

Université Montpellier II

Thèse

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

Par Ikram Fatnassi

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

Soutenance prévue le 17 décembre 2015

Devant le jury

Rapporteurs : Mr Vincent Lagneau (Ecole des Mines Paris Tech)  
Mr Lionel Mercury (Université d'Orléans)

Examineurs : Mr Philippe Pezard (Université de Montpellier II)  
Mr Philippe Gouze (Université de Montpellier II)  
Mr Sébastien Savoye (CEA, Saclay)  
Mr Georg Kosakowski (Paul Scherrer Institut, Suisse)

Invités : Mr Valéry Detilleux (Bel V, Belgique)  
Mr Charles Wittebroodt (IRSN, FAR)

*A Mes parents*

## REMERCIEMENTS

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

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

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

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

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

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1 . ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>  | <b>12</b> |
| 1.1 LES ARGILITES ET LA COMPLEXITE DE LEUR STRUCTURE PORALE .....  | 12        |
| 1.1.1 ORGANISATION STRUCTURALE DES ARGILES.....  | 12        |
| 1.1.2 MICROSTRUCTURE DES ARGILES ET CHARGES DE SURFACE .....   | 12        |
| 1.1.2.1 LA COUCHE TETRAEDRIQUE (OU COUCHE T).....  | 12        |
| 1.1.2.2 LA COUCHE OCTAEDRIQUE (OU COUCHE O).....   | 12        |
| 1.1.3 PROPRIETES PHYSICO/CHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX.....  | 15        |
| 1.1.3.1 Interface solide-liquide.....  | 16        |
| 1.1.3.1.1 Couche diffuse (répartition électrique à l'interface argile – solution) .....                          | 16        |
| 1.1.3.1.2 Interactions physico-chimiques .....   | 17        |
| 1.1.3.1.2.1 Interactions avec les molécules d'eau .....  | 17        |
| 1.1.3.1.2.2 Interactions avec les cations.....   | 17        |
| 1.1.3.1.2.3 Interactions avec les anions.....  | 17        |
| 1.1.3.1.3 Modèles de représentation des interactions à l'interface solide-liquide.....                           | 18        |
| 1.1.3.1.3.1 Isotherme linéaire.....  | 18        |
| 1.1.3.1.3.2 Isotherme de Freundlich.....   | 18        |
| 1.1.3.1.3.3 Isotherme de Langmuir.....   | 19        |
| 1.2 THEORIE DE LA DIFFUSION.....   | 19        |
| 1.2.1 DIFFUSION MOLECULAIRE EN SOLUTION AQUEUSE.....   | 19        |
| 1.2.2 DIFFUSION EN MILIEU POREUX.....  | 21        |
| 1.2.3 DIFFUSION COUPLEE A DES INTERACTIONS CHIMIQUES.....  | 22        |
| 1.3 THEORIE DE LA DISSOLUTION / PRECIPITATION.....   | 23        |
| 1.4 LES CODES DE CHIMIE-TRANSPORT .....  | 24        |
| 1.5 ETAT DE L'ART .....  | 24        |
| 1.5.1 LES EXPERIENCES DE DIFFUSION REALISEES EN PRESENCE DE PHENOMENES DE COLMATAGE ET/OU DE DISSOLUTION .....   | 25        |
| 1.5.1.1 Berthes (2012).....  | 25        |
| 1.5.1.2 DAUZERES et al. (2010) .....   | 26        |
| 1.5.1.3 Trotignon et al. (2007) .....  | 27        |
| 1.5.2 EXPERIENCES ETUDIANT LES EFFETS SUR LE TRANSPORT DU COLMATAGE ET /OU DE L'AUGMENTATION DE LA POROSITE..... | 30        |
| Inerte .....   | 30        |
| 1.5.2.1 Transport advectif .....   | 31        |
| 1.5.2.1.1 Milieu inerte.....   | 31        |
| 1.5.2.1.1.1 TARTAKOVSKY et al. (2008).....   | 31        |
| 1.5.2.1.1.2 KATZ et al. (2011).....  | 34        |
| 1.5.2.1.1.3 ZHANG et al. (2010) et DEHOFF (2010).....  | 35        |
| 1.5.2.1.2 Milieu réactif.....  | 36        |
| 1.5.2.1.2.1 LAGNEAU (2000).....  | 36        |
| 1.5.2.1.2.2 COCHEPIN et al (2008) (numérique pur).....   | 40        |
| 1.5.2.2 Transport diffusif.....  | 42        |
| 1.5.2.2.1 Milieu inerte.....   | 42        |
| 1.5.2.2.1.1 CHAGNEAU et al. (2012) .....   | 42        |
| 1.5.2.2.2 Milieu réactif.....  | 43        |
| 1.5.2.2.2.1 LAGNEAU (2000).....  | 43        |
| 1.5.2.2.2.2 BILDSTEIN et al. (2007) : numérique pur .....  | 46        |
| 1.5.3 CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....  | 50        |
| <b>2 .MATERIELS ET METHODES.....</b>   | <b>52</b> |
| 2.1 MATERIELS.....   | 52        |
| 2.1.1 LE SABLE DE FONTAINEBLEAU.....   | 52        |
| 2.1.2 LES FRITES DE VERRE.....   | 52        |
| 2.1.3 LA CRAIE DE CHAMPAGNE.....   | 53        |
| 2.1.3.1 Origine et contexte géologique .....   | 53        |
| 2.1.3.2 Microstructure .....   | 55        |
| 2.1.4 L'ARGILITE DE TOURNEMIRE.....  | 56        |
| 2.1.4.1 Origine et contexte géologique .....   | 56        |
| 2.1.4.2 Minéralogie et microstructure .....  | 56        |
| 2.1.5 LE GRES.....   | 57        |
| 2.2 APPROCHE EXPERIMENTALE .....   | 58        |
| 2.2.1 PRINCIPE DES EXPERIENCES DE DIFFUSION TRAVERSANTE (THROUGH DIFFUSION).....                                 | 58        |
| 2.2.2 MONTAGES EXPERIMENTAUX .....   | 61        |

|           |   |    |
|-----------|---|----|
| 2.2.2.1   | Montage adapté aux échantillons de sable et frittés de verre .....  | 61 |
| 2.2.2.2   | Montage adapté aux échantillons de craie et aux argilites de Tournemire.....                                      | 61 |
| 2.2.2.3   | Montage adapté aux échantillons de grès et aux frittés de verre (les cellules verticales).....                    | 62 |
| 2.2.3     | <b>PROTOCOLES EXPERIMENTAUX</b> .....   | 63 |
| 2.2.3.1   | Sable et frittés de verre (cellules horizontales).....  | 63 |
| 2.2.3.1.1 | Configuration Expérimentale .....   | 63 |
| 2.2.3.1.2 | Solution synthétique .....  | 63 |
| 2.2.3.2   | Craie et argilite de Tournemire.....  | 63 |
| 2.2.3.2.1 | Configuration Expérimentale .....   | 63 |
| 2.2.3.2.2 | Solutions synthétiques.....   | 66 |
| 2.2.3.2.3 | Préparation des cellules de diffusion traversante statiques .....   | 68 |
| 2.2.3.2.4 | Phase de mise en équilibre .....  | 70 |
| 2.2.3.2.5 | Phase de diffusion traversante réactive.....  | 70 |
| 2.2.3.3   | Grès et frittés de verre (« cellules verticales ») .....  | 71 |
| 2.3       | <b>METHODES ANALYTIQUES</b> .....   | 72 |
| 2.3.1     | <b>LES TRACEURS</b> .....   | 72 |
| 2.3.1.1   | Traceur non radioactif, le deutérium (HDO) .....  | 72 |
| 2.3.1.2   | Traceurs radioactifs, tritium (HTO), chlore-36 ( $^{36}\text{Cl}$ ) et baryum-133 ( $^{133}\text{Ba}^{2+}$ )..... | 73 |
| 2.3.2     | <b>LE SUIVI CHIMIQUE DES SOLUTIONS DANS LES RESERVOIRS</b> .....  | 74 |
| 2.3.2.1   | La chromatographie ionique .....  | 74 |
| 2.3.2.2   | Suivi de masse et évolution du pH .....   | 74 |
| 2.3.2.3   | Alcalinité .....  | 74 |
| 2.4       | <b>LES ANALYSES POST-MORTEM</b> .....   | 75 |

### **3.RESULTATS EXPERIMENTAUX .....** 76

|               |  |     |
|---------------|--|-----|
| 3.1           | <b>CELLULE AVEC SABLE</b> .....  | 76  |
| 3.1.1         | <i>PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AU MATERIAU SAIN</i> .....  | 76  |
| 3.1.2         | <i>PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AU MATERIAU IMPACTE</i> .....                                     | 76  |
| 3.1.3         | <i>ANALYSES POST-MORTEM</i> .....  | 76  |
| 3.2           | <b>CELLULES AVEC FRITTES DE VERRE</b> .....  | 77  |
| 3.2.1         | <i>PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AU MATERIAU SAIN</i> .....  | 77  |
| 3.2.2         | <i>PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AU MATERIAU IMPACTE</i> .....                                     | 77  |
| 3.2.3         | <i>ANALYSES POST-MORTEM</i> .....  | 78  |
| 3.3           | <b>CELLULES AVEC CRAIE ET ARGILITE DE TOURNEMIRE</b> .....   | 79  |
| 3.3.1         | <i>PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AUX MATERIAUX SAINS</i> .....                                     | 79  |
| 3.3.2         | <i>PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AUX MATERIAUX IMPACTES</i> .....                                  | 79  |
| 3.3.2.1       | Paramètres de transport diffusif associés à la craie impactée par dissolution/colmatage .....                  | 79  |
| 3.3.2.2       | Paramètres de transport diffusif associés à l'argilite impactée par dissolution/colmatage (cellule TRNM) ..... | 85  |
| 3.3.2.3       | Récapitulatif .....  | 86  |
| 3.3.3         | <i>SUIVI CHIMIQUE</i> .....  | 87  |
| 3.3.3.1       | Craie.....   | 87  |
| 3.3.3.1.1     | Evolution du Ph .....  | 87  |
| 3.3.3.1.2     | Evolution des concentrations ou activités .....  | 87  |
| 3.3.3.1.2.1   | Cellule GP.....  | 87  |
| 3.3.3.1.2.1.1 | Evolution des concentrations en chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et en potassium ( $\text{K}^+$ ) .....              | 87  |
| 3.3.3.1.2.1.2 | Evolution des concentrations en calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et en sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).....         | 90  |
| 3.3.3.1.2.2   | CELLULE CD .....   | 92  |
| 3.3.3.1.2.3   | CELLULE CD § GP.....   | 92  |
| 3.3.3.1.2.4   | CELLULE BPA .....  | 94  |
| 3.3.3.1.2.4.1 | Evolution des concentrations en chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et en potassium ( $\text{K}^+$ ) .....              | 94  |
| 3.3.3.1.2.4.2 | Evolution des concentrations en baryum ( $\text{Ba}^{2+}$ ) et en sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).....          | 95  |
| 3.3.4         | <i>ANALYSES POST-MORTEM</i> .....  | 96  |
| 3.3.4.1       | Démantèlement des cellules .....   | 96  |
| 3.3.4.2       | La Microscopie Electronique à Balayage.....  | 96  |
| 3.3.4.2.1     | Cellule GP (gypse).....  | 97  |
| 3.3.4.2.2     | Cellule CD § GP (attaque acide + sulfate) .....  | 98  |
| 3.3.4.2.3     | Cellule BPI (barytine en inactif).....   | 99  |
| 3.4           | <b>LES CELLULES VERTICALES POUR FRITTES DE VERRE ET ECHANTILLON DE GRES</b> .....                              | 101 |
| 3.4.1         | <i>PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AUX MATERIAUX SAINS</i> .....                                     | 101 |
| 3.4.2         | <i>PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AUX MATERIAUX IMPACTES</i> .....                                  | 103 |
| 3.4.3         | <i>EVOLUTION DES CONCENTRATIONS EN SULFATE ASSOCIEES AUX MATERIAUX IMPACTES</i> .....                          | 107 |

107

### **4.SIMULATIONS NUMERIQUES DES RESULTATS EXPERIMENTAUX .....** 109

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 4.1 | <b>SIMULATIONS MACROSCOPIQUES</b> ..... | 109 |
|-----|---|-----|

|           |  |            |
|-----------|--|------------|
| 4.1.1     | <i>DESCRIPTION DES CODES CRUNCH ET HYTEC</i> .....                                 | 109        |
| 4.1.1.1   | Présentation du code de transport réactif CrunchFlow.....                          | 109        |
| 4.1.1.2   | Présentation du code de transport réactif HYTEC .....                              | 111        |
| 4.1.1.3   | La démarche numérique .....  | 112        |
| 4.1.2     | <i>SIMULATIONS NUMERIQUES DES EXPERIENCES « SABLE »</i> .....                      | 112        |
| 4.1.2.1   | Géométrie et conditions aux limites.....   | 112        |
| 4.1.2.2   | Conditions géochimiques initiales.....   | 113        |
| 4.1.2.3   | Propriétés de transport des matériaux.....   | 113        |
| 4.1.2.4   | Lois cinétiques.....   | 113        |
| 4.1.2.5   | Résultats.....   | 114        |
| 4.1.3     | <i>SIMULATIONS NUMERIQUES DES EXPERIENCES « FRITES DE VERRE » ET « GRES »</i> .... | 115        |
| 4.1.3.1   | Géométrie et conditions aux limites.....   | 115        |
| 4.1.3.2   | Lois cinétiques.....   | 116        |
| 4.1.3.3   | Les résultats des simulations .....  | 116        |
| 4.1.4     | <i>SIMULATIONS NUMERIQUES DES EXPERIENCES « CRAIE »</i> .....                      | 121        |
| 4.1.4.1   | Géométrie et conditions aux limites.....   | 121        |
|           | Lois cinétiques.....   | 121        |
| 4.1.4.2   | .....  | 121        |
| 4.1.4.3   | Les résultats des simulations .....  | 122        |
| 4.1.4.3.1 | « Conditions limites fixes ».....  | 122        |
| 4.1.4.3.2 | « Flux nul » .....   | 123        |
| <b>5.</b> | <b>CONCLUSION</b> .....  | <b>135</b> |
| <b>6.</b> | <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> .....   | <b>140</b> |
| <b>7.</b> | <b>ANNEXE : ARTICLE SOUMIS A JOURNAL OF CONTAMINANT HYDROLOGY</b> .....            | <b>146</b> |

## LISTE DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| Figure 1 : Tétraèdre et couche tétraédrique .....  | 12 |
| Figure 2 : Octaèdre et couche octaédrique .....  | 13 |
| Figure 3 : Structure de la kaolinite (d'après Roussel, 2001) .....   | 14 |
| Figure 4 : Structure comparée de la smectite et de l'illite (d'après Roussel, 2001) .....  | 14 |
| Figure 5 : Structure de la chlorite (d'après Roussel, 2001) .....  | 15 |
| Figure 6 : Structure de l'interface électriée pour le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) et le modèle de la triple couche (TLM) (d'après Tiffreau, 1996) .....   | 16 |
| Figure 7 : a) Complexe de sphère interne, b) Complexe de sphère externe .....  | 17 |
| Figure 8 : Schéma et photographie d'une expérience de through-diffusion en « dynamique » adaptée aux contraintes expérimentales au L3MR (CEA-Saclay). La couleur rouge représente un fluide enrichi en CO <sub>2</sub> , la couleur bleue représente un fluide à l'équilibre avec l'échantillon étudié ..... | 25 |
| Figure 9 : Dispositif expérimental de la cellule ABIE et photographie du montage en fonctionnement.....  | 26 |
| Figure 12 : Résultats des simulations à 50 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite à 25°C .....   | 29 |
| Figure 13 : Résultat d'une simulation à 400 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite .....   | 29 |
| Figure 14 : Résultat d'une simulation à 100 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite .....   | 30 |
| Figure 15 : Cellule avec la présence d'un précipité de calcite au centre .....   | 31 |
| Figure 16 : Colorant utilisé pour visualiser l'impact de la précipitation sur la perméabilité transverse. (a) après précipitation (b) avant précipitation.....   | 31 |
| Figure 17 : Impact de la variation de P <sub>e</sub> (Peclet) et D <sub>a</sub> (Damkohler) sur la largeur du précipité .....  | 33 |
| Figure 26 : Suivi de la porosité (figure du haut) et de la conductivité hydraulique, K (figure du bas) en fonction du temps .....  | 38 |
| Figure 27 : Evolution de la porosité moyenne - simulation et expérience.....   | 39 |
| Figure 28 : Evolution du pH.....   | 39 |
| Figure 31 : Evolution de la porosité et de la fraction volumique de l'oxalate de calcium formé et de la portlandite dissoute.....  | 42 |
| Figure 32 : Cellule de diffusion .....   | 43 |
| Figure 33 : Modèle développé en collaboration avec F. Claret et N. Marty (BRGM).....   | 43 |
| Figure 34 : Schéma du montage expérimental de l'expérience CoMEDiE diffusive .....   | 44 |
| Figure 35 : Evolution du coefficient de diffusion de pore en fonction du temps .....   | 45 |
| Figure 36 : Evolution de la porosité dans le milieu pour différents temp.....  | 45 |
| Figure 46 : Photographie représentant une cellule de « through diffusion » modifiée .....  | 61 |
| Figure 47 : Schéma d'une cellule de diffusion traversante.....   | 61 |
| Figure 48 : Photographie d'une cellule de diffusion traversante .....  | 62 |
| Figure 49 : Photographie représentant les cellules adaptées pour les frittés de verre .....  | 62 |
| Figure 64 : Courbes d'évolution des concentrations en chlorures (Cl <sup>-</sup> ) en amont (a), et en aval (b) dans la cellule GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED.....  | 89 |
| Figure 65 : Courbes d'évolution des concentrations en potassium (K <sup>+</sup> ) en amont (a), et en aval (b) dans la cellule GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED.....   | 89 |
| Figure 67 : Evolution de l'indice de saturation du gypse au cours du temps, calculée sous Phreeq-C, pour les deux réservoirs de la cellule GP .....  | 91 |
| Figure 68 : Evolution des concentrations en Ca <sup>2+</sup> et Na <sup>+</sup> dans les deux réservoirs de la cellule CD .....  | 92 |
| Figure 69 : Evolution des concentrations en Cl <sup>-</sup> et K <sup>+</sup> (a) et Ca <sup>2+</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (b) dans les deux réservoirs de la cellule CD § GP.....   | 93 |
| Figure 70 : Evolution des concentrations en Cl <sup>-</sup> en amont (a), et en aval (b) dans la cellule CD§GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED .....   | 94 |
| Figure 71 : Evolution des concentrations en K <sup>+</sup> en amont (a), et en aval (b) dans la cellule CD§GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED .....  | 94 |
| Figure 72 : Evolution des concentrations en potassium (K <sup>+</sup> ) et en chlorure (Cl <sup>-</sup> ) dans le réservoir aval de la cellule BPA.....  | 95 |
| Figure 73 : Evolution des concentrations en Ba <sup>2+</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> dans les deux réservoirs de la cellule BPA.....  | 95 |
| Figure 74 : Evolution des concentrations et des activités normées en Ca <sup>2+</sup> et <sup>133</sup> Ba <sup>2+</sup> en amont des cellules GP et BPA.....  | 96 |
| Figure 75 : Cartographie de la distribution de l'élément soufre sur un profil horizontal le long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule GP .....   | 97 |
| Figure 76 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule GP .....  | 98 |
| Figure 77 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de la cellule CD § GP.....   | 99 |

|  |     |
|--|-----|
| Figure 78 : Cartographie élément de baryum sur un profil horizontal le long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule BPI .....   | 99  |
| Figure 79 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule BPI .....   | 100 |
| Figure 81 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P4 (avant colmatage) et simulations MIED associées .....                                | 102 |
| Figure 82 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P5 (avant colmatage) et simulations MIED associées .....                                | 102 |
| Figure 83 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 20 mmol.L <sup>-1</sup> (avant colmatage) et simulations MIED associées .....             | 103 |
| Figure 86 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 20 mmol.L <sup>-1</sup> (après colmatage) et simulations MIED associées .....             | 106 |
| Figure 87 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 50 mmol.L <sup>-1</sup> (après colmatage) et simulations MIED associées .....             | 106 |
| Figure 88 : Evolution (A) des concentrations en sulfate et (B) des concentrations en sulfate normées dans le réservoir aval des cellules P3, P4, P5, G20 et G50 .....                | 108 |
| Figure 90 : Sensibilité au facteur de la formation (gauche) et de la porosité minimum (droite) .....   | 114 |
| Figure 91 : Comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux .....   | 115 |
| Figure 93 : Evolution du profil simulé de la porosité en fonction du temps .....   | 117 |
| Figure 94 : Comparaison de l'évolution de la concentration en sulfate dans le réservoir aval de la cellule P3, expérimentale et simulée .....  | 118 |
| Figure 96 : Evolution de la concentration en HDO dans le réservoir aval de la cellule G20 .....  | 119 |
| Figure 98 : Evolution de la concentration en sulfate dans le réservoir aval de la cellule G20 .....  | 120 |
| Figure 101 : Effet de la surface réactive sur le profil de la porosité .....   | 123 |
| Figure 102 : Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule GP et modélisations associées .....                                   | 123 |
| Figure 104 : Evolution de la porosité (cellule GP) .....   | 124 |
| Figure 106 : test de sensibilité du modèle Crunch vis-à-vis du paramètre surface spécifique : résultats associés à l'épaisseur du front de précipitation modélisé (cellule GP) ..... | 126 |
| Figure 107 : Evolution de la concentration en HTO (activité cumulée) dans le réservoir aval de la cellule BPA et modélisations associées .....                                       | 127 |
| Figure 108: Evolution des concentrations en réactifs dans les réservoirs amont et aval de la cellule BPA .....   | 127 |
| Figure 110 : Profil simulé de la porosité (cellule BPA) .....  | 128 |
| Figure 111 : Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule CD et modélisations associées .....                                   | 129 |
| Figure 113 : Evolution des concentrations en calcium dans les réservoirs de la cellule CD et modélisations associées .....   | 130 |
| Figure 115 : Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule CD&GP et modélisations associées .....                                | 131 |

## LISTE DES TABLEAUX

|   |     |
|---|-----|
| Tableau 1 : Valeurs de coefficient de diffusion à dilution infinie à 25°C (d'après Li et Gregory, 1974) .....   | 21  |
| Tableau 3 : La minéralogie de l'argilite du Callovo-Oxfordien .....   | 28  |
| Tableau 4 : Caractéristiques des différents milieux poreux.....   | 28  |
| Tableau 8 : Composition minéralogique du sable de Fontainebleau .....   | 52  |
| Tableau 9: Taille de pore correspondante à chaque gamme de porosité numérotée de 1 à 5 .....  | 52  |
| Tableau 10 : Porosité totale moyenne associée à chaque gamme de porosité.....   | 53  |
| Tableau 14 : Paramètres physico-chimiques de l'argilite du Toarcien Supérieur de Tournemire.....  | 57  |
| Tableau 16 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif .....   | 63  |
| Tableau 17 : Récapitulatif des différentes expériences de diffusion traversante réalisées pour les échantillons de craie et d'argilite de Tournemire .....  | 65  |
| Tableau 19 : Compositions chimiques des solutions synthétiques utilisées lors des expériences de diffusion (1ère phase) traversante pour les échantillons de craie et d'argilite de Tournemire..... | 67  |
| Tableau 21 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons étudiés .....  | 69  |
| Tableau 23 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif (P3, P4, P5, G50) .....   | 72  |
| Tableau 25 : Paramètres de transport diffusif d'HDO associés au matériau sain (sable) .....   | 76  |
| Tableau 29 : récapitulation des paramètres de diffusion des éléments inertes pour les cellules GP et CD§GP ...  | 90  |
| Tableau 30 : Paramètres de transport diffusif associés aux matériaux sains (frittés de verre et grès) .....   | 101 |
| Tableau 31 : Paramètres de transport diffusif associés aux matériaux impactés (fritté + grès) .....   | 103 |
| Tableau 32 : Composition chimique des trois compartiments (sable).....  | 113 |
| Tableau 34 : Paramètres utilisés dans les simulations Crunch pour les expériences de transport diffusif de HDO réalisées dans le fritté P3 et la cellule G20 .....                                  | 116 |
| Tableau 36 : Paramètres utilisés dans les simulations Crunch pour les expériences de transport diffusif de HDO réalisées avec des échantillons de craie .....                                       | 121 |
| Tableau 37 : Paramètres cinétiques introduits dans le code Crunch .....   | 121 |

# Résumé

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

Les premières expériences réalisées au travers du sable compacté et des frittés ont conduit à des résultats entachés par des artefacts expérimentaux (courbes de flux bruitées, précipités éparpillés au sein des milieux poreux) liés à la nature très perméables des milieux étudiés. Ceci nous a amenés à développer de nouvelles cellules conçues pour limiter ces possibles écoulements parasites. Les résultats obtenus avec ce dispositif à partir d'expériences de diffusion associées à de la précipitation de barytine n'ont montré aucun impact du colmatage sur la diffusion du traceur inerte, et ce, quel que soit le milieu poreux étudié : des frittés de verre de taille de pore allant de 40  $\mu\text{m}$  à 4  $\mu\text{m}$  et des échantillons de grès. En revanche, l'utilisation de craie a permis de mettre en évidence tout d'abord la présence d'un front de précipité au sein du matériau et un comportement distinct suivant le précipité utilisé. Ainsi, tandis que le traceur inerte est très tôt affecté par la précipitation de barytine (20 jours), associé à une faible décroissance de la porosité moyenne (-2,5%), l'effet sur la diffusion n'a été observé qu'après 70 jours sur l'expérience où précipite du gypse. Pourtant, la réduction de la porosité induite par la précipitation de gypse est plus forte (-5%) et plus rapide (stable après 50 jours). Ceci indique que le type de précipité est plus important que la quantité même de précipité, ce qui est cohérent avec les observations post-mortem montrant un front plus fin de barytine (< 100 $\mu\text{m}$ ) comparé à celui du gypse (100 à 300 $\mu\text{m}$ ), mais avec des cristaux plus denses. En outre, les expériences de dissolution et de dissolution/précipitation de gypse réalisées au sein de la craie ont mis en évidence l'existence de réactions localisées lors de leur démantèlement : les épaisseurs attaquées par l'acide ne l'étaient pas de façon homogène, et les précipités de gypse formaient des amas isolés. Enfin, aucun impact de la précipitation du gypse sur la diffusion de HTO n'a été observé durant tout le suivi de l'expérience réalisée au travers de l'argilite de Tournemire.

