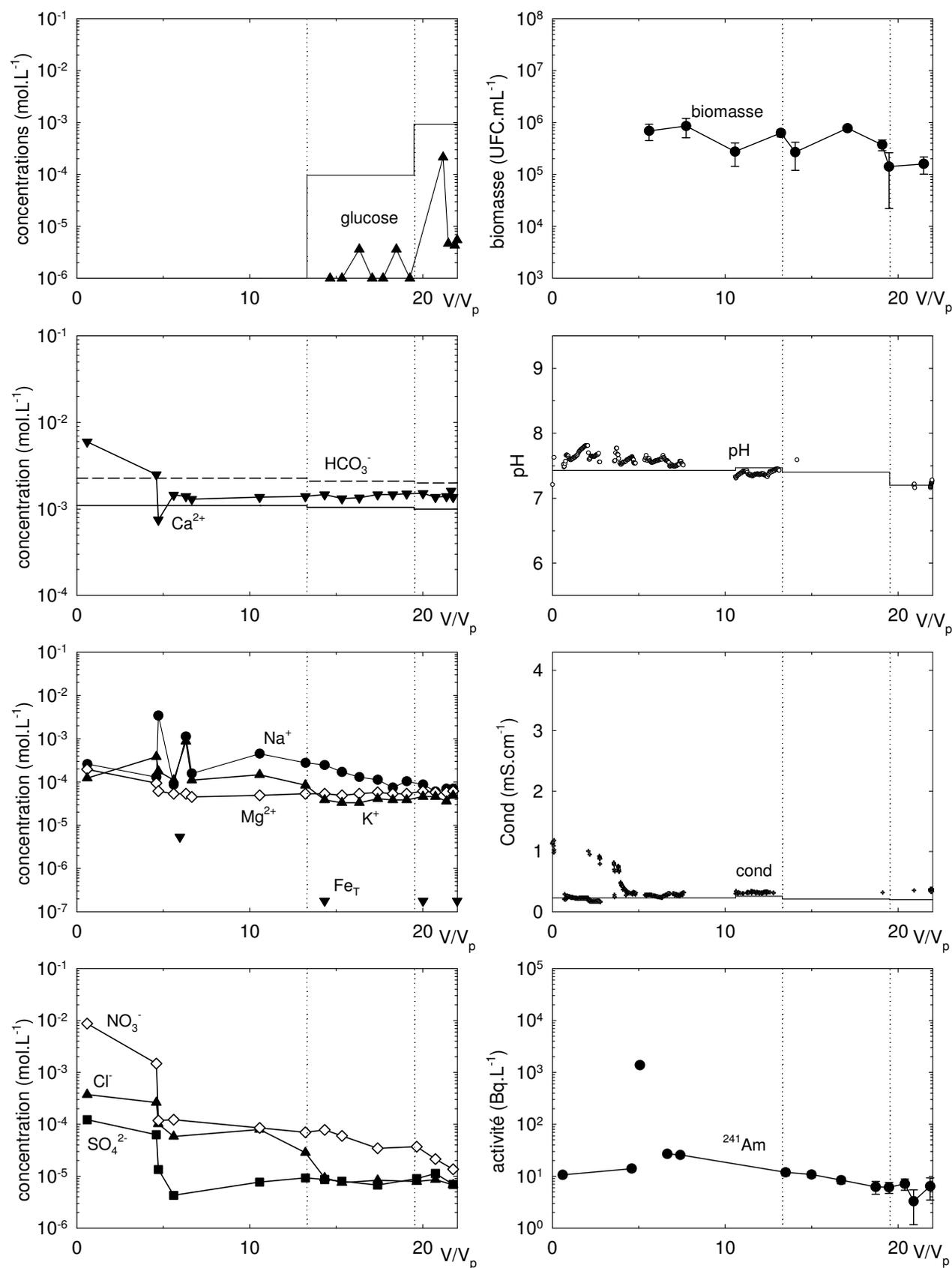


FIG. F.2 – Suivi bio-physico-chimique de la colonne insaturée Glucose (1).