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

# Introduction

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

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

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

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

## 1 Etude Bibliographique

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

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

#### 1.1.1 ORGANISATION STRUCTURALE DES ARGILES

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

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

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

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

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

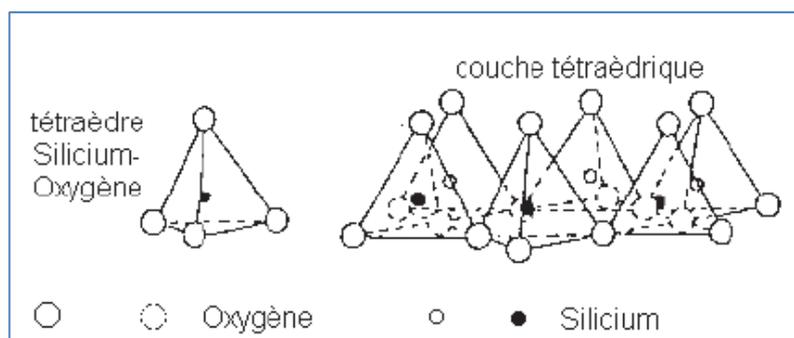
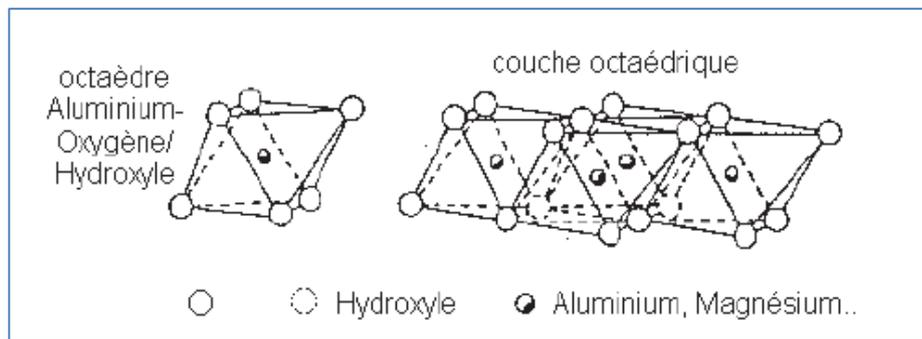


Figure 1 : Tétraèdre et couche tétraédrique

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

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



**Figure 2 : Octaèdre et couche octaédrique**

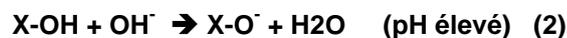
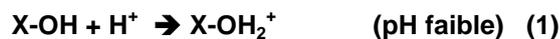
La combinaison de différentes couches T et O dans un feuillet est le principal critère de classification des argiles.

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

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

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

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



Les différents types de feuillets argileux

- Les feuillets de type T-O :

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

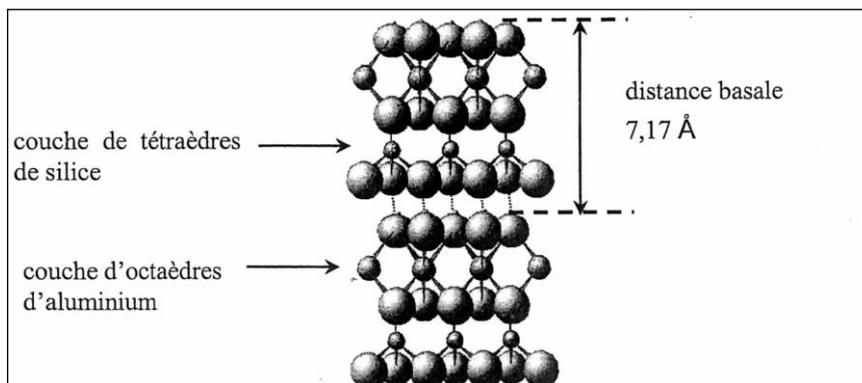


Figure 3 : Structure de la kaolinite (d'après Roussel, 2001)

- Les feuillets de type T-O-T:

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

Les argiles de structure T-O-T qui ont un faible nombre de substitution (silicium par aluminium dans les couches tétraédriques et aluminium par magnésium, fer ou chrome dans les couches octaédriques) ont une charge permanente négative de faible intensité. Ce déficit de charge positive est compensé par l'adsorption de cations échangeables et de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires. Parmi ces argiles gonflantes qui présentent une forte capacité d'échange cationique, nous nous intéresserons plus particulièrement à la smectite ( $(Si_{4-y}Al_y)(Al_{2-x}Mg_x)O_{10}(OH)_2Ca_{x/2}$ , avec  $0,3 < x + y < 0,6$ ).

Les illites ( $Al_2(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2K_x$ , avec  $x \approx 0,9$ ) ont une structure T-O-T identique à celle des smectites mais elles présentent un nombre de substitution isomorphique beaucoup plus important (principalement silicium par aluminium dans les couches octaédriques). La forte charge négative qui est créée va être compensée par l'adsorption d'ions potassium  $K^+$  dans l'espace interfoliaire. Ces ions potassium, fixés fortement à la surface des feuillets, ne sont pas échangeables avec d'autres cations et ne favorisent pas la présence de molécule d'eau dans l'espace inter-feuillets. Les illites sont donc des argiles non gonflantes qui ne présentent qu'une faible capacité d'échange cationique.

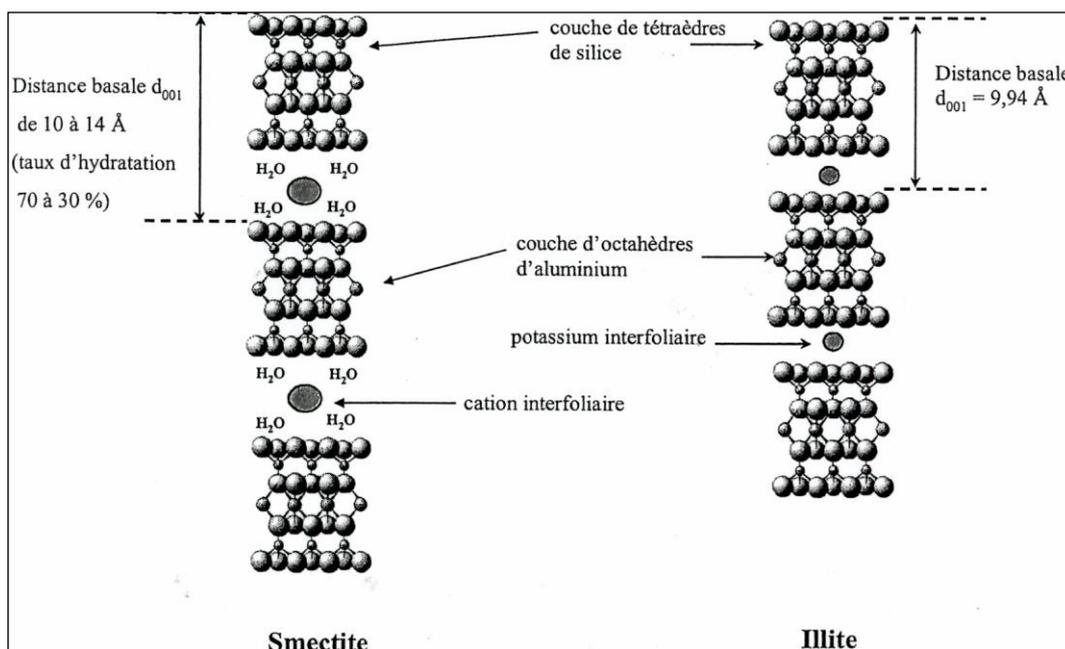


Figure 4 : Structure comparée de la smectite et de l'illite (d'après Roussel, 2001)

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

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

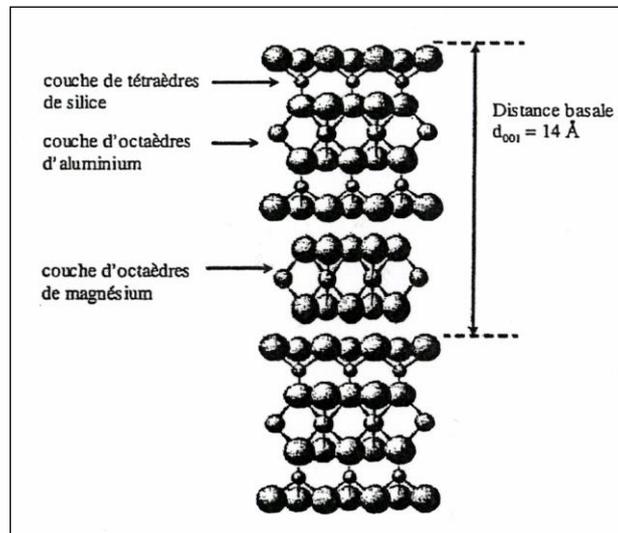


Figure 5 : Structure de la chlorite (d'après Roussel, 2001)

- Les interstratifiés :

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

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

### 1.1.3 PROPRIETES PHYSICO/CHIMIQUES DES MINERAUX ARGILEUX

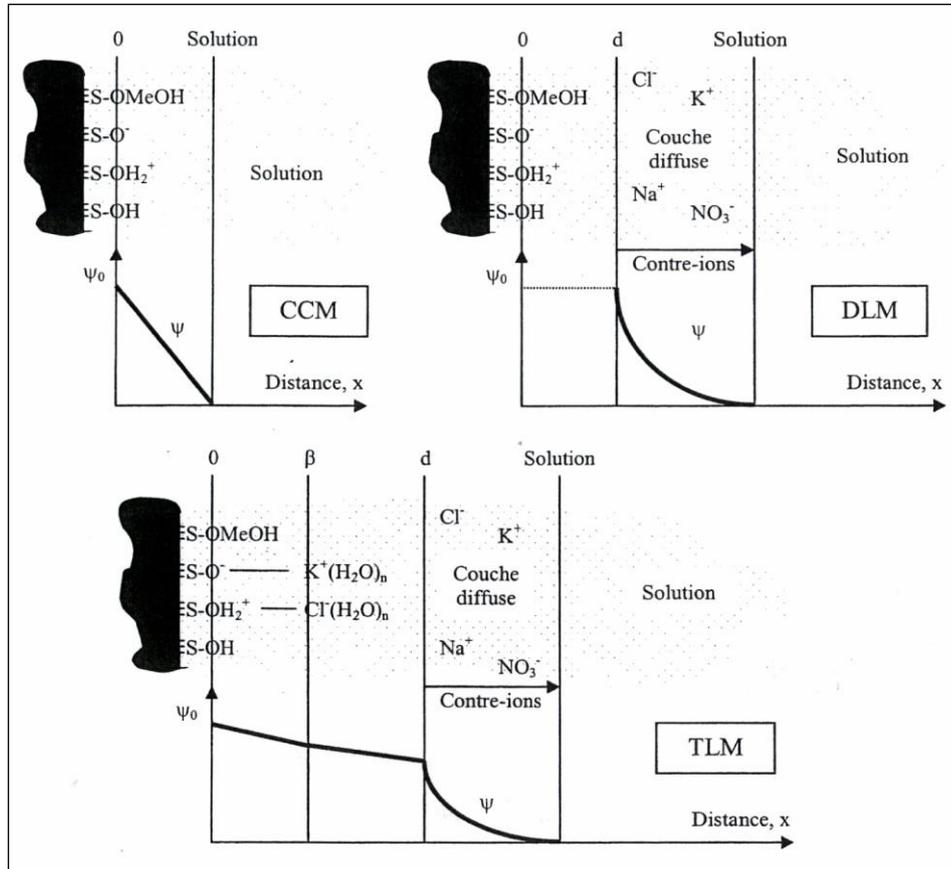
Les propriétés chimiques des matériaux argileux sont définies selon l'échelle de l'investigation. En effet, plusieurs niveaux d'organisation peuvent être distingués : unités de base, couches, feuillets, particules, agrégats et matériaux argileux. L'eau et les ions peuvent être échangés à plusieurs niveaux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

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

### 1.1.3.1 Interface solide-liquide

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

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

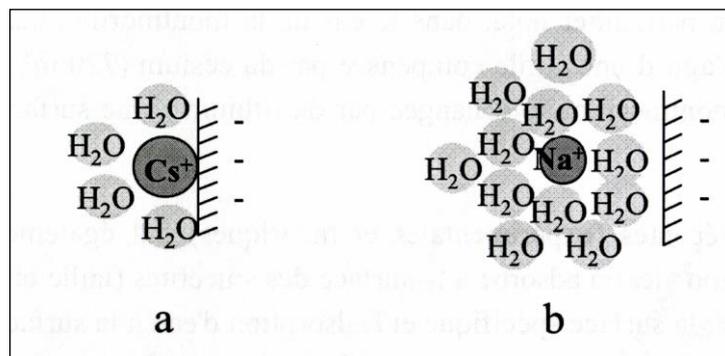


**Figure 6 : Structure de l'interface électriée pour le modèle à capacité constante (CCM), le modèle de la double couche diffuse (DLM) et le modèle de la triple couche (TLM) (d'après Tiffreau, 1996)**

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

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

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



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

### 1.1.3.1.2 Interactions physico-chimiques

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

#### 1.1.3.1.2.1 Interactions avec les molécules d'eau

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

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

#### 1.1.3.1.2.2 Interactions avec les cations

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

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

#### 1.1.3.1.2.3 Interactions avec les anions

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

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

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

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

#### 1.1.3.1.3.1 Isotherme linéaire

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

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

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

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

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

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

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

#### 1.1.3.1.3.2 Isotherme de Freundlich

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

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

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

$n$  : constante empirique

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

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

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

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

#### 1.1.3.1.3.3 Isotherme de Langmuir

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

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

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

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

## 1.2 Théorie de la diffusion

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

### 1.2.1 DIFFUSION MOLECULAIRE EN SOLUTION AQUEUSE

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

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

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

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

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

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

$x$  : distance de diffusion (m)

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

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

$R$  : constante des gaz parfaits (8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)

$T$  : température absolue (K)

$\lambda$  : conductance équivalente limite de la solution (S.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>)

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

$F$  : constante de Faraday (96485 C.mol<sup>-1</sup>)

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

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

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

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

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

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

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

$N$  : nombre d'Avogadro (6,022.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>)

$\eta$  : viscosité dynamique de la solution (kg.s<sup>-1</sup>.m<sup>-1</sup>)

$r$  : rayon hydraté de l'ion (m)

Les conditions physico-chimiques (température, pression, force ionique) appliquées lors de nos expériences ne s'éloignent pas assez des conditions idéales pour provoquer des variations majeures sur les coefficients de diffusion dans l'eau libre. Les valeurs de  $D_o$  obtenues dans l'eau libre sont donc de bonnes estimations de ce paramètre (Tableau 1).

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

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

### 1.2.2 DIFFUSION EN MILIEU POREUX

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

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

$$D_e = D_o \varepsilon_a \frac{\delta}{\tau^2} \quad (12)$$

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

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

$$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_a + \varepsilon_{oc} \quad (13)$$

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

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

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

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

### 1.2.3 DIFFUSION COUPLEE A DES INTERACTIONS CHIMIQUES

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

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

Avec  $R$  le coefficient de retard défini par :

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

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

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

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

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

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

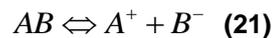
Il vient alors (Schackelford, 1991) :

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

### 1.3 Théorie de la dissolution / précipitation

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 1.4 Les codes de chimie-transport

Le couplage entre les processus géochimiques et le transport repose sur l'hypothèse que la rétroaction de la chimie sur le transport peut être décrite à l'aide de la seule variable porosité. De là, différentes lois ont été proposées pour rendre compte des effets du changement de la porosité sur les paramètres de transport : avec la loi de Kozeny–Carman pour la relation porosité - perméabilité (Cochevin *et al.* 2008).

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

Avec

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

Et la loi empirique d'Archie pour la relation porosité - coefficient de diffusion (Cochevin *et al.* 2008)

$$D_e = D_e(w_0) \cdot \left(\frac{w-w_0}{w_0-w_c}\right)^m \quad (26)$$

Avec :

- $w_c$  : le seuil de porosité critique en dessous duquel toute diffusion s'arrête.
- $m$  : le coefficient de cimentation.
- $w_0$  : la porosité initiale du sol traité.
- $w$  : la porosité
- $D_e$  : Coefficient de diffusion effectif ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )

## 1.5 Etat de l'art

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

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

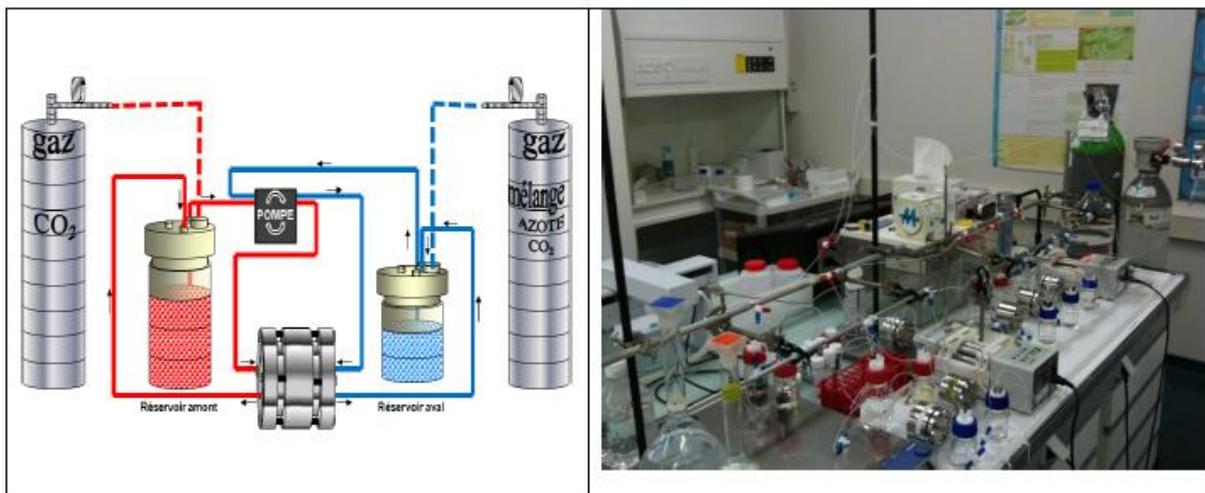
### 1.5.1 LES EXPERIENCES DE DIFFUSION REALISEES EN PRESENCE DE PHENOMENES DE COLMATAGE ET/OU DE DISSOLUTION

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

#### 1.5.1.1 Berthes (2012)

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

Pour ce faire, un montage expérimental de type « diffusion à travers » a été adapté (Figure 8)



**Figure 8 : Schéma et photographie d'une expérience de through-diffusion en « dynamique » adaptée aux contraintes expérimentales au L3MR (CEA-Saclay). La couleur rouge représente un fluide enrichi en  $\text{CO}_2$ , la couleur bleue représente un fluide à l'équilibre avec l'échantillon étudié**

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

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

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

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

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

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

### 1.5.1.2 DAUZERES et al. (2010)

L'objectif des travaux de thèse de Dauzères est l'identification des mécanismes issus de l'impact de l'argilite du site du Callovo-oxfordien (COx) sur deux types de matériaux cimentaires : Une pâte CEM I et une pâte « bas-pH » (ciment CEM I + fumée de silice + cendres volantes). Pour ce faire, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés. Le premier consiste à immerger la pâte du ciment dans une solution représentative de l'eau porale du COx. Le deuxième consiste à confiner l'argilite du COx et mettre en contact avec le matériau cimentaire. Dans ces expériences, le transport diffusif était dominant (Figure 9).

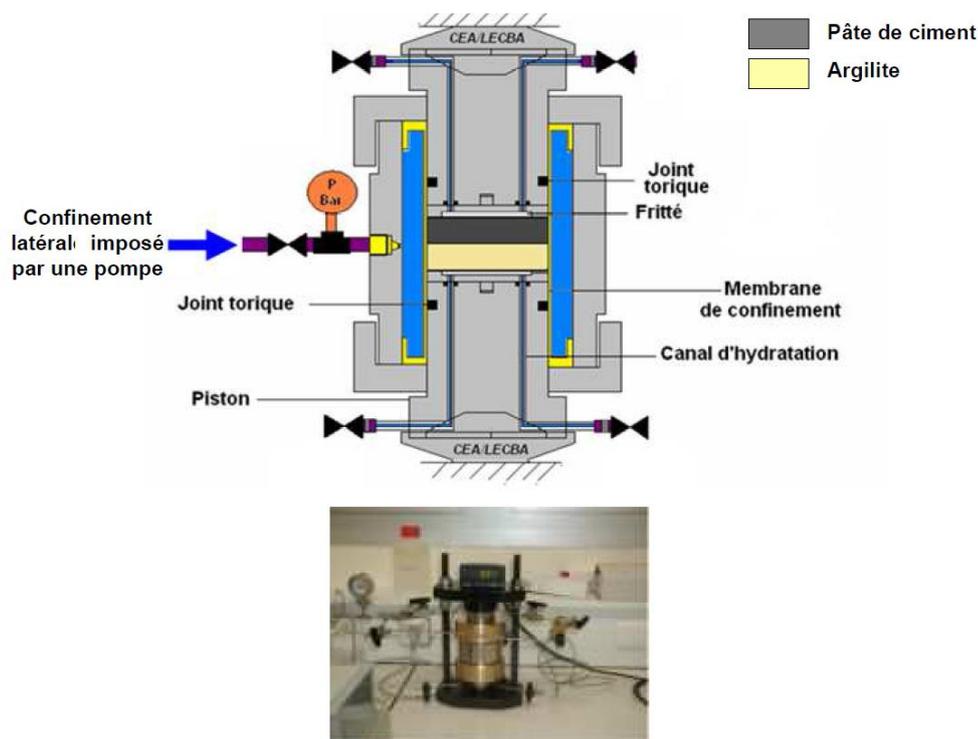
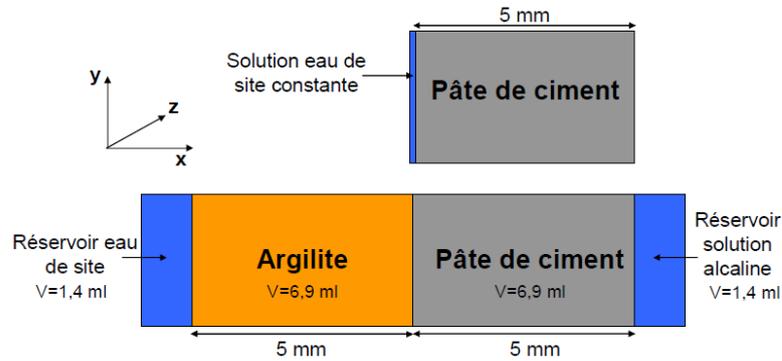


Figure 9 : Dispositif expérimental de la cellule ABIE et photographie du montage en fonctionnement

Les configurations expérimentales ont été modélisées à l'aide d'un code chimie transport « HYTEC ». Un modèle 1D a été considéré afin de simuler deux systèmes géométriques : Le premier représente les interactions pâte de ciment/eau de site et le second les interfaces pâte de ciment/argilite (Figure 10)



**Figure 10 : Systèmes considérés pour les simulations numériques ; par défaut dans HYTEC, la perturbation lors de la simulation se propage selon l'axe x, la profondeur selon l'axe z est définie par défaut dans HYTEC (1 m), la hauteur y permet d'imposer les volumes des domaines représentatifs des essais expérimentaux**

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

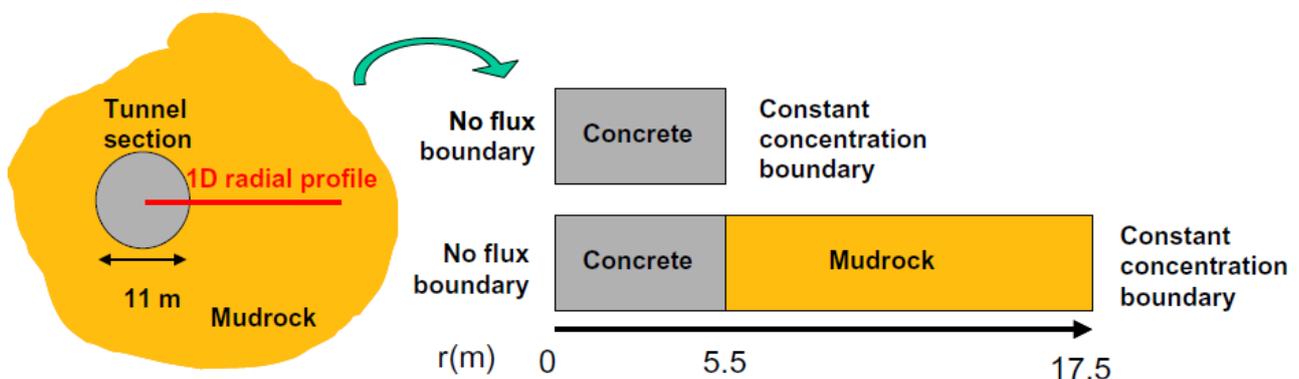
### 1.5.1.3 Trotignon et al. (2007)

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

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

Pour chaque béton, deux simulations ont été réalisées :

- i) la première consiste à simuler l'évolution des bétons directement en contact avec la solution d'eau de site (sans argilite).
- ii) la seconde consiste à simuler l'évolution des mêmes bétons en contact avec l'argilite. La géométrie du système modélisé est en 1D : 5,5 m de béton sont mis en contact avec 12 m d'argilite (Figure 11).



**Figure 11 : Figure schématique d'un tunnel de stockage de déchets (à gauche) et représentation 1D des interactions béton/eau de site et béton – argilite (Trotignon et al., 2007)**

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

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

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

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

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

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

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

Tableau 4 : Caractéristiques des différents milieux poreux

Toutes les simulations sont réalisées avec le code de chimie transport HYTEC. Les résultats sont présentés sur les Figure 12 et Figure 13.

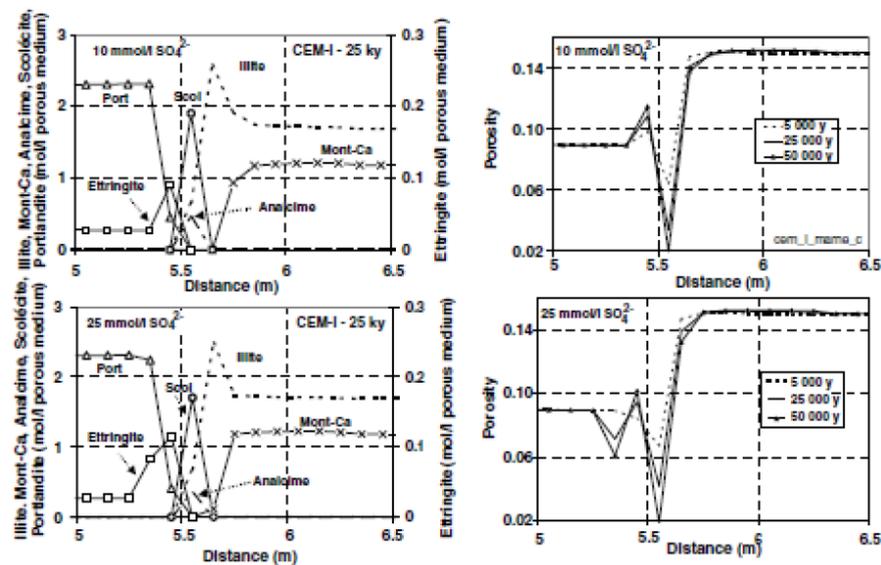


Figure 12 : Résultats des simulations à 50 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite à 25°C

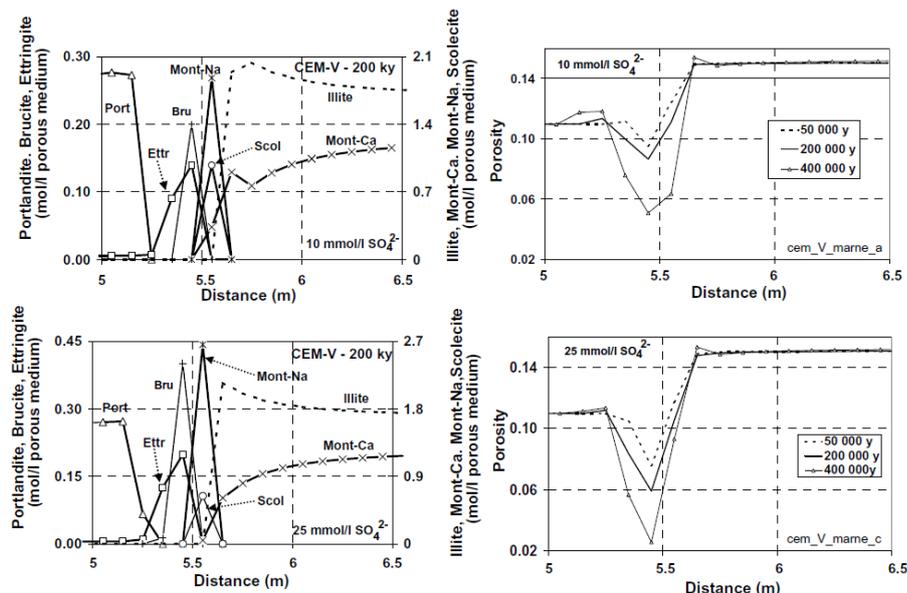


Figure 13 : Résultat d'une simulation à 400 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite

L'interaction entre le béton à base de ciment CEM I et argilite provoque une dissolution de la portlandite et la précipitation d'ettringite dans le matériau cimentaire (précipitation plus importante avec la solution porale à 25 mmol.L-1 de  $SO_4^{2-}$ ). Dans les deux cas modélisés, deux zéolites précipitent à l'interface côté argilite : la scolecite et l'analcime. Ce qui cause la diminution de la porosité et la production d'un colmatage. En plus, la dissolution de la montmorillonite et la précipitation d'illite provoquent l'altération des phases argileuses. D'autre part, à côté du matériau cimentaire, la dissolution de la porosité est plus importante surtout dans le cas avec CEM V. Dans le deuxième cas, on observe la précipitation d'ettringite et de brucite au bord de l'interface.

Dans un autre travail, les mêmes modélisations ont été réalisées par Trotignon et ses co-auteurs sur des périodes plus longues (jusqu'à 100 000 ans) (Figure 14). Les résultats montrent :

- La dissolution de la portlandite et de la jennite.
- La précipitation d'un C-S-H de rapport CaO/SiO<sub>2</sub> plus faible, la tobermorite.
- La précipitation d'ettringite.

- La précipitation des deux zéolites à la surface de l'argilite : l'analcite et la laumontite.
- L'illitisation des I/S.

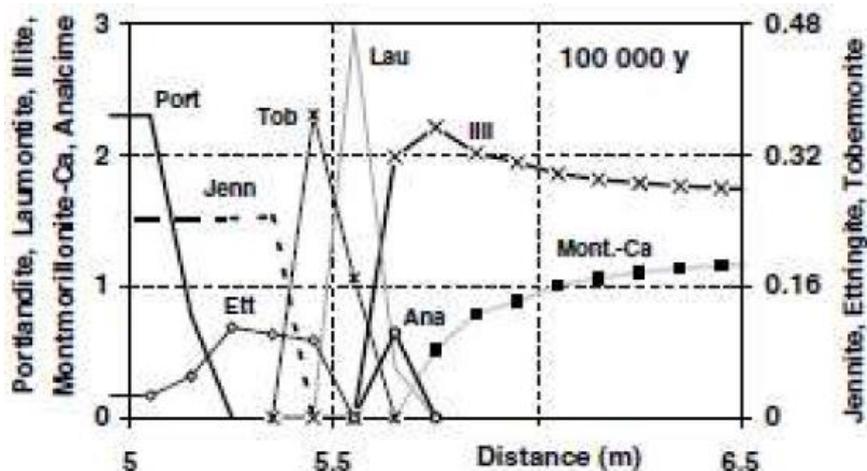


Figure 14 : Résultat d'une simulation à 100 000 ans pour un béton CEM I en contact avec l'argilite

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

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

| Expérimental + Modélisation ou Numérique pur |  |   |  |   |
|--|--|---|--|---|
| Transport                                    | Advectif   |   | Diffusif   |   |
| <u>Poreux</u>                                | <u>Inerte</u>  | <u>Réactif</u>  | <u>Inerte</u>  | <u>Réactif</u>  |
|  | Ca <sup>2+</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>                                     | Portlandite, H <sup>+</sup> , Ox  | Sr <sup>2+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | Portlandite, H <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                   |
| <u>Réactifs</u>                              | ➔ Tartakovsky <i>et al.</i> , 2008   | ➔ Cochapin <i>et al.</i> , 2008   | ➔ Chagneau, 2011 (Thèse)   | ➔ Lagneau, 2000 (Thèse)   |
|  | ➔ Katz <i>et al.</i> , 2011  | Calcite, SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup> , Zn <sup>2+</sup> |  | Ciment/argile, fer/argile   |
|  | ➔ Zhang <i>et al.</i> , 2010, Dehoff, 2010 (M.S.thesis) et Yoon <i>et al.</i> , 2012 | ➔ Lagneau, 2000 (Thèse)   |  | ➔ Trotignon <i>et al.</i> , 2005, Marty <i>et al.</i> , 2012),                |
|  |  |   |  | ➔ Kosakowski <i>et al.</i> , 2009), Bildstein <i>et al.</i> , 2007)           |
|  |  |   |  | ➔ Dauzères, 2010 (Thèse), Gaboreau <i>et al.</i> , 2012, Berthe, 2012 (Thèse) |

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

### 1.5.2.1 Transport advectif

#### 1.5.2.1.1 Milieu inerte

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

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

#### ❖ Aspect expérimental

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

Les auteurs observent la formation d'une couche de précipitation de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ), d'environ 5 mm de largeur, qui se forme le long de la zone où se mélangent les solutions de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{CaCl}_2$  (au centre de la cellule) (Figure 15). Ce précipité va alors modifier la perméabilité du milieu et donc impacter le transport d'un traceur (Figure 16).



Figure 15 : Cellule avec la présence d'un précipité de calcite au centre

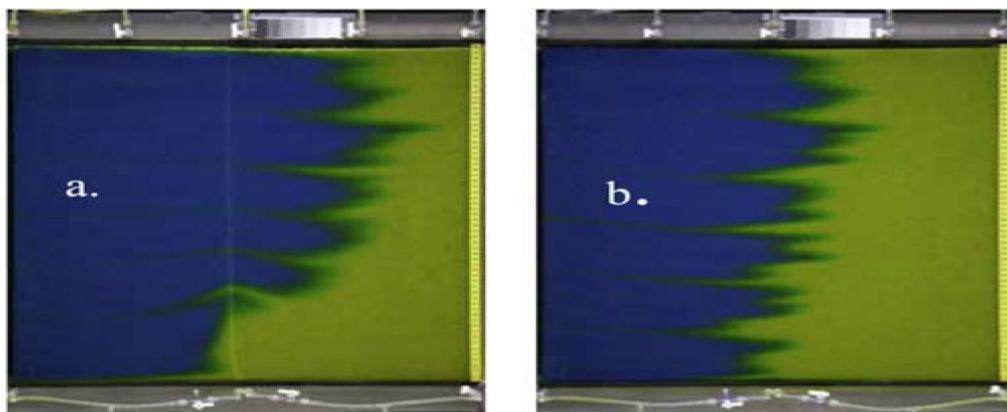


Figure 16 : Colorant utilisé pour visualiser l'impact de la précipitation sur la perméabilité transverse. (a) après précipitation (b) avant précipitation

#### ❖ Aspect numérique

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

❖ Peclet :

$$P_e = \frac{ul}{D} \quad (27)$$

Avec :

- $u$  : la vitesse du fluide ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
- $l$  : le diamètre du grain (m)
- $D$  : le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

❖ Damkohler :

$$D_a = \frac{kl}{D} \quad (28)$$

Avec :

- $k$  : la perméabilité ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )
- $l$  : le diamètre du grain (m)
- $D$  : le coefficient de diffusion ( $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ )

Les simulations (Figure 17) montrent que la largeur du précipité (couleur verte) due à la réaction des réactifs A et B (couleur bleu et rouge respectivement) augmente avec la diminution de  $P_e$  et/ou  $D_a$ . Les grains du sol sont représentés par des particules noires.

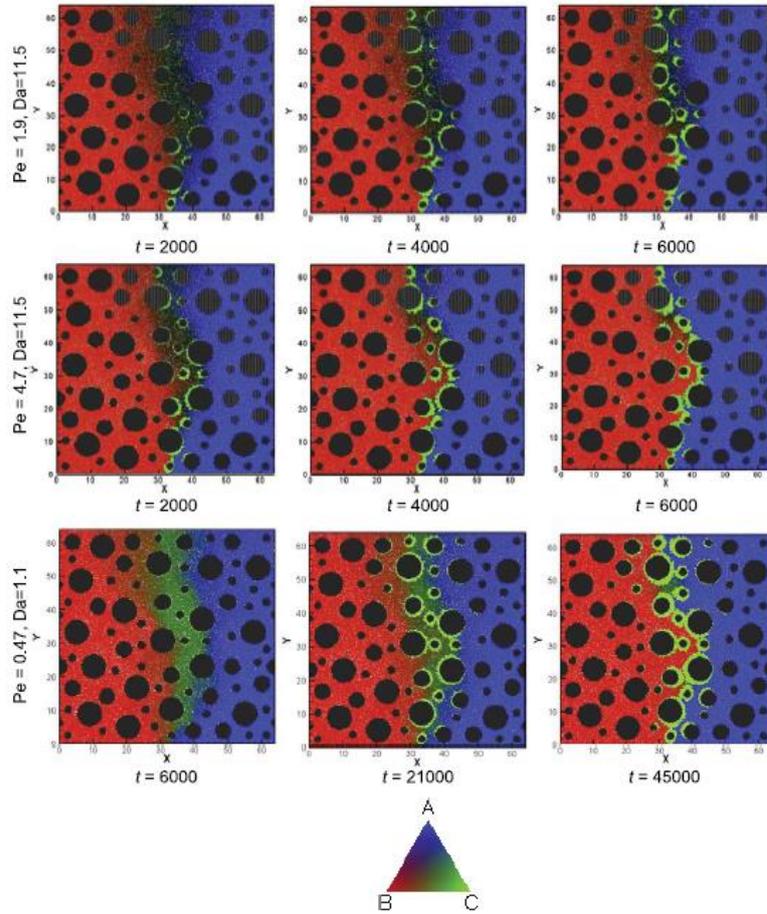


Figure 17 : Impact de la variation de  $P_e$  (Peclet) et  $D_a$  (Damkohler) sur la largeur du précipité

La précipitation de la calcite a également été modélisée à l'échelle continue (« continuum scale simulation ») à l'aide du code de transport réactif Flotran. Le modèle tient compte du comportement global observé dans l'expérience. Comme on peut l'observer sur la Figure 18, une étroite zone de précipitation d'une largeur uniforme de 1 cm est formée, ce qui s'accorde qualitativement avec l'observation expérimentale.

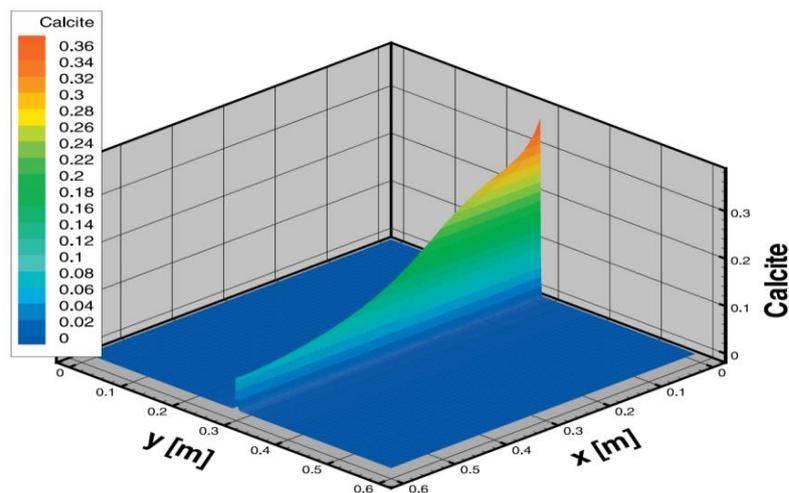


Figure 18 : Fraction volumique de la calcite obtenue à l'aide de Flotran (« continuum scale ») après 2,5 h.

Tartakovsky et ses co-auteurs (2008) ont constaté qu'on peut reproduire les mêmes résultats expérimentaux si et seulement si dans les simulations, on discrétise la couche de précipitation avec des mailles dont la taille est

plus petite que celle des grains de sable. Sinon, si la taille de est de l'ordre du diamètre moyen des grains de sable, les calculs révèlent la présence de forts gradients de concentration et la dérivation de l'équation d'advection–dispersion s'avère plus que difficile.

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

##### ❖ Aspect expérimental

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

##### ▪ Milieu homogène

Les expériences ont été menées dans une cellule parallélépipédique remplie d'un milieu poreux constitué de billes de verre dont le diamètre est de 1 mm, de porosité 0,375, saturé avec une solution de chlorure de sodium. Les dimensions de la cellule sont de 25 cm x 10 cm x 0,8 cm dans les directions x, y et z, respectivement. Elle est reliée à deux colonnes de 5 cm de longueur. Le principe est d'injecter simultanément deux solutions ( $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) pour former du carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) parallèlement à la ligne de courant (Figure 19).

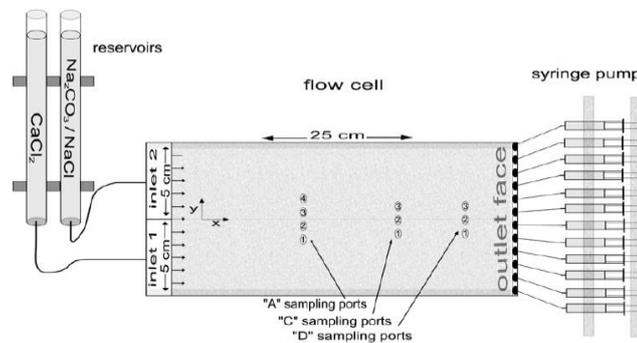


Figure 19 : Cellule (milieu homogène)

##### ▪ Milieu hétérogène

Dans ce cas de figure la cellule est remplie, dans sa majeure partie, de billes de verre comme pour le milieu homogène et d'un sable de granulométrie 0,532 mm qui occupe une zone trapézoïdale (Figure 20). Dans cette expérience, les solutions ( $\text{CaCl}_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sont injectées dans la cellule par une pompe qui assure les débits d'entrée.

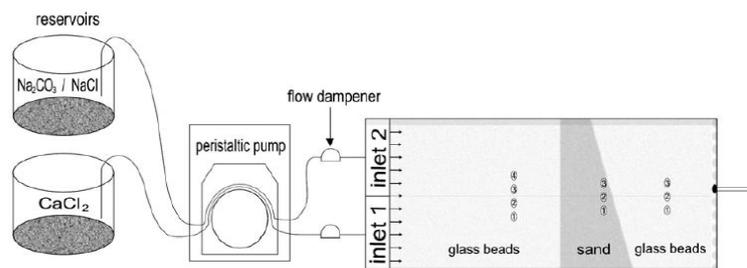
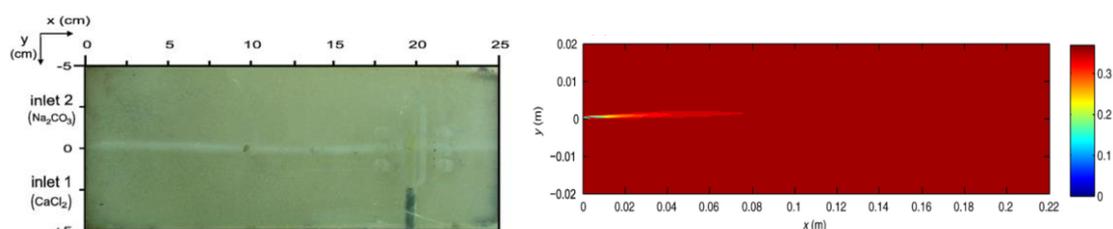


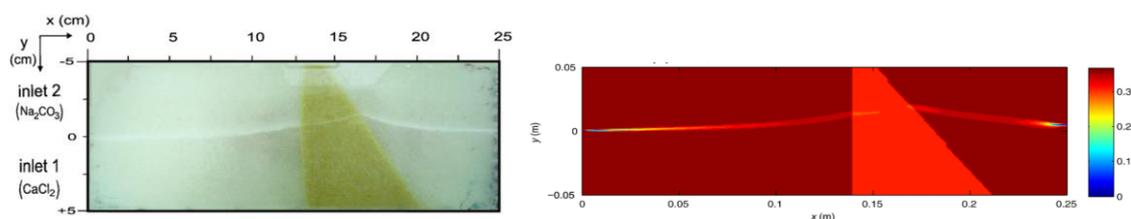
Figure 20 : Cellule (milieu hétérogène)

### ❖ Aspect numérique

Les expériences ont été modélisées par le code Bright. Les simulations montrent une cohérence entre les résultats numériques et expérimentaux. Les apparitions du précipité dans le milieu homogène (précipité de carbonate de calcium après 30 heures, Figure 21) et dans le milieu hétérogène (précipité de carbonate de calcium après 22 heures, Figure 22) sont bien observées.



**Figure 21 : Comparaison expérience de précipitation en milieu homogène (à gauche) et modélisation (à droite)**



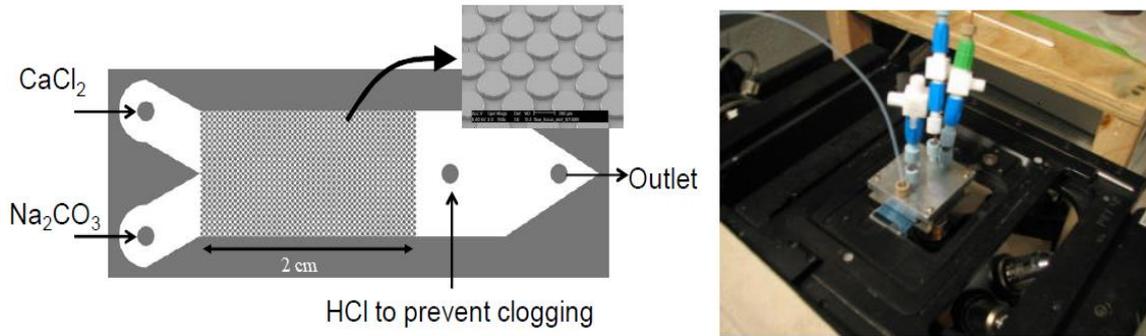
**Figure 22 : Comparaison expérience de précipitation en milieu hétérogène (à gauche) et modélisation (à droite)**

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

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

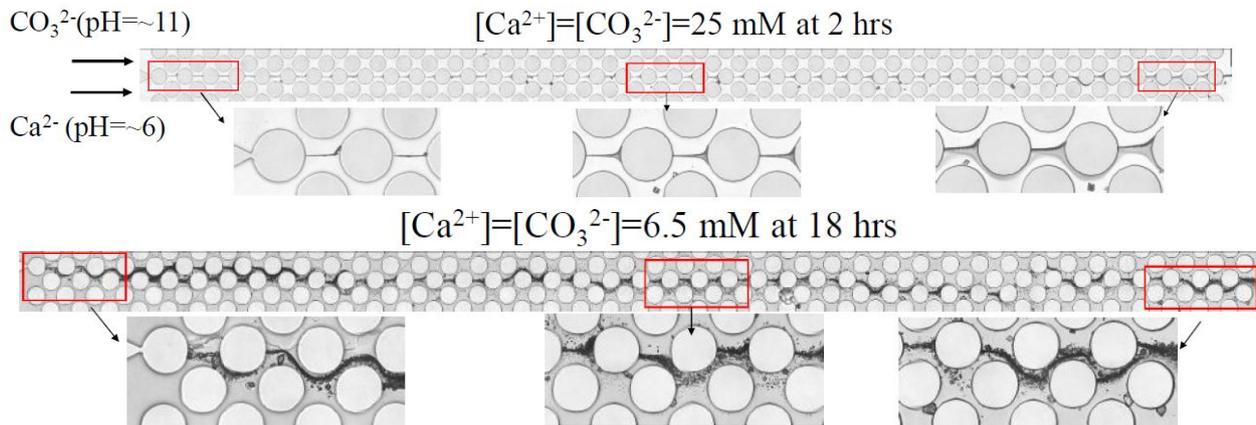
Zhang *et al.* (2010) et Dehoff (2010) ont examiné la formation d'un précipité de carbonate de calcium due à une injection de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et de chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) dans un milieu poreux non réactif composé de grains de 300  $\mu\text{m}$  de diamètre, et de pores dont la taille varie de 35 à 180  $\mu\text{m}$  et la porosité est égale à 0,39. Ils ont pour cela utilisé un micro-modèle homogène (Figure 23).