### 3 Conditions Glucose (2)

#### Caractéristiques et conditions opératoires

Caractéristiques physiques			Date de lancement			24/04/2003
$h$	[cm]	15	Durée	[jours]	39	
$\varnothing$	[cm]	3	Volume total écoulé	[cm <sup>3</sup> ]	1087	
$V$	[cm <sup>3</sup> ]	106,03	Volumes de pores écoulés	[-]	22,8	
$m_s$	[g]	142,7	Solutions d'alimentation :			
$\rho_d$	[g · cm <sup>-3</sup> ]	1,34	$-V/V_p = 0$	solution de référence SB0		
Caractéristiques hydrodynamiques			$-V/V_p = 12$	[Glucose] = 10 <sup>-4</sup> M		
$Q$	[cm <sup>3</sup> · min <sup>-1</sup> ]	0,033	$-V/V_p = 17,9$	[Glucose] = 10 <sup>-2</sup> M		
$q$	[cm · h <sup>-1</sup> ]	0,280				
$V_p$	[cm <sup>3</sup> ]	44 / 50				
$\theta_p$	[cm <sup>3</sup> · cm <sup>-3</sup> ]	0,415 / 0,472				
$\bar{t}_s$	[min]	1324				

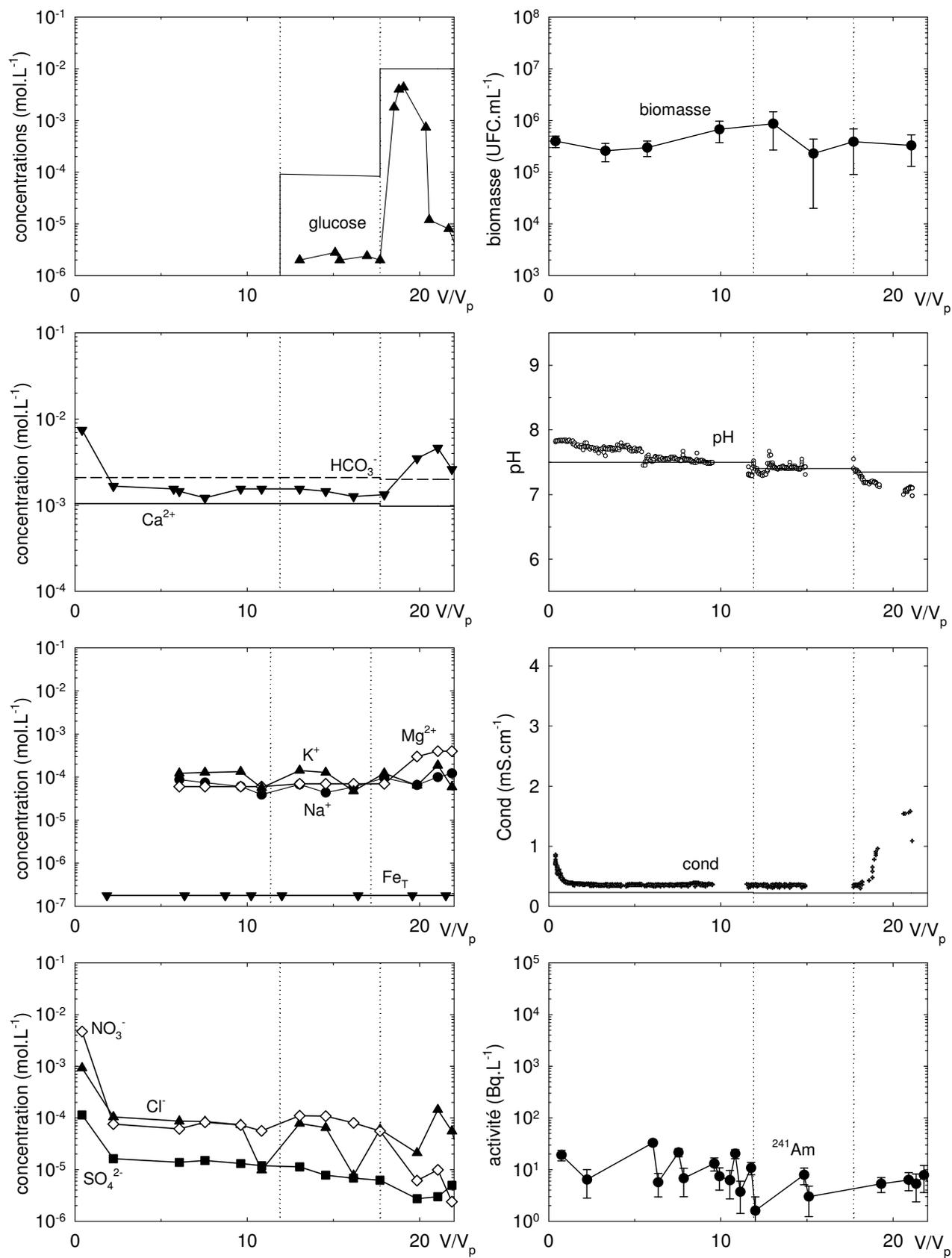


FIG. F.3 – Suivi bio-physico-chimique de la colonne insaturée Glucose (2).