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



**Figure 23 : Micro modèle homogène**

Une couche mince de carbonate de calcium, composée de cristaux de calcite et de cristaux plus grossiers de vaterite se forme. L'épaisseur de cette couche diminue avec l'augmentation de la concentration des produits injectés (Figure 24). Les auteurs pensent que pour des concentrations plus élevées, la précipitation rapide du carbonate de calcium empêche progressivement le mélange des deux réactifs et par suite, on obtient une quantité totale de précipité plus faible.



**Figure 24 : Impact de la concentration des réactifs sur l'épaisseur du précipité**

#### 1.5.2.1.2 Milieu réactif

##### 1.5.2.1.2.1 LAGNEAU (2000)

##### ❖ Aspect expérimental

L'expérience consiste à soumettre une colonne remplie de sable de Fontainebleau et de calcite à une attaque chimique via une eau chargée en sulfate, afin de provoquer une importante variation de la porosité au milieu. Le diamètre des grains de sable de Fontainebleau est calibré entre 200 et 300  $\mu\text{m}$ . Il s'agit d'un sable très pur contenant plus de 99,5 % de silice. La calcite utilisée est une calcite de synthèse, pure, avec des grains de taille micrométrique de forme rhomboédrique. Le montage utilisé est représenté sur la Figure 25. Il comprend une pompe à piston qui impose le débit, une colonne chromatographique en verre, un capteur de pression en amont de la colonne, deux électrodes (pH et iode) dans des cellules de circulation en aval de la colonne.

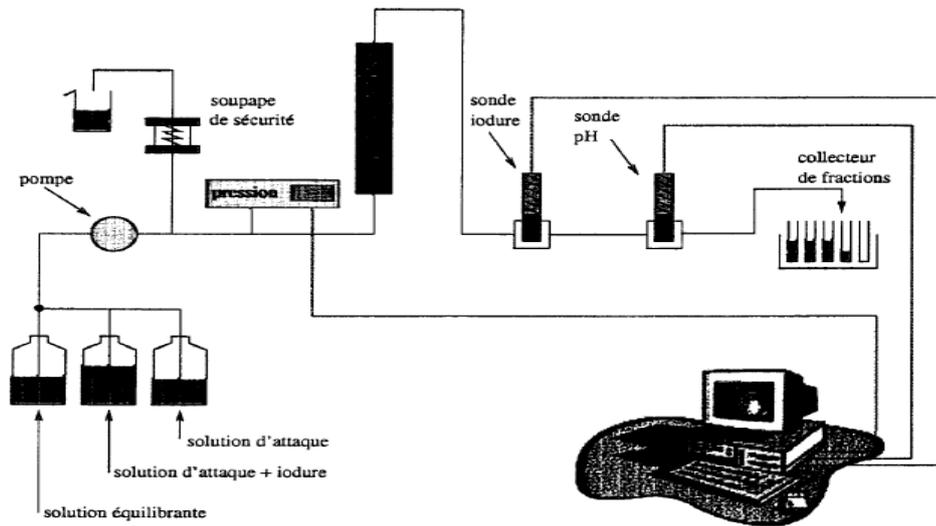


Figure 25 : Schéma du montage expérimental de l'expérience Comédie convective

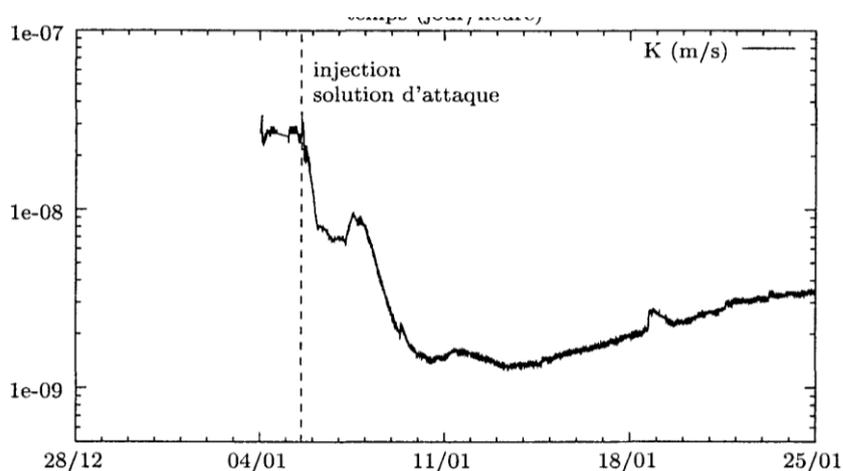
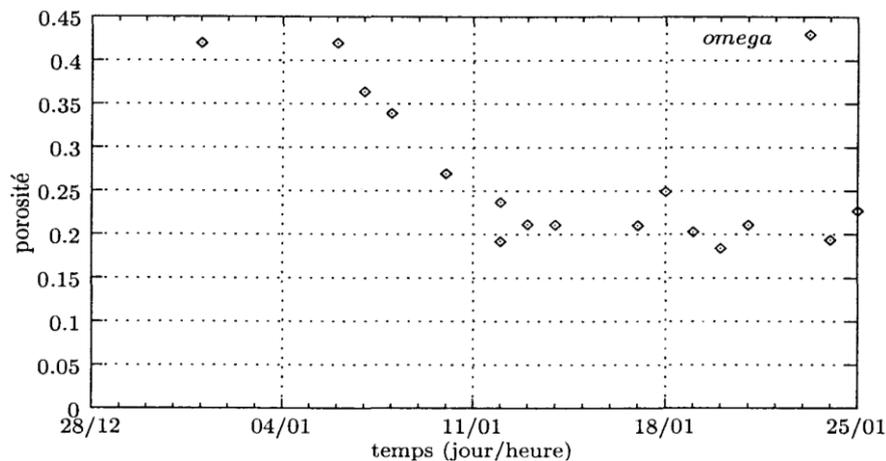
Les colonnes obtenues ont été analysées par diffraction de rayons X. Les spectres de DRX obtenus ont montré que le calcium et les carbonates libérés au cours de la dissolution de la calcite sont utilisés pour précipiter du gypse ( $\text{CaSO}_4$ ) et de la smithsonite ( $\text{ZnCO}_3$ ). La réaction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



Calcite

Smithsonite Gypse

La Figure 26 montre l'évolution de la perméabilité et la porosité obtenue par traçage en fonction du temps. La porosité baisse jusqu'à atteindre un palier. Ce plateau correspond à la consommation totale de la calcite. En parallèle, la perméabilité enregistrée par mesure de la pression entre l'entrée et la sortie de la colonne diminue, puis augmente quand on atteint le minimum.



**Figure 26 : Suivi de la porosité (figure du haut) et de la conductivité hydraulique, K (figure du bas) en fonction du temps**

❖ **Aspect numérique**

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

L'évolution de la porosité moyenne sur la colonne (intégrale de la porosité calculée par Hytec sur la longueur de la colonne), ainsi que les valeurs de porosité mesurées dans l'expérience ont été représentées dans la Figure 27. La largeur des points de la courbe expérimentale est représentative des intervalles de temps sur lesquels ont été effectués les traçages. Expérience et simulations s'accordent bien sur : (i) la baisse progressive de la porosité initiale jusqu'à l'obtention de la porosité finale dont la valeur correspond à celle atteinte par le plateau représentant le régime permanent, (ii) les instants où se produisent les changements (début et fin de l'évolution de la porosité moyenne) et (iii) les valeurs de porosité calculées. Le plateau de porosité finale mis en évidence par le calcul Hytec n'est pas rigoureusement constant : la lente re-dissolution des minéraux secondaires à l'entrée de la colonne entraîne une très légère remontée de la porosité moyenne.

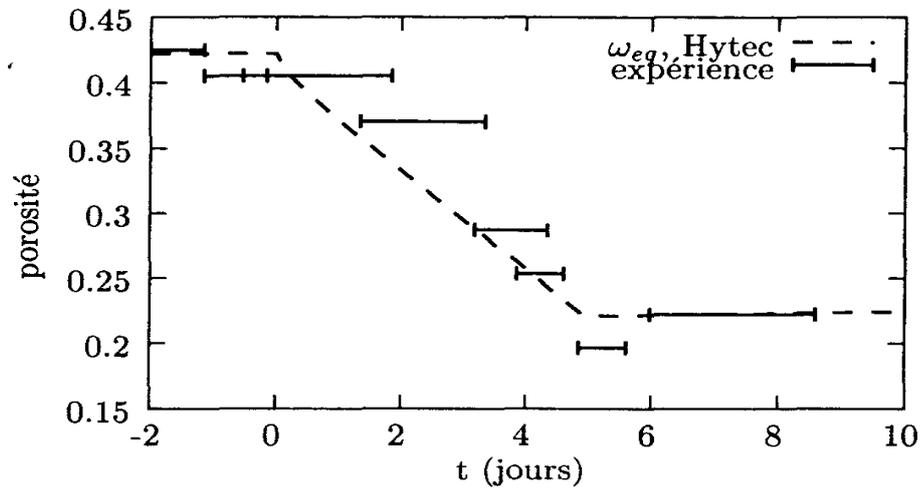


Figure 27 : Evolution de la porosité moyenne - simulation et expérience

L'évolution des valeurs de pH obtenues par modélisation montre une bonne concordance avec les tendances observées expérimentalement (Figure 28) : le pH baisse jusqu'à l'obtention d'un premier palier correspondant à l'équilibre entre la calcite obtenue en fin de colonne et la solution d'attaque qui a réagi au niveau du front de réaction. Après une deuxième baisse, lorsque le front de réaction atteint le bout de la colonne, le pH estimé par Hytec est beaucoup plus faible à celui mesuré (pH = 5,2 au lieu de pH = 5,8).

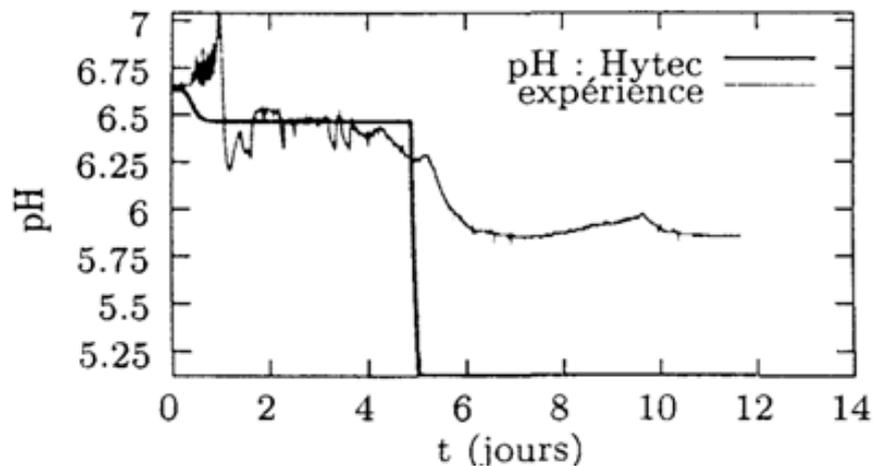


Figure 28 : Evolution du pH

Des différences sont observées entre les concentrations en calcium mesurées et celles obtenues via Hytec (Figure 29). Elles semblent liées à la lente dissolution de la calcite. En effet, la concentration en calcium est contrôlée par la présence de gypse dans le système. Il n'est pas impossible que la mesure elle-même ait été contrariée par les fortes concentrations de la solution (en particulier en zinc).

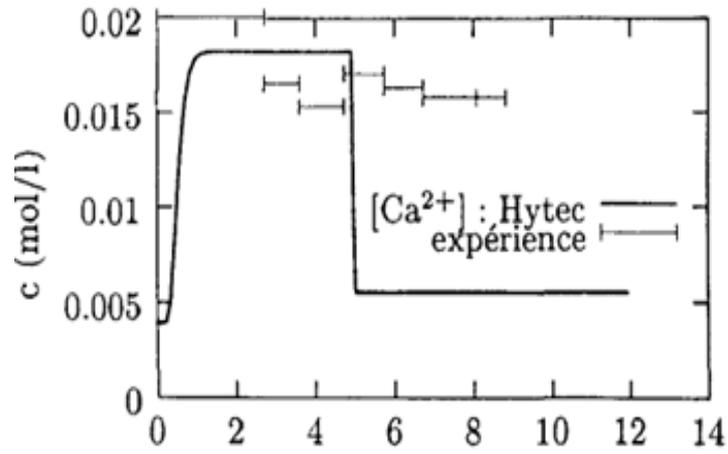


Figure 29 : Evolution de la concentration en calcium

1.5.2.1.2.2 COCHEPIN *et al* (2008) (numérique pur)

L'objectif est de comparer les résultats obtenus par deux codes de chimie-transport différents, Hytec et Crunch. Le milieu modèle est un milieu poreux divisé en deux zones : Q1 qui est rempli de grain de quartz (100  $\mu\text{m}$  de diamètre) et Q2 qui contient de la portlandite (1  $\mu\text{m}$  de diamètre) et du quartz (Figure 30).

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

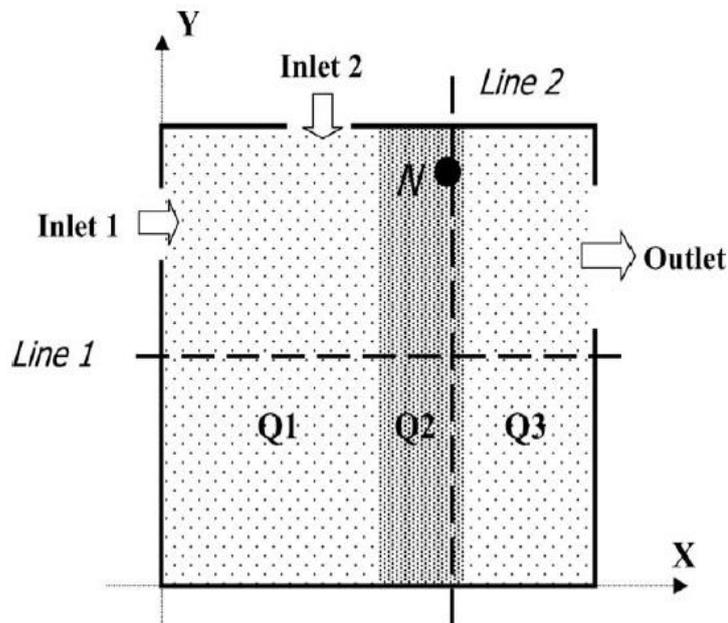
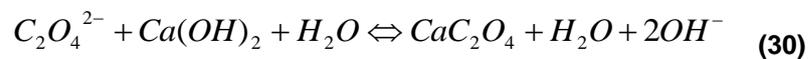


Figure 30 : Schéma de la cellule d'advection

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

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

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



Les profils d'évolution de différents paramètres (porosité, espèces formées ou dissoutes), obtenus avec ou sans prise en compte de la cinétique, sont représentés dans la Figure 31. On y voit l'évolution de la fraction volumique de l'oxalate de calcium, due à la décroissance dans le temps de la porosité. Cochepein et ses co-auteurs pensent que les résultats obtenus avec les codes montrent une bonne concordance, alors que les paramètres utilisés pour décrire la cinétique sont différents. Les valeurs des taux de réaction prises dans Hytec et Crunch ne sont pas égales. Cette différence est principalement liée à la loi de la surface réactive qui décrit le phénomène de précipitation/dissolution. En effet, dans Hytec, la surface est définie comme suit :

$$A_{bulk} = A_s * C \quad (31)$$

Avec :

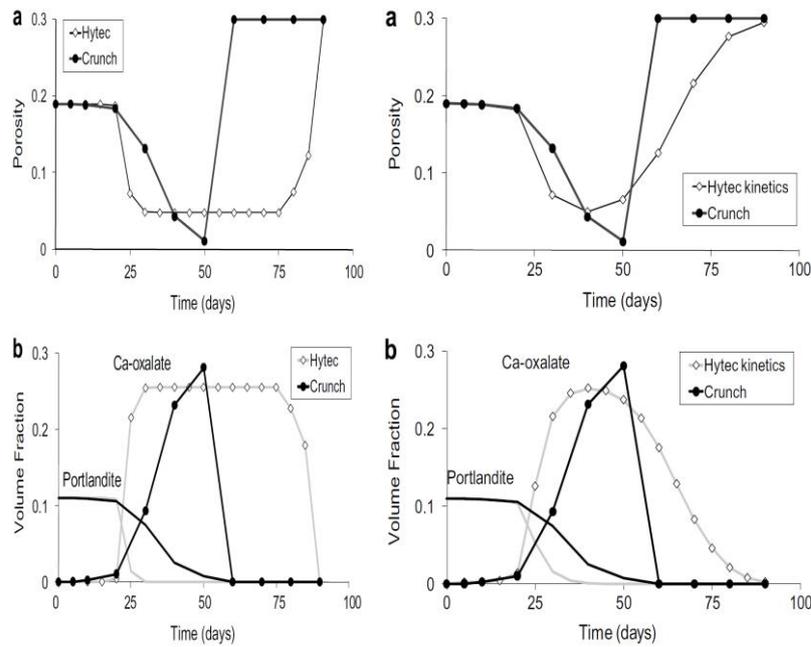
- C : La concentration de la particule
- $A_s$  : La surface spécifique initiale (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de milieu poreux)
- $A_{bulk}$  : La surface volumique (m<sup>2</sup>.m<sup>-3</sup> de milieu poreux)

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

$$A_{bulk} = A_{bulk,0} * \left(\frac{w}{w_0}\right)^{2/3} \quad (32)$$

Avec :

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



**Figure 31 : Evolution de la porosité et de la fraction volumique de l'oxalate de calcium formé et de la portlandite dissoute**

### 1.5.2.2 Transport diffusif

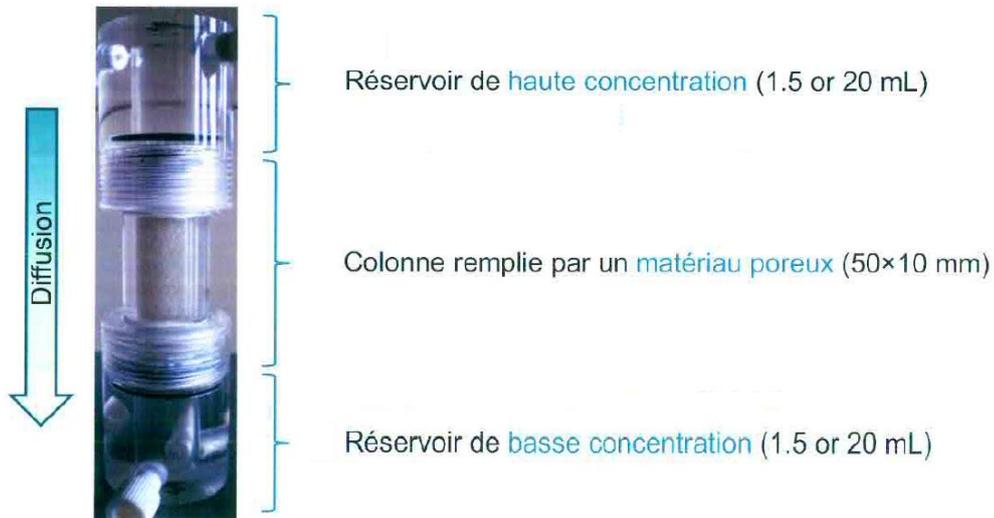
#### 1.5.2.2.1 Milieu inerte

##### 1.5.2.2.1.1 CHAGNEAU *et al.* (2012)

#### ❖ Aspect expérimental

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

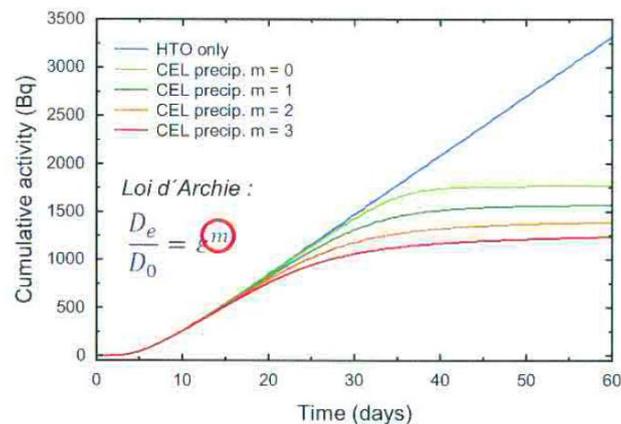
Dans un premier temps, les auteurs ont déterminé les propriétés de transport d'un traceur (porosité accessible, coefficient de diffusion effectif) associées aux différents milieux dans leur état initial. Ils ont ensuite suivi l'évolution de la porosité pour évaluer les effets sur le processus diffusif que peut entraîner une précipitation de célestite ( $\text{SrSO}_4$ ) ou de strontianite ( $\text{SrCO}_3$ ). Pour ce faire, les auteurs ont mis en œuvre différentes méthodes : traçage avec un traceur conservatif (HTO), visualisation du milieu poreux par tomographie de rayons X, et analyse post-mortem (Figure 32).



**Figure 32 : Cellule de diffusion**

❖ **Aspect numérique**

Une simulation prédictive à long terme à l'aide du code ToughReact consiste à reproduire les résultats expérimentaux pour calibrer le modèle. La sensibilité du modèle aux différents paramètres : Le coefficient de cimentation a été étudiée. Des simulations en tenant compte des valeurs allant de 0 à 3 a été lancée .Les résultats montrent que le colmatage impacte le flux de HTO pour des durées d'expérience variant de 20 à 40 jours (Figure 33) et le cumul de HTO (Bq) diminue en augmentant le coefficient de cimentation.



**Figure 33 : Modèle développé en collaboration avec F. Claret et N. Marty (BRGM)**

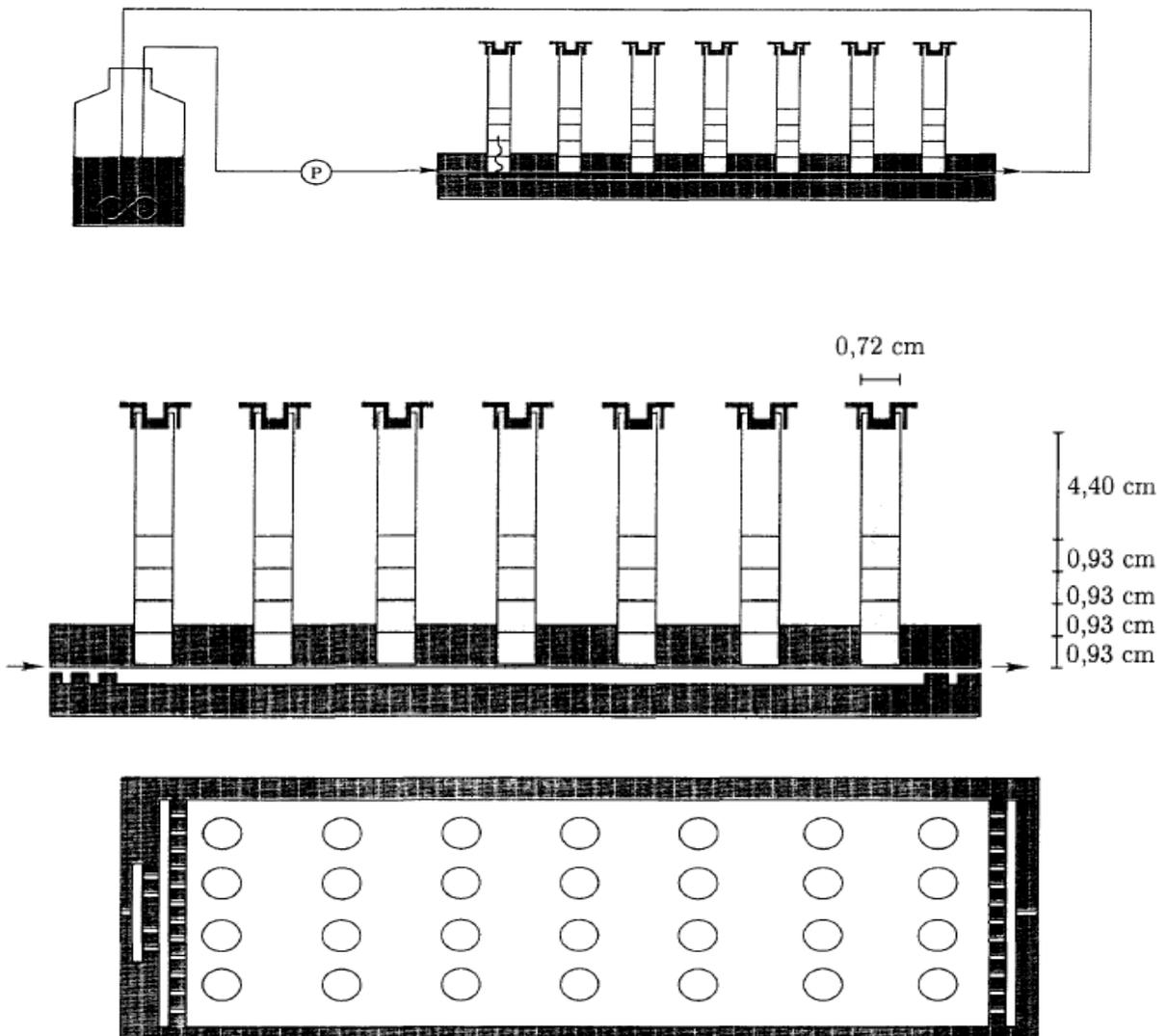
1.5.2.2.2 Milieu réactif

1.5.2.2.2.1 LAGNEAU (2000)

❖ **Aspect expérimental**

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

Chaque expérience est constituée d'une série de tubes mis en contact avec la solution d'attaque qui est injectée dans une fine lame d'eau à la surface de laquelle vient affleurer l'ouverture des tubes. La solution d'attaque est recyclée après son passage dans le dispositif. Le système de fixation des tubes autorise des prélèvements sans qu'il soit nécessaire d'ouvrir le montage. En outre, les tubes sont prédécoupés, et des frittés ont été mis en place pour pouvoir isoler des échantillons de milieu poreux (Figure 34).



**Figure 34 : Schéma du montage expérimental de l'expérience CoMEDiE diffusive**

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

Un traçage diffusif à l'uranine a été effectué afin de déterminer les coefficients de diffusion moyens dans la colonne et frittés de verre. Les mesures de coefficient de diffusion, bien qu'assez dispersées, montrent clairement une diminution tout au long l'expérience. (Figure 35). Après cinq mois et demi d'attaque, le coefficient de diffusion de pore moyen sur 1 cm a baissé d'un facteur 3.

Le traçage diffusif n'a pas réussi à mesurer les porosités obtenues dans le milieu dégradé. Par contre, l'observation qualitative de coupes au microscope montre que la porosité est largement réduite au cours du processus. En isolant le milieu dégradé, la porosité effective entre le milieu sain et le milieu dégradé diminue d'un facteur 3

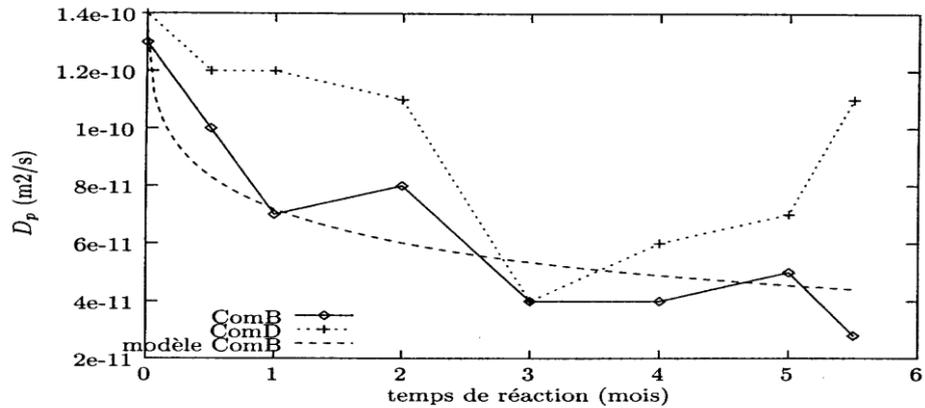


Figure 35 : Evolution du coefficient de diffusion de pore en fonction du temps

#### ❖ Aspect numérique

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

La diminution de la porosité est présentée dans la Figure 36. La dissolution de la portlandite provoque l'augmentation de la porosité. Ensuite, cette dernière diminue due à la précipitation des minéraux secondaires. Une zone de « porosité ouverte » se déplace ainsi vers l'intérieur de la colonne : elle correspond à l'espace libre entre le front de dissolution de la portlandite et les fronts de précipitation du gypse et de la zincite.

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

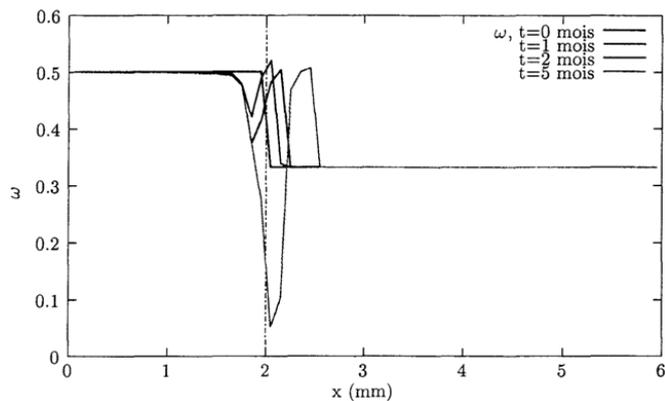
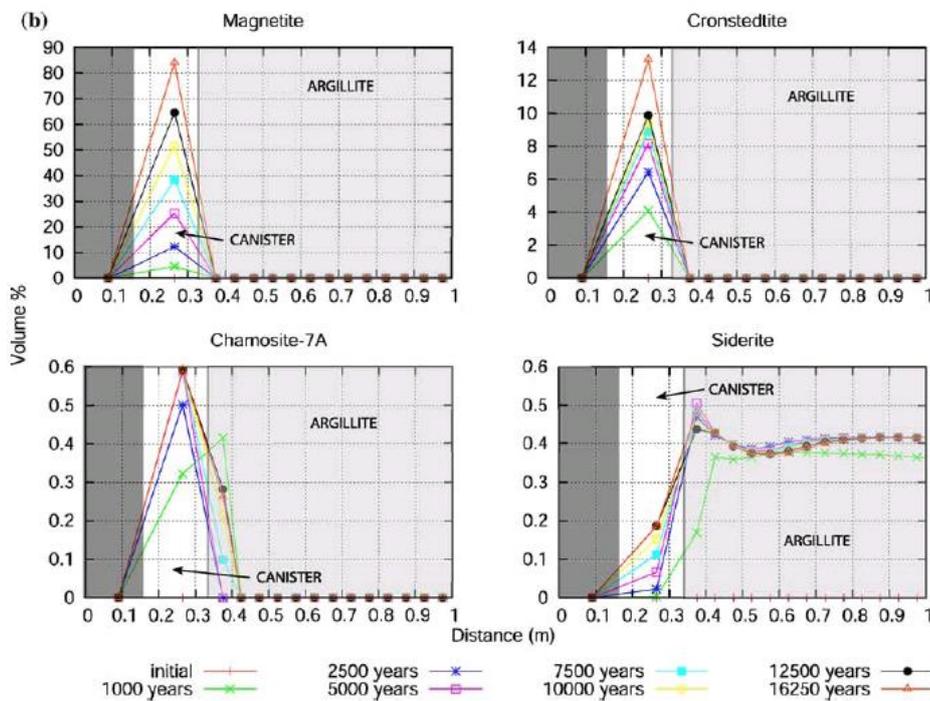


Figure 36 : Evolution de la porosité dans le milieu pour différents temps

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

Les résultats de la simulation montrent que le fer issu de la corrosion est partiellement immobilisé par la précipitation de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) et de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ), les minéraux primaires ont été déstabilisés, de phases argileuses riches en fer de type serpentine (cronstedtite et berthierine) précipitent. Ceci conduit à la variation de la porosité et par la suite à la diminution au contact de l'acier due à la précipitation des oxydes de fer et à l'augmentation dans l'argile due à la dissolution des minéraux primaires (Figure 37).



**Figure 37 : distribution des produits de corrosion avant l'obstruction de la porosité à l'interface conteneur/argilite (Bildstein et al., 2007)**

Bildstein et ses co-auteurs ont étudié l'évolution des paramètres physico-chimiques tels que le pH. Ils observent une augmentation très rapide du pH en début de simulation puis une stabilisation à des valeurs situées entre 10 et 11. Sur la Figure 38, l'influence du colmatage de la porosité sur le pH est remarquable.

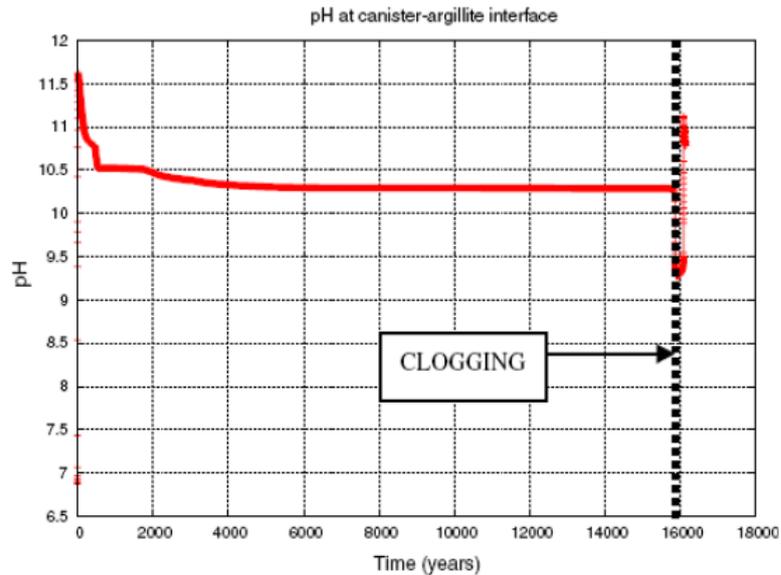


Figure 38 : évolution du pH à long terme (Bildstein et al., 2007)

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

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

| <u>KATZ et al. (2011)</u>   |  |  |
|---|--|--|
| <u>Expérience</u>   | <u>Résultats</u>   | <u>Conclusions</u>   |
| <ul style="list-style-type: none"> <li><b><u>Etude expérimentale</u></b></li> </ul> <p><u>Homogène</u> :</p> <p><u>Cellule</u> : 25 cm×10 cm×0.8 cm</p> <p><u>Milieu poreux</u> : Billes de verre - 1 mm de diamètre</p> <p><u>Porosité</u> : 0,375</p> <p><u>Durée des expériences de transport réactif</u> : 60 h</p> <p>→ Injection du CaCl<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en parallèle</p> <p><u>Hétérogène</u> :</p> <p><u>Porosité</u> : 0,375</p> <p><u>Sable</u> : la taille moyenne des grains - 0.532 mm</p> <p><u>Mesure des [Ca<sup>2+</sup>]</u>: méthode colorimétrique</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b><u>Etude numérique</u></b></li> </ul> <p>code Bright : modélisation de la distribution du précipité.</p> | <p><i>Formation d'un front de précipité du carbonate de calcium.</i></p> <p><i>Augmentation de la concentration du calcium jusqu'à atteindre la concentration imposée au départ.</i></p> | <p>Bon accord entre les simulations basées et les résultats expérimentaux.</p> |
| <u>ZHANG et al. (2010) et DEHOFF (2010)</u>   |  |  |
| <u>Expérience</u>   | <u>Résultats</u>   | <u>Conclusions</u>   |
| <p><u>Micromodèle</u> :</p> <p>Milieu poreux non réactif : diamètre de « grain » - 300 µm</p> <p>Pores du corps / gorge (180/35 µm)</p> <p>Porosité ~ 0,39</p> <p>→ Injection du carbonate de sodium et du chlorure de calcium</p>  | <p><i>Formation d'une couche mince de calcium carbonate</i></p> <p><i>Diminution de l'épaisseur de la couche avec l'augmentation de la concentration des produits injectés.</i></p>      |  |

| <u>Poreux : Réactif</u>   |  |                    |
|---|--|--------------------|
| <u>LAGNEAU (2000)</u>   |  |                    |
| <u>Expérience</u>   | <u>Résultats</u>   | <u>Conclusions</u> |
| <p><u>Comédie convective</u> :</p> <p>Attaque du milieu par une solution acide de sulfate de zinc</p> | <ul style="list-style-type: none"> <li><b><u>Etude expérimentale</u></b></li> </ul> <p><i>Obtention d'un plateau pour la porosité</i></p> <p><i>Obtention d'un minimum pour la conductivité hydraulique</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li><b><u>Etude numérique</u></b></li> </ul> <p><i>Bonne reproduction par Hytec de la baisse de porosité</i></p> <p><i>Reste de la calcite dans la colonne qui tamponne le pH</i></p> |                    |

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

| <u>Transport : Diffusif</u>  |   |                    |
|--|---|--------------------|
| <u>Poreux : Inerte</u>   |   |                    |
| <u>CHAGNEAU (2012)</u>   |   |                    |
| <u>Expérience</u>  | <u>Résultats</u>  | <u>Conclusions</u> |
| Diffusion en milieux poreux inertes simplifiés (billes de silice, sable de mer purifié, céramique poreuse)<br>Propriétés (porosité, diffusion) initiales du milieu<br>Traceur conservatif (HTO)<br>Tomographie de rayons X | <i>Toughreact: temps minimum pour voir les effets du colmatage sur De : 20-40 jours</i>   |                    |
| <u>LAGNEAU (2000)</u>  |   |                    |
| <u>Expérience</u>  | <u>Résultats</u>  | <u>Conclusions</u> |
| <u>Comédie diffusive</u><br>Attaque du milieu (sable de Fontainebleau + portlandite) par une solution acide de sulfate de zinc   | Formation d'un front de dissolution de la portlandite suivi par un front de précipitation de zincite et de gypse<br>L'observation qualitative de coupes au microscope montre que la porosité est largement réduite au cours du processus<br>Réduction des coefficients de diffusion |                    |

| <u>TROTIGNON (2006)</u>   |   |                    |
|---|---|--------------------|
| <u>Expérience</u>   | <u>Résultats</u>  | <u>Conclusions</u> |
| Interaction Béton CEM I et CEM V/Argilite du Callovo-Oxfordien<br>Outil de calcul : Hytec<br>Température : T = 25°C | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <u>Matériau cimentaire</u><br/>             Dissolution portlandite<br/>             Réduction C/S dans C-S-H<br/>             Précipitation d'ettringite</li> <li>• <u>Argilite</u><br/>             Précipitation de zéolites (scolecite et analcime), Dissolution montmorillonite et précipitation d'illite.</li> </ul> → Colmatage en bord d'interface lié à la formation de zéolites. |                    |

| <u>TROTIGNON (2007)</u>   |  |                    |
|---|--|--------------------|
| <u>Expérience</u>   | <u>Résultats</u>   | <u>Conclusions</u> |
| <p><i>Interaction Béton CEM I et CEM V/Argilite du Callovo-Oxfordien</i></p> <p>Outil de calcul : Hytec</p> <p>Température : T = 25°C</p> <p>Durée de calcul : 100000 ans</p>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• <b><u>Matériau cimentaire</u></b><br/>Décalcification et précipitation de tobermorite en surface<br/>Précipitation d'ettringite.</li> <li>• <b><u>Argilite</u></b><br/>Précipitation d'analcime et de laumontite. Précipitation de C-S-H et illitisation</li> </ul>   |                    |
| <u>BILDSTEIN (2007)</u>   |  |                    |
| <u>Expérience</u>   | <u>Résultats</u>   | <u>Conclusions</u> |
| <p><i>Modélisation des interactions fer/argile en conditions géologiques profondes</i></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• T = 50 °C</li> <li>• t = 10000 ans</li> <li>• vitesse de corrosion = 4,3µm/an</li> <li>• Bentonite MX80</li> <li>• Base de données EQ3/EQ6</li> <li>• Outil de calcul : CRUNCH</li> </ul> | <p><i>Stabilisation du pH entre 10 et 11.</i></p> <p><i>Fer issu de la corrosion est partiellement immobilisée par la précipitation de magnétite et de sidérite.</i></p> <p><i>Déstabilisation de minéraux primaires et précipitation de phases argileuses riches en fer de type serpentine (cronstedtite et berthierine).</i></p> <p><i>Variation de la porosité -&gt; diminution au contact de l'acier due à la précipitation des oxydes de fer et augmentation dans l'argile due à la dissolution des minéraux primaires.</i></p> |                    |

Tableau 7 : Tableau récapitulatif de l'étude bibliographique

### 1.5.3 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

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

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

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

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

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

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

## 2 Matériels et méthodes

### 2.1 Matériels

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

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

#### 2.1.1 LE SABLE DE FONTAINEBLEAU

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

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

**Tableau 8 : Composition minéralogique du sable de Fontainebleau**

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

$$n = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (33)$$

Avec :

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

#### 2.1.2 LES FRITTES DE VERRE

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

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

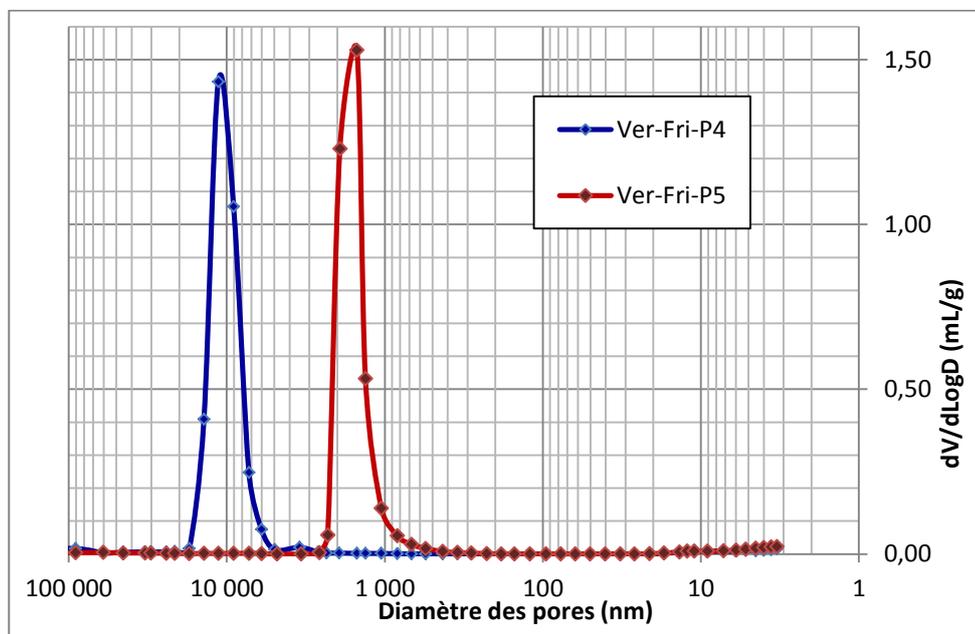
**Tableau 9: Taille de pore correspondante à chaque gamme de porosité numérotée de 1 à 5**

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

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

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

Les distributions de taille de pores obtenues pour les frittés de porosité 4 (P4) et de porosité 5 (P5) sont reportées dans la Figure 39. Les analyses réalisées par porosimétrie mercure montrent que la distribution de la taille des pores est centrée sur des valeurs situées entre 700 nm et 1000 nm pour les frittés de type P4 et 7000 nm et 12000 nm pour les frittés de type P5.

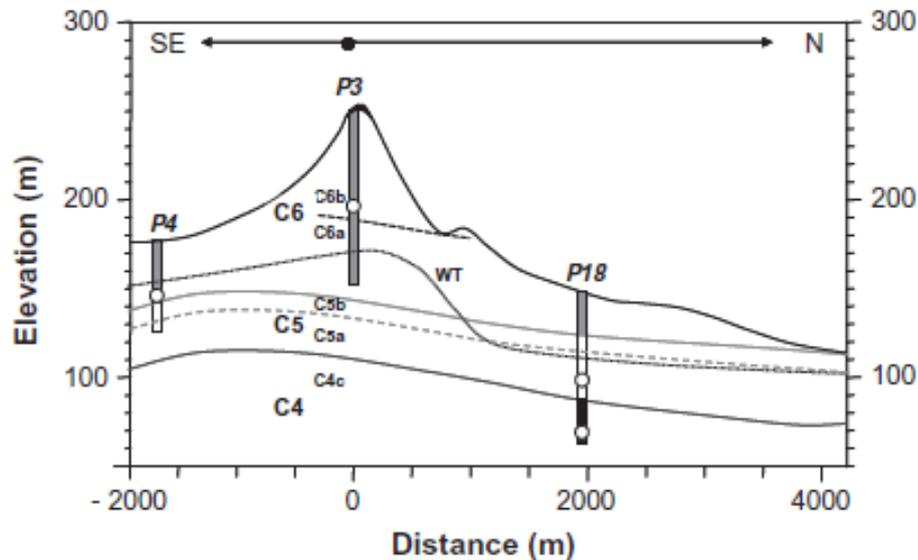


**Figure 39 : Distribution de la taille de pore des frittés de verre de type P4 et P5 déterminée par porosimétrie mercure au CEA/LECBA**

### 2.1.3 LA CRAIE DE CHAMPAGNE

#### 2.1.3.1 Origine et contexte géologique

Les échantillons de craie utilisés dans cette étude proviennent du nord-est de la France. Ils se caractérisent par une porosité de matrice assez élevée d'environ 45%. La formation calcaire dont ils sont issus appartient à l'aquifère de craie du bassin de Paris dans la région Champagne. Dans la zone étudiée, la nappe de craie est composée de trois couches stratigraphiques principales marquées C6 (Campanien, environ 83 Ma), C5 (Santonien, environ 86 Ma) et C4 (Haute-Coniacien, environ 89 Ma) (Figure 40).



**Figure 40 : Coupe géologique schématique de la nappe de craie dans la zone étudiée.  
Représentée en coupe transversale (Bourdon et al., 2009)**

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

Cette couche a une épaisseur qui varie localement entre zéro et une centaine de mètres en fonction de l'étendue de l'érosion. Elle est subdivisée en plusieurs couches selon les biozones, à savoir la couche C6a (de 15 à 20 m visibles) et C6b (40 m d'épaisseur environ). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des échantillons provenant de la couche C6b, issus du forage P3 (85 mm de diamètre). Le Tableau 11 regroupe les principales caractéristiques mesurées pour ces échantillons.

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

**Tableau 11 : Caractéristiques des échantillons de craie issus du forage P3 (Descostes et al., 2012)**

Les échantillons utilisés pour nos expériences de diffusion ont été préparés selon un protocole spécifique. A l'aide d'une scie à fil, chaque carotte a été découpée en morceau d'environ 0,75 cm d'épaisseur, et chaque morceau a ensuite été façonné pour obtenir un disque de 3,5 cm de diamètre (Figure 41). Les échantillons ont été choisis de manière à éviter la présence de macro-fossile ou de macro-hétérogénéité.



Figure 41 : Photo d'un échantillon de craie lors de sa découpe à la scie à fil (cellule C6)

### 2.1.3.2 Microstructure

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

Dans le but de caractériser la porosité de ces échantillons, des essais de diffusion traversante (through diffusion) du tritium (HTO), un radiotracteur de l'eau, ont également été réalisées. La valeur du coefficient de diffusion effectif du tritium ( $D_{e\ HTO}$ ) est égale à  $3,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-10} m^2 \cdot s^{-1}$  et la valeur de porosité accessible au tritium ( $\epsilon_{HTO}$ ) est égale à 45%. Le tableau 12 regroupe les valeurs de porosité des échantillons issus de la couche C6b obtenues à l'aide de ces différentes méthodes.

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

Tableau 12 : Valeurs de porosité des échantillons issus de la couche C6b obtenues par les différents tests (Descostes et al., 2012)

Des observations au Microscope Electronique à Balayage (MEB) ont été réalisées sur certains échantillons de craie de la couche C6b. Elles montrent la structure bien préservée des foraminifères qui constituent le matériau (Figure 42). Des analyses par Diffraction de Rayons X (DRX) confirment la présence majoritaire de calcite ainsi qu'une très faible quantité de quartz et de dolomite (Descostes et al., 2012).

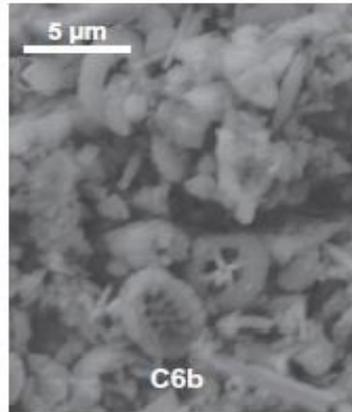


Figure 42 : Vue de l'échantillon de craie C6b par imagerie MEB (électrons secondaires) avec 20 KV d'accélération (Descostes et al., 2012)

## 2.1.4 L'ARGILITE DE TOURNEMIRE

### 2.1.4.1 Origine et contexte géologique

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

Le site de la Station Expérimentale de Tournemire (SET) est exploité par l'IRSN depuis 1988. La SET se situe sur la commune de Tournemire, en Aveyron, dans un ancien tunnel ferroviaire de 1885 m de long. Ce tunnel traverse une couche argileuse d'âge Toarcien-Domérien (180-190 Ma) d'environ 250 m d'épaisseur composée d'argilite et de marnes indurées des formations jurassiques du bassin des Grands Causses (Figure 43) (Cabrera *et al.* 2001 ; Patriarche *et al.* 2004).

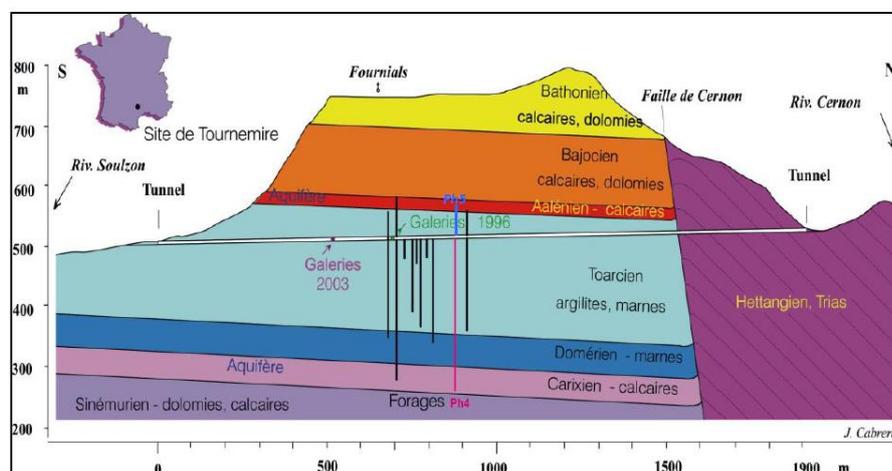


Figure 43 : Coupe géologique schématique du massif de Tournemire, situation du tunnel et du forage PH4

### 2.1.4.2 Minéralogie et microstructure

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à des échantillons d'argilite de Tournemire provenant du forage PH4, prélevés à environ 37 m sous le niveau du tunnel (Figure 43). Le tableau 13 donne la composition minéralogique de ces échantillons d'argilite du Toarcien supérieur, déterminée par la société ERM (Poitiers) en 2009.

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

**Tableau 13 : Composition minéralogique de l'argilite de Tournemire au niveau de l'échantillon PH4-3700 (ERM, 2009)**

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

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

Le tableau 14 récapitule les différents paramètres physico-chimiques mesurés pour l'argilite du Toarcien supérieur de Tournemire issus de Savoye *et al.* (2003), Altinier (2006), Wittebroodt *et al.* (2009), Frasca *et al.* (2011) et Berthe *et al.* (2012).

| Paramètre physique                     | Toarcien supérieur                                    |
|--|---|
| <b>Teneur en eau pondérale (150°C)</b> | 2 à 5%  |
| <b>Force ionique</b>                   | 0,016 eq L <sup>-1</sup>                              |
| <b>Porosité</b>                        | 14 à 18%  |
| <b>Porosité accessible au Hg</b>       | 30 à 60%  |
| <b>Surface spécifique BET</b>          | 17 à 22 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>                |
| <b>Capacité d'échange cationique</b>   | 9 à 10 meq/100g                                       |
| <b>De // (HTO)</b>                     | $2,65 \cdot 10^{-11}$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> |
| <b>De ⊥ (HTO)</b>                      | $0,75 \cdot 10^{-11}$ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> |
| <b>Conductivité hydraulique (K)</b>    | $10^{-14}$ m.s <sup>-1</sup>                          |

**Tableau 14 : Paramètres physico-chimiques de l'argilite du Toarcien Supérieur de Tournemire**

### 2.1.5 LE GRES

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

Les analyses réalisées par porosimétrie mercure montrent que la distribution de la taille des pores est centrée sur des valeurs situées entre 4 et 10 µm (Figure 44).

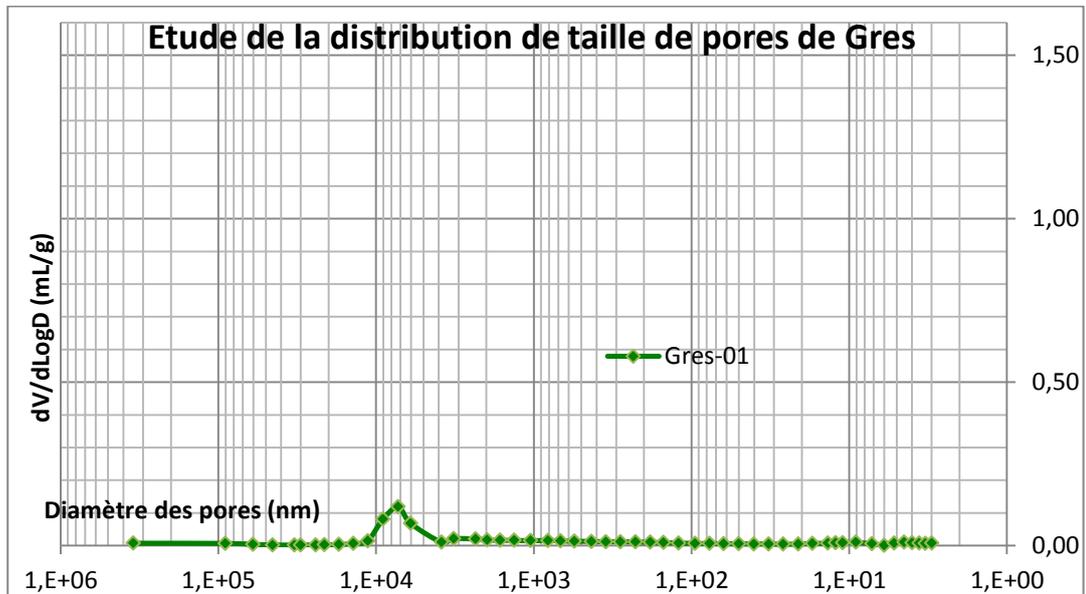


Figure 44 : Distribution de la taille de pores du grès déterminée par porosimétrie mercure au CEA/LECBA

Le tableau 15 ci-dessous résume les caractéristiques physiques mesurées pour un échantillon de grès.

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

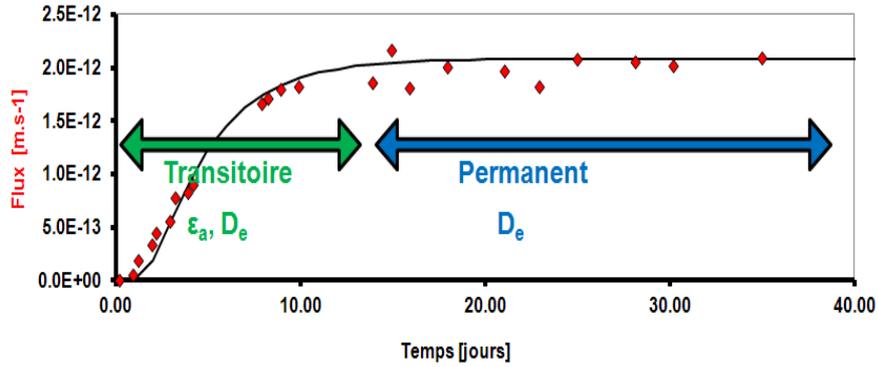
Tableau 15 : Caractéristiques physiques d'un échantillon de grès

## 2.2 Approche expérimentale

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

Le principe de cette méthode repose sur l'étude de la diffusion d'un élément (radioactif ou non), au travers d'un échantillon poreux. Ce dernier est placé entre un réservoir amont contenant les traceurs d'intérêt et un réservoir aval n'en contenant pas. La différence de concentration en traceur, entre les réservoirs amont et aval, crée ainsi un gradient de concentration qui incite le traceur à diffuser à travers l'échantillon pour équilibrer les concentrations entre les deux réservoirs. Les conditions aux limites classiquement utilisées pour cette méthode imposent que la concentration en traceur dans le réservoir amont ( $C_{am}$ ) soit maintenue constante au cours de l'expérience, grâce à des renouvellements réguliers de la solution de traçage, et que la concentration du réservoir aval ( $C_{av}$ ) reste négligeable devant  $C_{am}$  tout au long de l'étude, au moyen de renouvellements périodiques de la solution contenue dans ce dernier.

Le suivi régulier des concentrations en traceurs dans ces deux compartiments permet le calcul des flux et de la quantité cumulée de soluté ayant diffusée à travers l'échantillon. La Figure 45 présente un exemple d'évolution du flux d'un traceur ayant diffusé dans le réservoir aval au cours du temps.



**Figure 45 : Courbe type du flux d'un traceur obtenu dans le réservoir aval dans une expérience de diffusion traversante (Berthe, 2012)**

À partir des courbes de flux diffusif obtenus expérimentalement et par ajustement avec des modèles analytiques ou numériques, on peut estimer les paramètres de transport diffusif du traceur correspondants : la porosité accessible à la diffusion ( $\epsilon_a$ ) ou, si il y a rétention le facteur capacité ( $\alpha$ ), sont déterminés à partir de la partie transitoire de la courbe et le coefficient de diffusion effectif ( $D_e$ ) est déterminé sur la partie stationnaire de cette dernière.

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

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

(34)

Avec, C : la concentration de l'espèce en solution ( $\text{mol.m}^{-3}$ ) ;  
 $D_e$  : le coefficient de diffusion effectif de l'espèce diffusante ( $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ) ;  
 $\epsilon_a$  : la porosité accessible à la diffusion (%) ;  
x : la longueur de diffusion (m).

Le coefficient de diffusion apparent ( $D_a$ ) est donné par :

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha}$$

(35)

Avec :  $\alpha$  étant le facteur déterminant la capacité de rétention de la roche dans le cas d'une espèce réactive :

$$\alpha = \epsilon_a + \rho_s R_d$$

(36)

Avec,  $\rho_s$  : la masse volumique sèche de la roche ( $\text{kg.m}^{-3}$ )  
 $R_d$  : le rapport de distribution de l'espèce ( $\text{m}^3.\text{kg}^{-1}$ ).

Expérimentalement, la rétention d'une espèce chimique à la surface des minéraux induit un coefficient de retard (R). Ce dernier est défini par :

$$R = 1 + \frac{\rho R_d}{\epsilon_a}$$

(37)

La seconde loi de Fick peut être alors exprimée par l'équation suivante (Shackelford, 1991) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (38)$$

Les conditions aux limites de type Dirichlet, comme évoquées ci-dessus, s'écrivent donc :

$$\begin{cases} C(0, t) = C_1, & t > 0 \\ C(x_{\max}, t) = C_2, & t > 0 \end{cases} \quad (39)$$

Et la condition initiale :  $C(x, 0) = f(x), \quad 0 < x < 1$

(40)

En simplifiant par rapport à notre étude, nous obtenons :

$$\begin{cases} C_1 = C_0 \\ C_2 = 0 \end{cases} \quad (41)$$

Où  $C_0$  est la concentration dans le compartiment amont ( $\text{mol. m}^{-3}$ )

Et la condition initiale devient :  $f(x) = 0$  (42)

Il existe alors une solution analytique de la 2<sup>ème</sup> loi de Fick qui satisfait les conditions initiales et aux limites, donnant l'évolution de la concentration  $C$  dans le compartiment aval avec un échantillon d'épaisseur  $e$  (i.e.  $x_{\max} = e$ ) par :

$$C(t) = C_0 \left[ 1 - \frac{x}{e} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{e} \exp \left( \frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\varepsilon_a e^2} \right) \right] \quad (43)$$

Le flux aval  $F_i$  se calcule donc par la formule suivante :

$$F_i(t) = -D_e \frac{\partial C}{\partial x}(x, t) \Big|_{x=e} = \frac{C_0}{e} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left( \frac{-D_e n^2 \pi^2 t}{\varepsilon_a e^2} \right) \right] \quad (44)$$

Les conditions aux limites peuvent être de deux types : des concentrations imposées ou des flux imposés. Elles correspondent respectivement à des conditions aux limites de type Dirichlet (décrites ci-dessus) et Neumann. Dans notre cas, nous avons également pris en considération des flux nuls au bord des réservoirs.

## 2.2.2 MONTAGES EXPERIMENTAUX

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

Le premier dispositif expérimental utilisé dans cette étude est une cellule de diffusion traversante (cellule de « through diffusion ») modifiée. Elle est fabriquée en Plexiglass® (Figure 46).

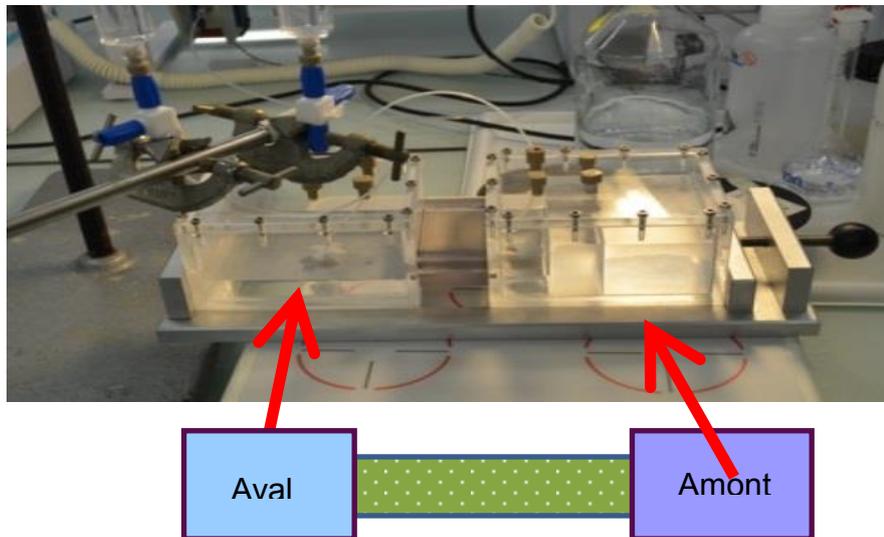


Figure 46 : Photographie représentant une cellule de « through diffusion » modifiée

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

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

La cellule de diffusion traversante utilisée dans notre étude est composée de deux réservoirs (amont et aval, de volume respectif 175 et 130 ml) en PPH (polypropylène homopolymère), d'un porte-échantillon en PPH, d'une grille de maintien en PEEK (polyetheretherketone) et de deux pores de prélèvement (Figure 47).

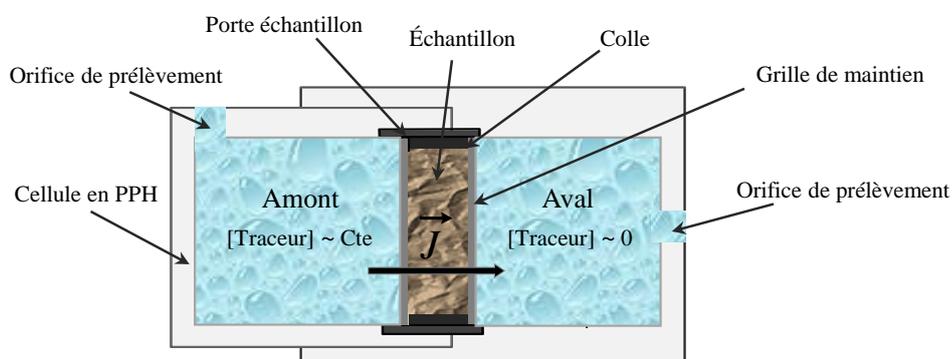
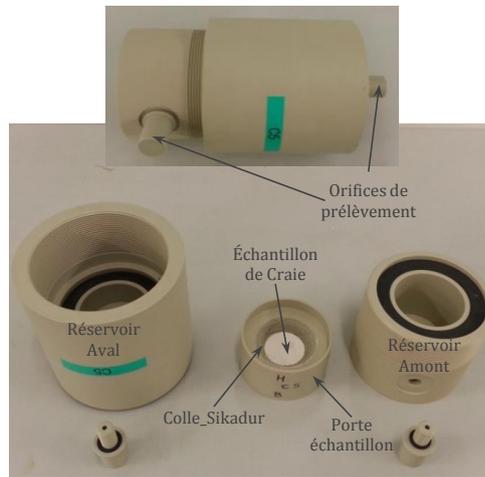


Figure 47 : Schéma d'une cellule de diffusion traversante

L'échantillon est maintenu dans le porte échantillon par collage (Sikadur 30, Sika, Suisse). Deux joints plats séparent les réservoirs et le porte échantillon afin d'assurer l'étanchéité (Figure 48). La cellule est quant à elle maintenue par vissage.



**Figure 48 : Photographie d'une cellule de diffusion traversante**

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

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

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



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

## 2.2.3 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

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

#### 2.2.3.1.1 Configuration Expérimentale

Dans un premier temps, la cellule a été soumise à une phase de mise à l'équilibre d'une durée de 7 jours. Cette mise à l'équilibre sert également de phase de re-saturation pour l'échantillon de sable. Les réservoirs sont remplis avec une solution saline de NaCl de concentration ( $300 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Puis, le réservoir amont est marqué avec un traceur non radioactif, le deutérium (HDO) qui est un isotope stable de l'eau. En parallèle, le compartiment aval reste rempli avec la solution saline de même type mais ne contenant pas de traceur. Cette première phase de traçage a pour objectif de déterminer le comportement diffusif du traceur HDO au travers d'un « échantillon sain » (sans effet de dissolution/colmatage de la porosité).

Suite à ce premier traçage, nous avons effectué une phase de diffusion-en-dehors (out-diffusion) dans le but de faire diffuser hors de l'échantillon la totalité du traceur. Cette phase précède la seconde phase de traçage, dite traçage réactif, en ajoutant, en plus du NaCl et HDO, du  $\text{CaCl}_2$  dans le réservoir amont et du  $\text{Na}_2\text{Ox}$  dans le réservoir aval (Tableau 19). Ainsi, on peut tester l'impact d'un colmatage d'une partie de la porosité de l'échantillon liée à la précipitation d'oxalate de calcium ( $\text{CaOx}$ ) sur le transport diffusif de l'HDO.

#### 2.2.3.1.2 Solution synthétique

Tableau 16 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif Le Tableau 16 décrit la composition chimique des solutions synthétiques utilisées lors de l'expérience de diffusion réactive.

| Espèces  | Réservoir Amont | Milieu poreux | Réservoir Aval |
|--|-----------------|---------------|----------------|
| $\text{Na}^+$ , $\text{mmol.L}^{-1}$               | 300             | 300           | 500            |
| $\text{Cl}^-$ , $\text{mmol.L}^{-1}$               | 500             | 300           | 300            |
| $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , $\text{mmol.L}^{-1}$ | 0               | 0             | 100            |
| $\text{Ca}^+$ , $\text{mmol.L}^{-1}$               | 100             | 0             | 0              |
| HDO, ‰ vs SMOW                                     | +2000‰          | -40‰          | -40‰           |

**Tableau 16 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif**

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

### 2.2.3.2 Craie et argilite de Tournemire

#### 2.2.3.2.1 Configuration Expérimentale

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

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

Pour ce faire, six cellules de diffusion traversant statiques ont été réalisées. Pour ces échantillons, nous n'avons pas réalisé de première série de traçage (sans dissolution/précipitation) permettant de déterminer les paramètres diffusifs du matériau sain car ces paramètres ont été obtenus lors d'études précédentes (Descotes et al. pour la craie et résultats IRSN pour l'argilite de Tournemire)

Dans un premier temps, une phase de saturation et de mise à l'équilibre est appliquée aux échantillons *via* leur mise en contact avec des solutions à l'équilibre chimique contenues dans les réservoirs amont et aval des cellules. A l'issue de cette phase, les solutions sont remplacées par des solutions contenant les réactifs et les traceurs de manière à lancer la première expérience de diffusion couplée aux processus de dissolution/précipitation. Une fois cette première phase de diffusion terminée, une phase d'out diffusion a été lancée. Les cellules de diffusion GP, BPI et CD\$GP sont vidangées et les solutions marquées contenues dans les réservoirs sont remplacées par des solutions ne contenant pas de traceur. Par la suite, pour ces trois cellules, une deuxième expérience réactive a été effectuée en prenant en compte les concentrations finales issues de la première expérience réactive. En fin d'expérience, les cellules sont démantelées afin de pouvoir procéder à l'observation et à la caractérisation du matériau poreux, et ce, soit par microscopie électronique à balayage (MEB), soit par des techniques d'auto-radiographie pour localiser, qualifier et quantifier les précipités.

Le tableau 17 présente un récapitulatif des différentes expériences réalisées précisant les matériaux étudiés et les conditions expérimentales appliquées pour les différentes cellules ainsi que les réactions produites au sein de chacune d'entre elles.

| Nom / Cellule                                       | Initialement  | Avec colmatage et/ou dissolution |
|---|---|----------------------------------|
| GP<br>En inactif (HDO)                              |   |                                  |
| Précipitation du gypse                              | $SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \Rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(Gypse)}$  |                                  |
| CD<br>En inactif (HDO)                              |   |                                  |
| Dissolution de la calcite                           | $CaCO_{3(Calcite)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \Rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^{-}_{(aq)}$   |                                  |
| CD&GP<br>En inactif (HDO)                           |   |                                  |
| Dissolution de la calcite et précipitation du gypse | $CaCO_{3(Calcite)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)} \Rightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO_3^{-}_{(aq)}$<br>$SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \Rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(Gypse)}$ |                                  |
| BPI<br>En inactif (HDO)                             |   |                                  |
| Précipitation de la barytine                        | $SO_4^{2-}_{(aq)} + Ba^{2+}_{(aq)} \Rightarrow BaSO_{4(s)}$   |                                  |
| BPA<br>En actif (HTO/Ba <sup>133</sup> )            |   |                                  |
| Précipitation de la barytine                        | $SO_4^{2-}_{(aq)} + Ba^{2+}_{(aq)} \Rightarrow BaSO_{4(s)}$   |                                  |
| TRNM<br>En actif (HTO/Cl <sup>36</sup> )            |   |                                  |
| Précipitation de gypse                              | $SO_4^{2-} + Ca^{2+} + 2H_2O \Rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(gypse)}$  |                                  |

Tableau 17 : Récapitulatif des différentes expériences de diffusion traversante réalisées pour les échantillons de craie et d'argilite de Tournemire

### 2.2.3.2.2 Solutions synthétiques

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

- ❖ les solutions d'équilibre de référence utilisées pour la phase d'équilibration chimique (Tableau 18)
- ❖ les solutions synthétiques utilisées pour la phase de diffusion traversante réactive (Tableau 19)
- ❖ les solutions synthétiques utilisées pour les 2<sup>èmes</sup> expériences de diffusion (phase d'out diffusion) (Tableau 20) pour les cellules de diffusion GP, BPI et CD\$GP (voir paragraphe 2.2.3.2.1 Configuration Expérimentale).

| Ions              | Eau Craie<br>mmol.L <sup>-1</sup> | Eau sans SO <sub>4</sub><br>Craie<br>mmol.L <sup>-1</sup> | Eau<br>Tournemire<br>mmol.L <sup>-1</sup> |
|-------------------|-----------------------------------|---|---|
| Na                | 159,40                            | 159,40  | 139,83                                    |
| K                 | -                                 | -   | 3,20                                      |
| Ca                | 20,62                             | 20,62   | 11,60                                     |
| Mg                | 0,07                              | 0,07  | 9,37                                      |
| Ba                | -                                 | -   | -   |
| Cl                | 200,20                            | 200,20  | 166,57                                    |
| SO4               | 0,10                              | -   | 8,80                                      |
| HCO3-             | 0,39                              | 0,39  | 0,58                                      |
| P°CO <sub>2</sub> | 10 <sup>-3,5</sup> atm            | 10 <sup>-3,5</sup> atm                                    | 10 <sup>-2,4</sup> atm                    |
| pH attendu        | 7,69                              | 7,69  | 7,8                                       |

**Tableau 18 : Compositions chimiques des eaux à l'équilibre**

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

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

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

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

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

Tableau 19 : Compositions chimiques des solutions synthétiques utilisées lors des expériences de diffusion (1ère phase) traversante pour les échantillons de craie et d'argilite de Tournemire

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

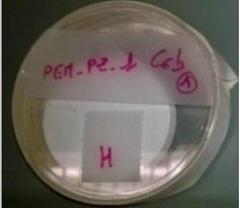
| Ions                           | GP<br>mmol.L <sup>-1</sup> |                        | CD<br>mmol.L <sup>-1</sup> |                        | GP § CD<br>mmol.L <sup>-1</sup> |                        |
|--------------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------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

**Tableau 20 : Compositions des solutions synthétiques utilisées lors des 2èmes expériences de diffusion, déterminée par chromatographie ionique**

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

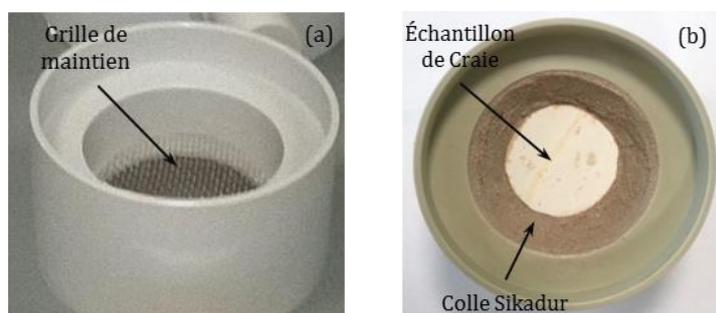
#### 2.2.3.2.3 Préparation des cellules de diffusion traversante statiques

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été découpés puis ajustés par rapport au porte-échantillon des cellules. Leurs caractéristiques sont présentées dans le Tableau 21 ci-dessous.

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

**Tableau 21 : Récapitulatif des caractéristiques des échantillons étudiés**

Les cellules ont été minutieusement nettoyées avant leur utilisation pour limiter les pollutions chimiques ou microbiologiques. Elles ont été plongées dans une solution d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub> à 2%) et soumises à des ultrasons pendant 30 minutes avant d'être rincées à l'eau déionisée. Les joints ont été nettoyés avec de l'éthanol puis rincés à l'eau déionisée. Les échantillons ont ensuite été collés au porte-échantillon à l'aide d'une colle époxy (colle SIKADUR, Sika, Suisse) (Figure 50). Les ensembles ont ensuite été placés en cellule de diffusion.



**Figure 50 : Photographie d'un porte échantillon : vide et avec la grille de maintien (a) ; avec l'ensemble échantillon - Sikadur (b)**

#### 2.2.3.2.4 Phase de mise en équilibre

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

#### 2.2.3.2.5 Phase de diffusion traversante réactive

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Pour ce faire, les matériaux (grès et frittés de verre) sont découpés à la scie à fil sous forme de disque de 37 mm de diamètre de 7 à 12 mm d'épaisseur. Le Tableau 22 ci-dessous résume les caractéristiques mesurées des différents échantillons choisis pour les expériences. Les échantillons du grès et des frittés de verre sont nommés P3, P4, P5, G20 et G50. Les notations sont correspondantes à :

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

|                       | P3                  | P4                  | P5                  | G20                 | G50              |
|-----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|
| <b>Diamètre (mm)</b>  | $\Phi = 37,9$       | $\Phi = 37,9$       | $\Phi = 37,9$       | $\Phi = 37,9$       | $\Phi = 37,9$    |
| <b>Epaisseur (mm)</b> | $e = 11,3\text{mm}$ | $e = 11,7\text{mm}$ | $e = 9,27\text{mm}$ | $e = 10,1\text{mm}$ | $e = 7\text{mm}$ |

**Tableau 22 : Caractéristiques des échantillons de grès et des frittés de verre**

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

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

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

| Espèces   | Réservoir Amont | Milieu poreux | Réservoir Aval |
|---|-----------------|---------------|----------------|
| Na <sup>+</sup> , mmol.L <sup>-1</sup>              | 200             | 200           | 150            |
| Cl <sup>-</sup> , mmol.L <sup>-1</sup>              | 200             | 200           | 150            |
| SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , mmol.L <sup>-1</sup> | 0               | 0             | 50             |
| Ba <sup>+</sup> , mmol.L <sup>-1</sup>              | 50              | 0             | 0              |
| HDO, ‰ vs SMOW                                      | +2000‰          | -40‰          | -40‰           |

**Tableau 23 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif (P3, P4, P5, G50)**

L'évolution des concentrations dans les compartiments amont et aval est suivie grâce à un prélèvement périodique. Le volume prélevé dans le réservoir aval est de 0.5 mL. Par contre, on a fait juste deux prélèvements en amont.

Pour la cellule G20, les solutions réactives sont résumées dans le Tableau 24.

:

| Espèces   | Réservoir Amont | Milieu poreux | Réservoir Aval |
|---|-----------------|---------------|----------------|
| Na <sup>+</sup> , mmol.L <sup>-1</sup>              | 300             | 300           | 200            |
| Cl <sup>-</sup> , mmol.L <sup>-1</sup>              | 300             | 300           | 200            |
| SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , mmol.L <sup>-1</sup> | 0               | 0             | 20             |
| Ba <sup>+</sup> , mmol.L <sup>-1</sup>              | 20              | 0             | 0              |
| HDO, ‰ vs SMOW                                      | +2000‰          | -40‰          | -40‰           |

**Tableau 24 : Compositions chimiques des solutions dans les différents compartiments au début de la phase de traçage réactif (G20)**

## 2.3 Méthodes analytiques

### 2.3.1 LES TRACEURS

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

Le deutérium (<sup>2</sup>H), noté D, est un isotope non radioactif de l'hydrogène qui se combine avec les molécules d'eau et diffuse en tant que traceur de l'eau sous forme de HDO.

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

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

Pour les calculs de flux de nos expériences, les résultats en ‰ doivent être exprimés en concentration (mol.m<sup>-3</sup>).

Le spectrophotomètre laser deutérium/oxygène-18 LGR-100 de Los Gatos Research (Cavity RingDown Spectroscopy) a été utilisé pour cette étude. Les résultats de l'analyseur correspondent au

ratio isotopique hydrogène/deutérium normé par le ratio référence hydrogène/deutérium de l'eau de l'océan selon l'équation suivante :

$$\delta^2H = \left[ \frac{\frac{^2H}{^1H}_{sample}}{\frac{^2H}{^1H}_{référence}} - 1 \right] \times 1000 \quad (45)$$

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

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

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

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

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

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

Le chlore-36 est un des isotopes radioactifs du chlore. C'est un émetteur bêta qui se trouve sous forme de chlorure. De par sa charge négative, le chlore-36 ne va circuler dans les argilites qu'au travers de pores suffisamment larges, étant exclu des zones situées près de la surface des minéraux argileux chargés négativement (phénomène d'exclusion anionique). Il est utilisé ici en tant que traceur des anions dans l'expérience testant un échantillon d'argilite de Tournemire (cellule TRNM).

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

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

Dans cette étude, la quantité de baryum-133 injectée en amont est de l'ordre de 0,1 MBq pour 250  $\mu$ L d'une source CERCA ELSB45. A la différence de l'HTO et du Cl-36, le Ba-133 va nous servir à tracer un élément réactif, à savoir le baryum stable. Le suivi de la décroissance de son activité dans le réservoir amont va nous permettre d'estimer la quantité de barytine ( $BaSO_4$ ) qui s'est formée par précipitation au sein de l'échantillon. De plus, lors du démantèlement de l'échantillon, il est prévu de réaliser des profils d'activité de Ba-133 par autoradiographie, puis d'estimer l'activité de Ba-133 restant dans la roche.

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

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

Dans le cas des traceurs radioactifs, l'équation de calcul du flux peut être déterminée directement avec l'activité mesurée dans chacun des réservoirs en  $\text{Bq.m}^{-3}$ .

## 2.3.2 LE SUIVI CHIMIQUE DES SOLUTIONS DANS LES RESERVOIRS

### 2.3.2.1 La chromatographie ionique

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

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

Dans le cas des analyses réalisées avec le chromatographe Metrohm, les cations majeurs ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$ ) ont été séparés sur une colonne Metrohm C1 avec un éluant  $\text{HNO}_3$  ( $50 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) à un débit de  $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$ . La détection des cations s'effectue à la sortie de colonne par conductimétrie.

Les anions majeurs ( $\text{Cl}^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) ont été séparés sur une colonne Metrohm A-Sup-5 avec un éluant  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{HCO}_3$  ( $3,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) à un débit de  $0,6 \text{ mL.min}^{-1}$ . La détection des anions s'effectue à la sortie de colonne par conductimétrie.

Pour les analyses effectuées avec le chromatographe Dionex, les cations ont été séparés sur une colonne DionexIonPac® CS12A avec un éluant MSA (Acide Méthane Sulfonique) à  $20 \text{ mmol.L}^{-1}$  et à un débit de  $1 \text{ mL.min}^{-1}$ . La détection des cations s'effectue à la sortie de la colonne par un conductimètre couplé à un auto-suppresseur CSRS®-ULTRA.

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

### 2.3.2.2 Suivi de masse et évolution du pH

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

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

### 2.3.2.3 Alcalinité

L'alcalinité a été mesurée par spectrophotométrie U.V., grâce au protocole élaboré d'après Sarazin et al. (1999). Une gamme étalon est préparée à partir d'une solution mère de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) à  $30 \text{ mmol.L}^{-1}$ . La solution dosante (colorante) est un mélange d'acide formique ( $\text{HCOOH}$ ) à  $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$  et de bleu de bromophénol (BBP) à  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ .

La solution titrante (acide) va colorer la solution à étudier (gamme étalon et échantillons) selon sa teneur en carbonate (du jaune au bleu). Le spectrophotomètre UV-vis VARIAN® Cary 500 va enregistrer l'absorbance des solutions colorées à une longueur d'onde de 591 nm. L'exploitation des spectres d'absorption (gamme étalon et échantillons) permet la détermination de la teneur en carbonate à plus ou moins 5%.

## 2.4 Les analyses post-mortem

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

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

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

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

### 3 Résultats Expérimentaux

#### 3.1 Cellule avec sable

##### 3.1.1 PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AU MATERIAU SAIN

Le Tableau 25 ci-dessous présente les paramètres de transport diffusif (coefficient de diffusion effectif et porosité) du deutérium associés au matériau sain.

| Paramètres de transport  | Valeur                                 |
|--------------------------|--|
| Porosité                 | 0.58                                   |
| Coefficient de diffusion | $9.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ |

Tableau 25 : Paramètres de transport diffusif d'HDO associés au matériau sain (sable)

##### 3.1.2 PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AU MATERIAU IMPACTE

La Figure 51 présente les flux normés d'HDO déterminés dans les réservoirs aval (flux aval normé par l'activité du réservoir amont) ainsi que leur modélisation obtenue à l'aide du code MIED. Concernant le sable, les résultats des courbes de flux normés nous permettent de remarquer qu'avant le colmatage la valeur de coefficient de diffusion de l'HDO est égale à  $9.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Par la suite, le flux de l'HDO semble rapidement impacté par le colmatage. Il commence à diminuer après un jour mais ne tend pas vers zéro après 15 jours d'expérience.

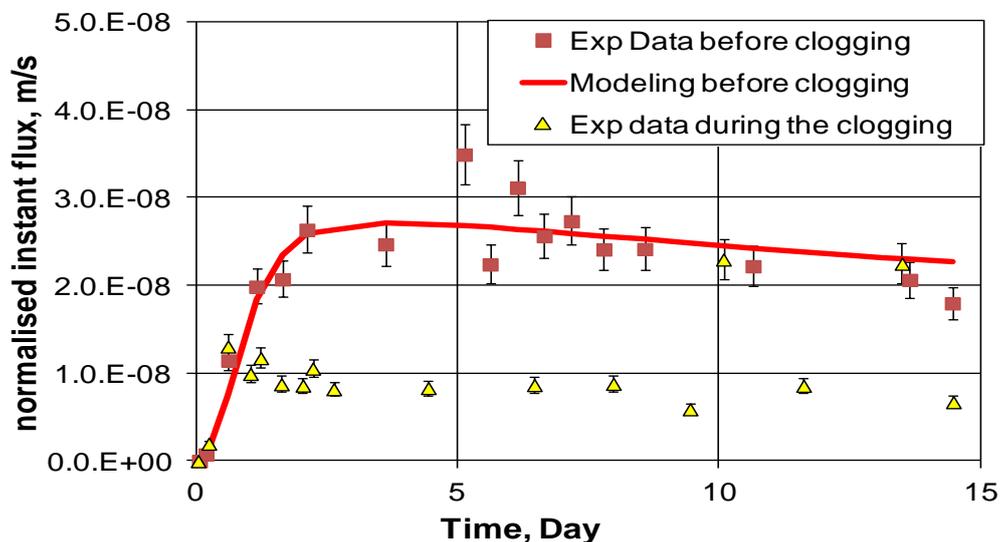


Figure 51 : Flux normés d'HDO avant et pendant l'expérience de colmatage dans le sable

##### 3.1.3 ANALYSES POST-MORTEM

Les observations au Microscope Electronique à Balayage réalisées sur une coupe de l'échantillon sable (préalablement enrobé dans de la résine) révèlent que des précipités d'oxalate de calcium (rouge) sont localisés à la surface des grains de quartz (bleu) (Figure 52).

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

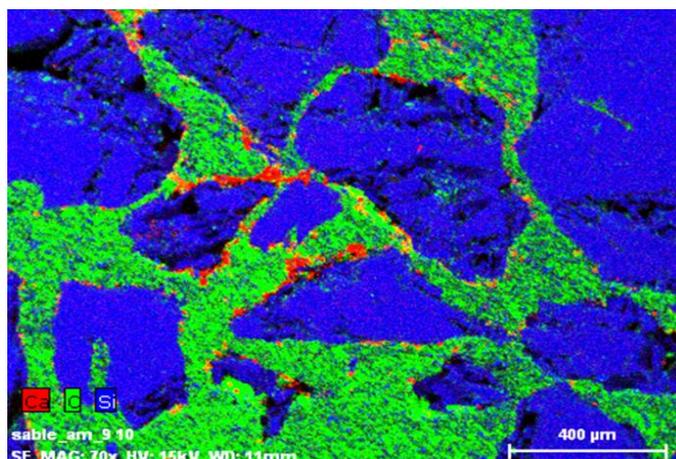


Figure 52 : Observations MEB (cellule de sable compacté)

### 3.2 Cellules avec frittés de verre

#### 3.2.1 PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AU MATERIAU SAIN

Pour cette étude, on a utilisé des frittés de verre de type P1 dont la valeur moyenne de la porosité et la distribution de la taille de pores sont décrites dans le paragraphe 2.1.2. Le coefficient de diffusion effectif  $D_e$  du deutérium est de  $9.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . Le Tableau 26 ci-dessous résume les paramètres de transport diffusif associés au matériau sans colmatage.

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

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

#### 3.2.2 PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AU MATERIAU IMPACTE

Pour le fritté de verre P1 (Figure 53), les courbes des flux d'HDO montrent que durant l'expérience dite réactive, il n'y a pas d'impact significatif du colmatage sur le flux d'HDO, et ce, même après 50 jours. De plus, on peut noter que le signal du flux est très bruité.

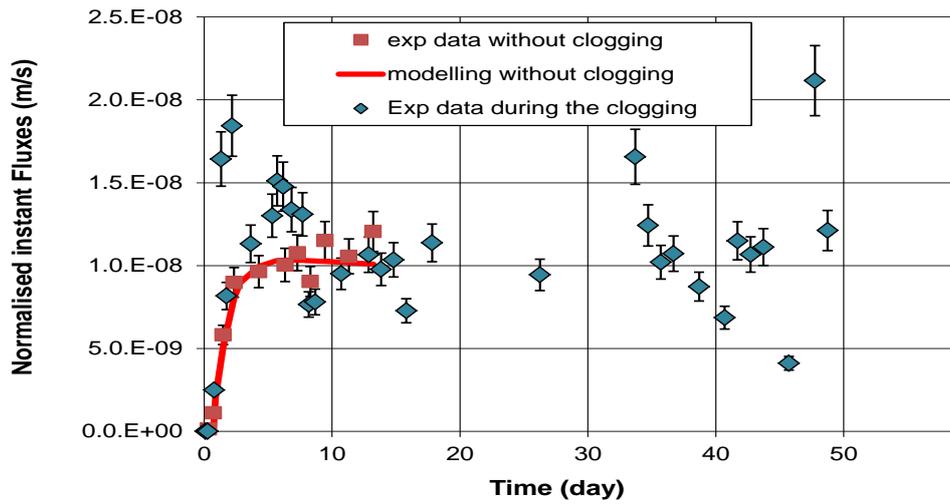


Figure 53 : Flux normé de H<sub>2</sub>O (fritté de verre)

### 3.2.3 ANALYSES POST-MORTEM

La coupe de l'échantillon du fritté de verre présentée ci-dessus permet de mettre en évidence l'évolution de la distribution des précipités d'oxalate de calcium du côté amont (ou il y a la source de CaCl<sub>2</sub>) vers l'aval (ou il y a la source de Na<sub>2</sub>Ox). Ces observations indiquent que les précipités sont très dispersés dans le milieu poreux avec une tendance à se localiser plus du côté amont (Figure 54).

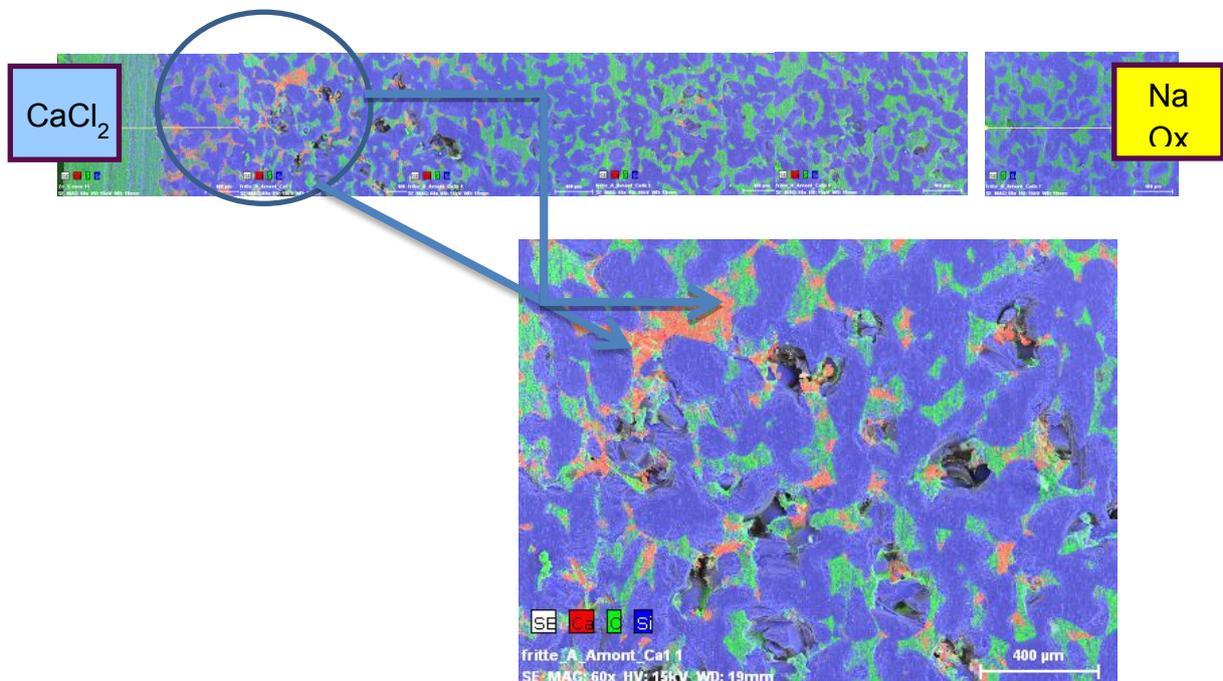


Figure 54 : Observations MEB (frittés verre)

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

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

### 3.3 Cellules avec craie et argilite de Tournemire

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

Les paramètres de transport diffusif associés aux matériaux non impactés par des réactions chimiques (dissolution/précipitation) sont déterminés par Descostes et al (2012) et Frasca et al (2011), sont dans Tableau 27.

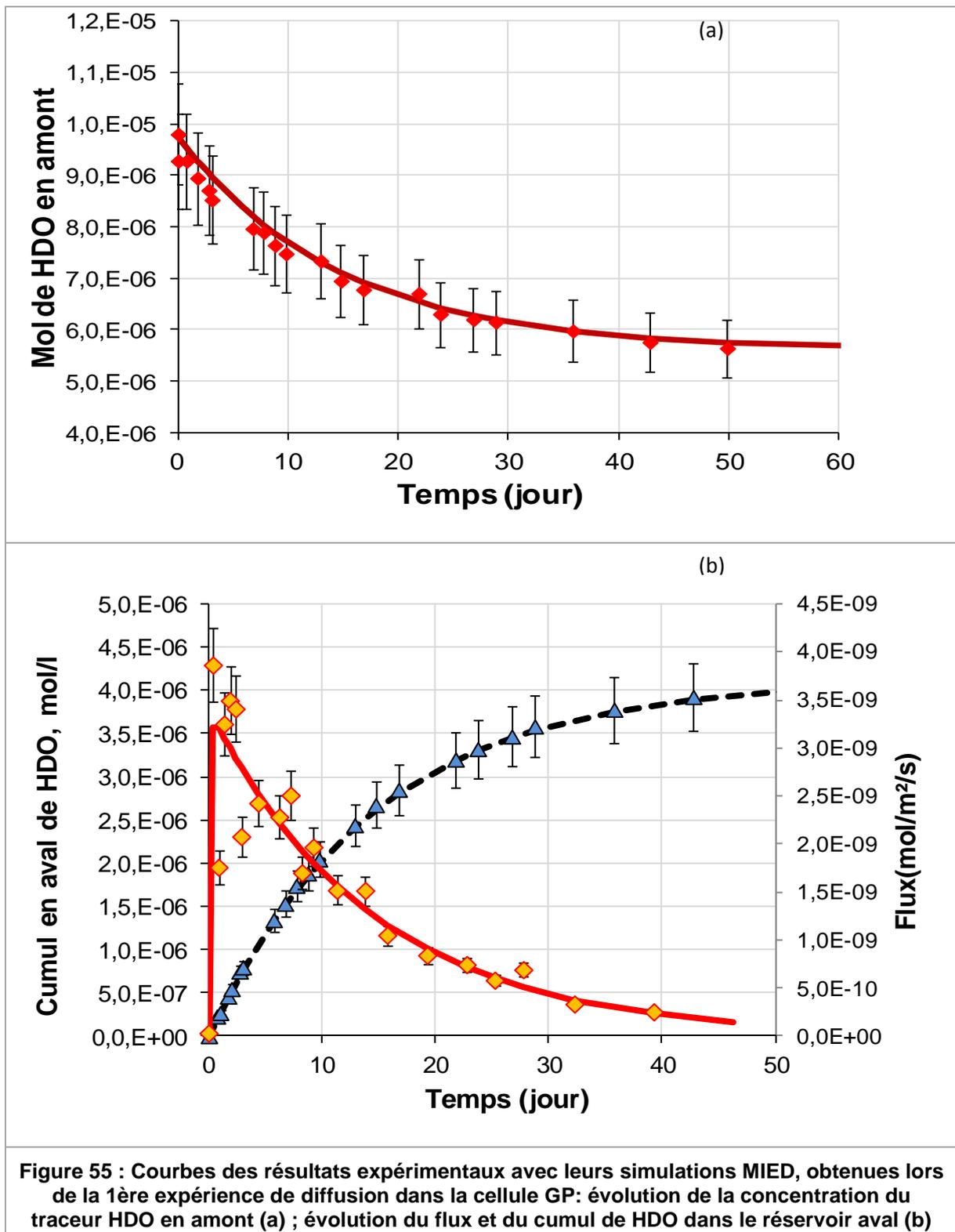
| Nom des cellules                     | HDO                                |       | HTO                                |       | <sup>36</sup> Cl                   |       |
|--------------------------------------|------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|------------------------------------|-------|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

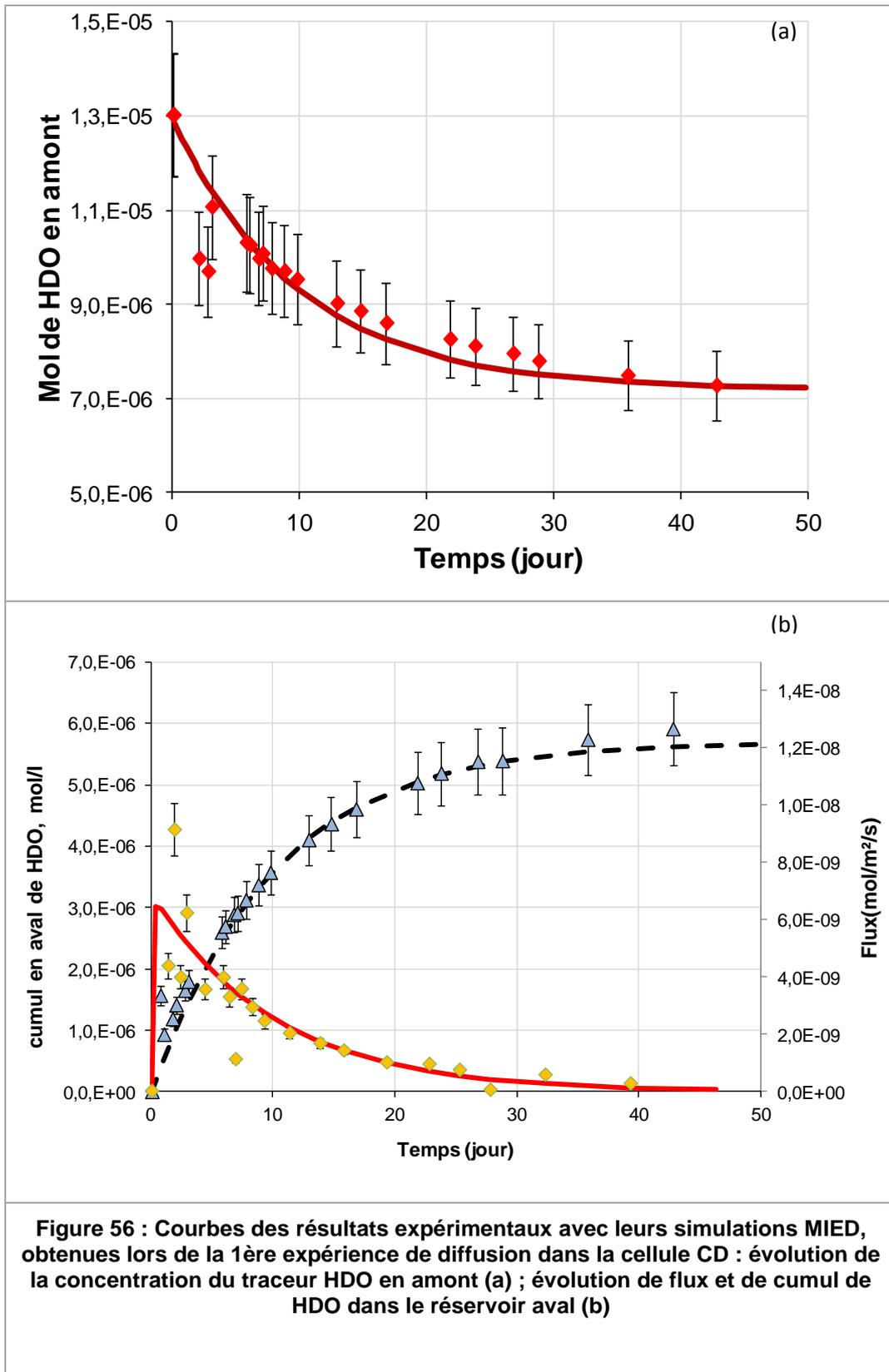
**Tableau 27 : Paramètres de transport diffusif de différents traceurs (HDO, HTO, 36Cl) associés aux matériaux sains (craie et argilite de Tournemire)**

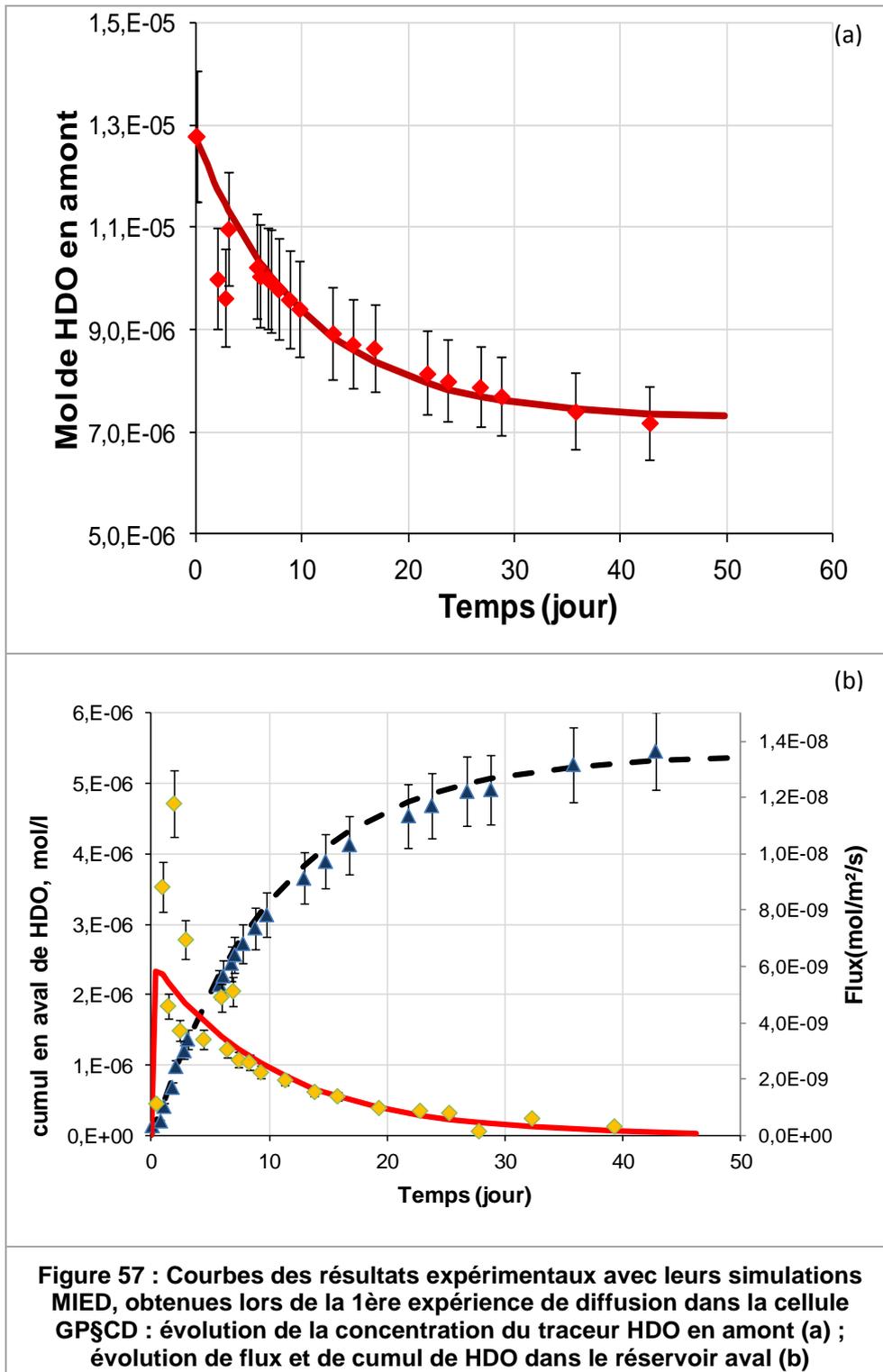
#### 3.3.2 PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AUX MATERIAUX IMPACTES

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

Le suivi des concentrations en traceurs inertes HDO/HTO nous permet d'estimer les valeurs de leurs paramètres de transport diffusif à travers la craie impactée par des réactions de dissolution/colmatage. Les figures ci-dessous présentent les résultats acquis lors de la première phase de diffusion dans les cellules de craie GP, CD, GP&CD et BPA. Y sont représentés les suivis des concentrations dans le réservoir amont (cellules GP, CD, GP&CD), le flux normé et le cumul aval, ainsi que les courbes modélisées à l'aide du code de calcul élaboré au CEA de Saclay (MIED) en prenant comme paramètres de diffusion ceux donnés dans le Tableau 28.

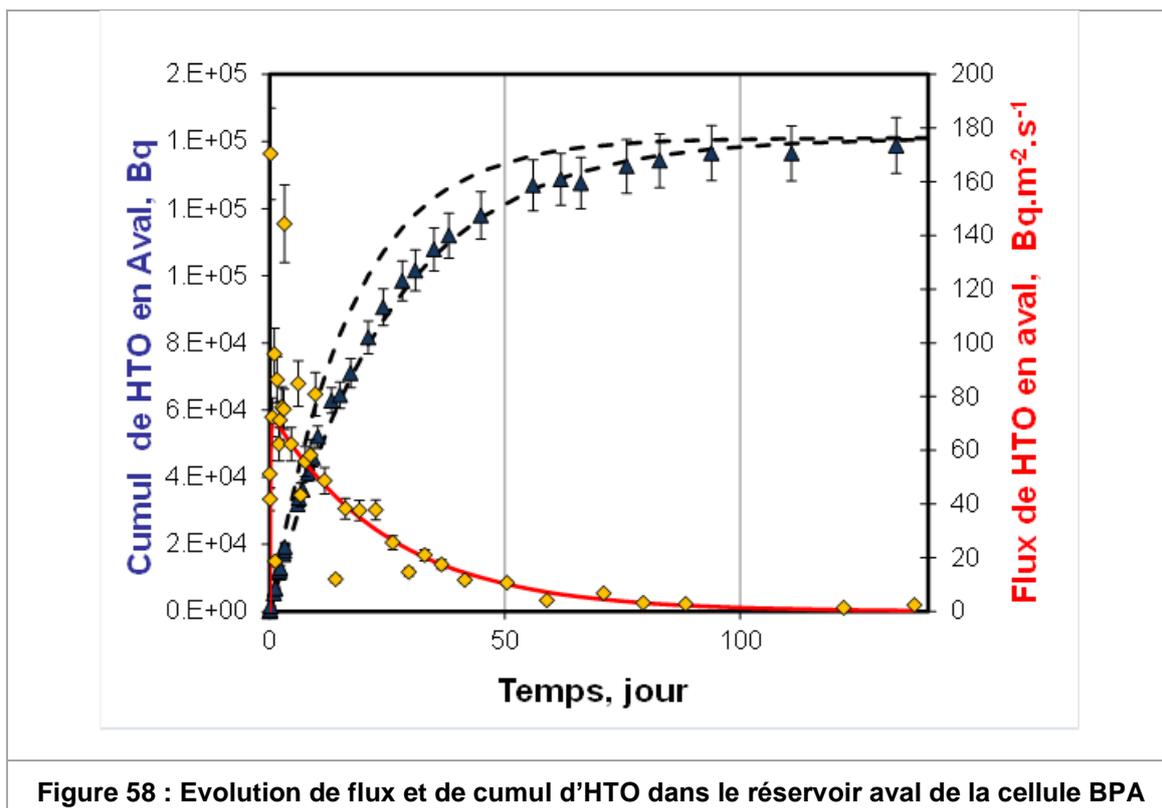






Les points expérimentaux montrent que l'équilibre des concentrations du traceur HDO dans les deux réservoirs amont et aval des cellules GP, CD, GP&CD est atteint au bout de 40 jours, par la diminution de la concentration de HDO en amont et par l'augmentation de la concentration de ce dernier en aval.

En outre, on constate que malgré de possibles effets de colmatage ou de dissolution, à la fin de cette première phase de diffusion traversante d'HDO, le modèle de diffusion simple reproduit parfaitement bien les points expérimentaux pour les cellules GP, CD et CD&GP.



En revanche, pour la cellule BPA (Figure 58), on observe que les valeurs expérimentales d'activité cumulée en HTO sont nettement plus faibles que celles obtenues pour la simulation de la diffusion d'HTO utilisant les paramètres de transport diffusif associés au matériau sain. En effet, à partir du 20<sup>ème</sup> jour, le colmatage d'une partie de la porosité lié à la précipitation de barytine a un impact sur le comportement diffusif de l'HTO.

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

Afin de vérifier si les propriétés de transport sont influencées à plus long terme par les réactions chimiques, nous avons relancé une nouvelle expérience de diffusion traversante de HDO après 70 jours sur les cellules GP, CD et CD $\S$ GP. Les résultats sont présentés sous la forme de cumul normé (Figure 59, Figure 60, Figure 61), afin de les comparer avec les cumuls de la 1<sup>ère</sup> expérience de diffusion. Un modèle de diffusion simple a aussi été utilisé pour essayer de reproduire ces dernières données en utilisant les paramètres de diffusion données dans le Tableau 28.

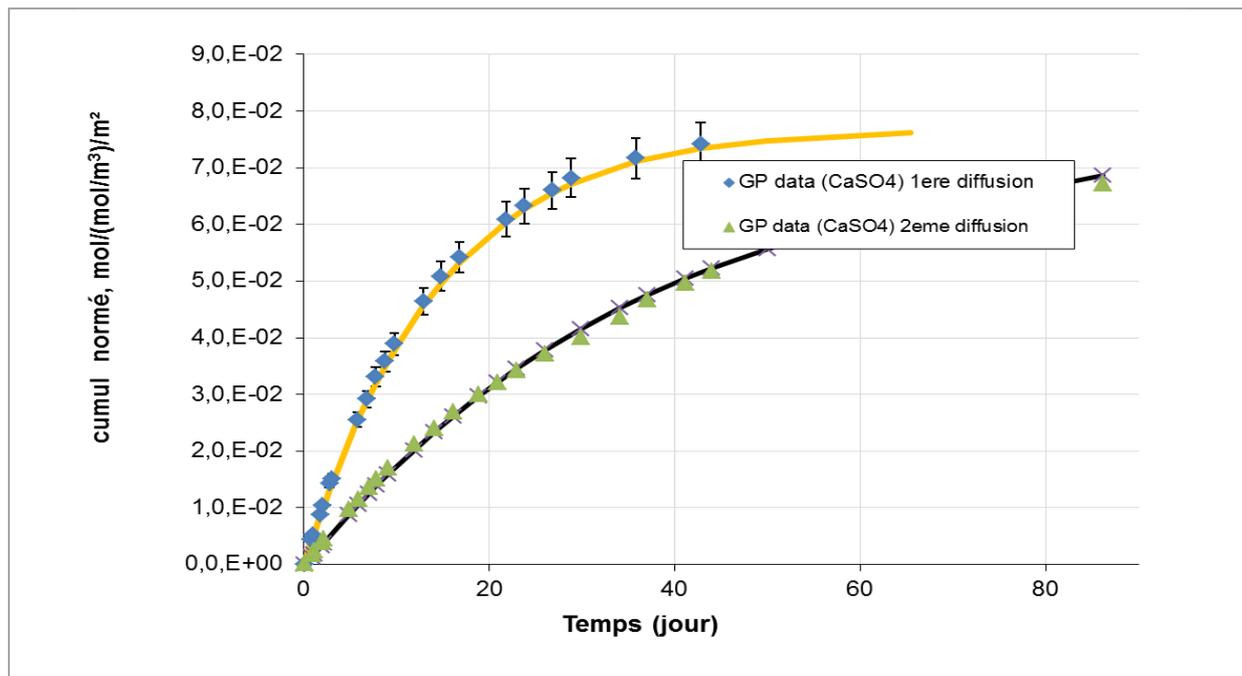


Figure 59 : Comparaison des cumuls normés obtenus lors de la 1<sup>ère</sup> et de la 2<sup>ème</sup> phase de diffusion d'H<sub>2</sub>O dans la cellule GP

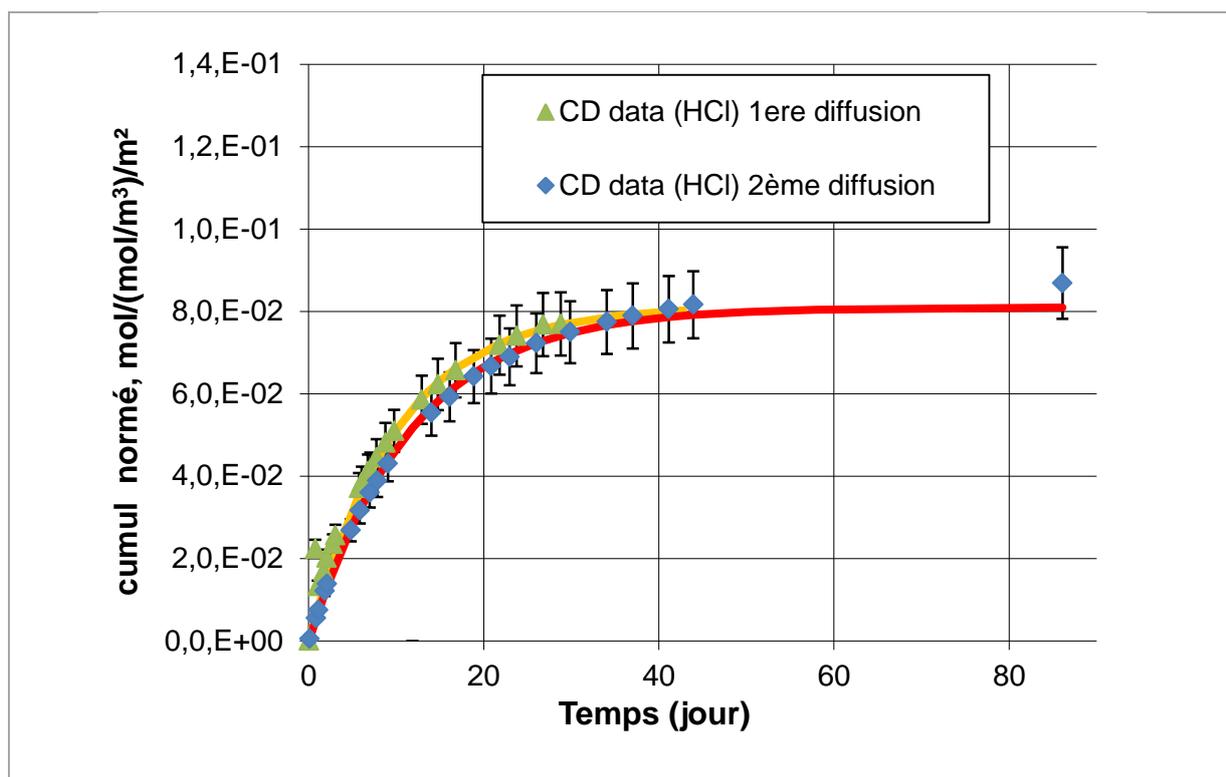
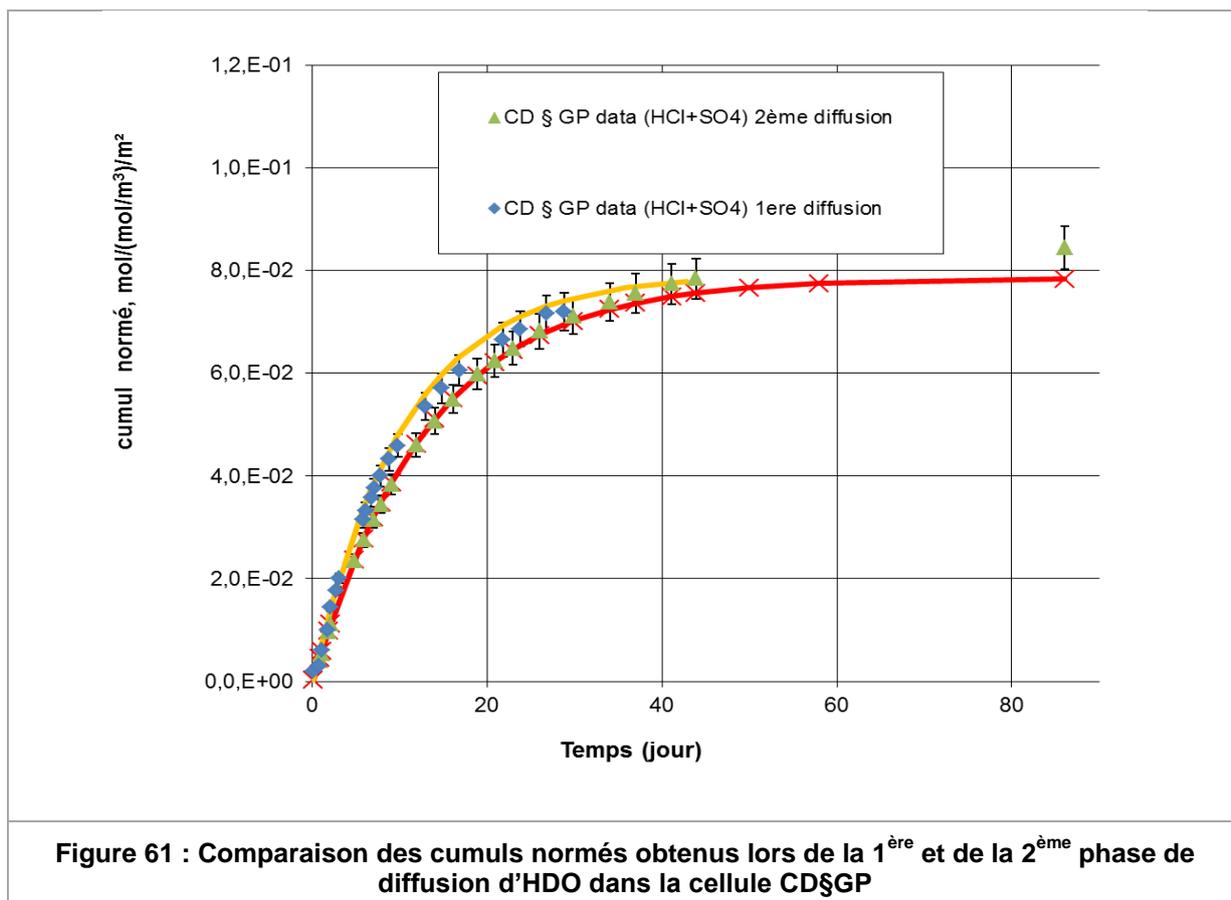


Figure 60 : Comparaison des cumuls normés obtenus lors de la 1<sup>ère</sup> et de la 2<sup>ème</sup> phase de diffusion d'H<sub>2</sub>O dans la cellule CD



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

- une baisse marquée du cumul pour la cellule GP, associée à une diminution de la valeur de  $D_e$  d'un facteur 2,5 ; ceci suggère que la précipitation de gypse a impacté la diffusion de HDO mais plus lentement que dans le cas de la cellule BPA avec barytine (Figure 59) ;
- pas de changement significatif dans la cellule CD du cumul de HDO en aval, suggérant que seule la dissolution flash aurait impacté les propriétés de confinement, et ce, au bout de 90 jours d'expérience (Figure 60) ;
- une légère diminution du cumul pour la cellule CD§GP, non significative au regard des barres d'incertitudes, mais qui peut suggérer un léger effet de la précipitation de gypse sur la diffusion de HDO (Figure 61).

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

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

### 3.3.2.3 Récapitulatif

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

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

**Tableau 28 : Récapitulatif des valeurs des paramètres diffusifs (De et εa)**

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

### 3.3.3 SUIVI CHIMIQUE

#### 3.3.3.1 Craie

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

##### 3.3.3.1.1 Evolution du Ph

L'évolution du pH en fonction du temps dans les réservoirs amont et aval des cellules CD et CD§GP a été reporté dans la Figure 62. On peut observer que la valeur de pH augmente rapidement en amont des deux cellules puis il se stabilise en moins de 10 jours pour atteindre une valeur aux alentours de 6,3, proche de celle mesurée en aval. Ceci montre que le pH de la solution a été rapidement tamponné par les carbonates relâchés par la réaction de dissolution de la calcite.

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

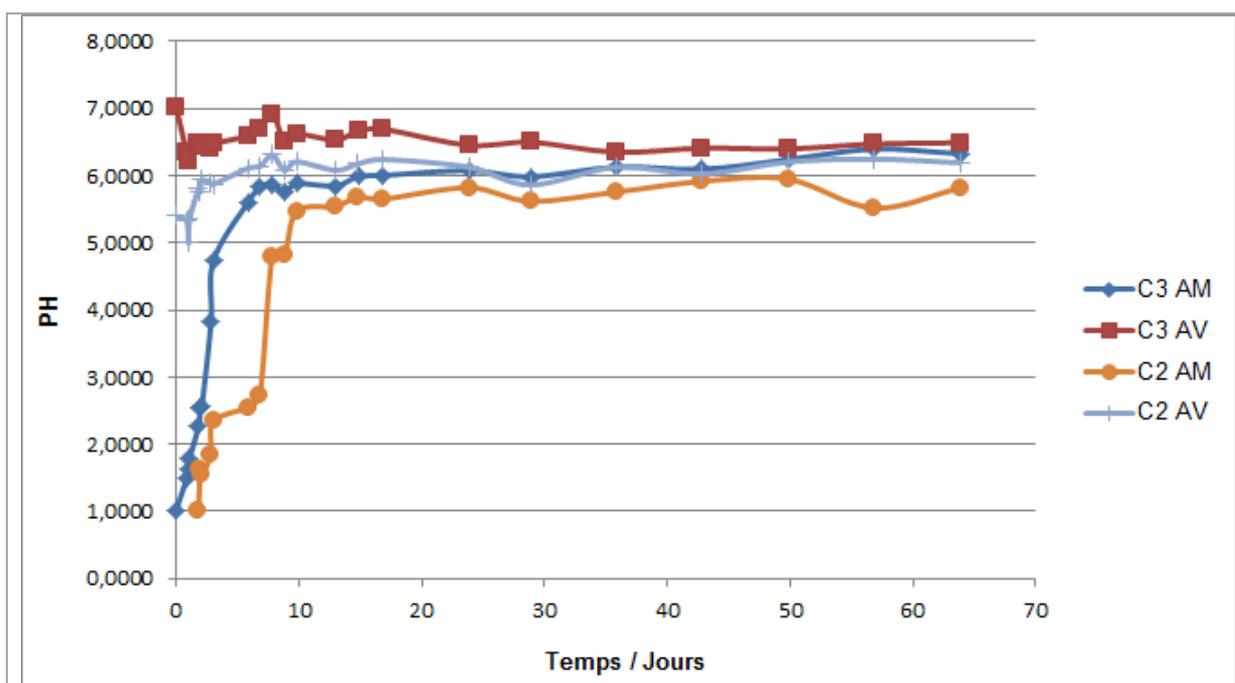


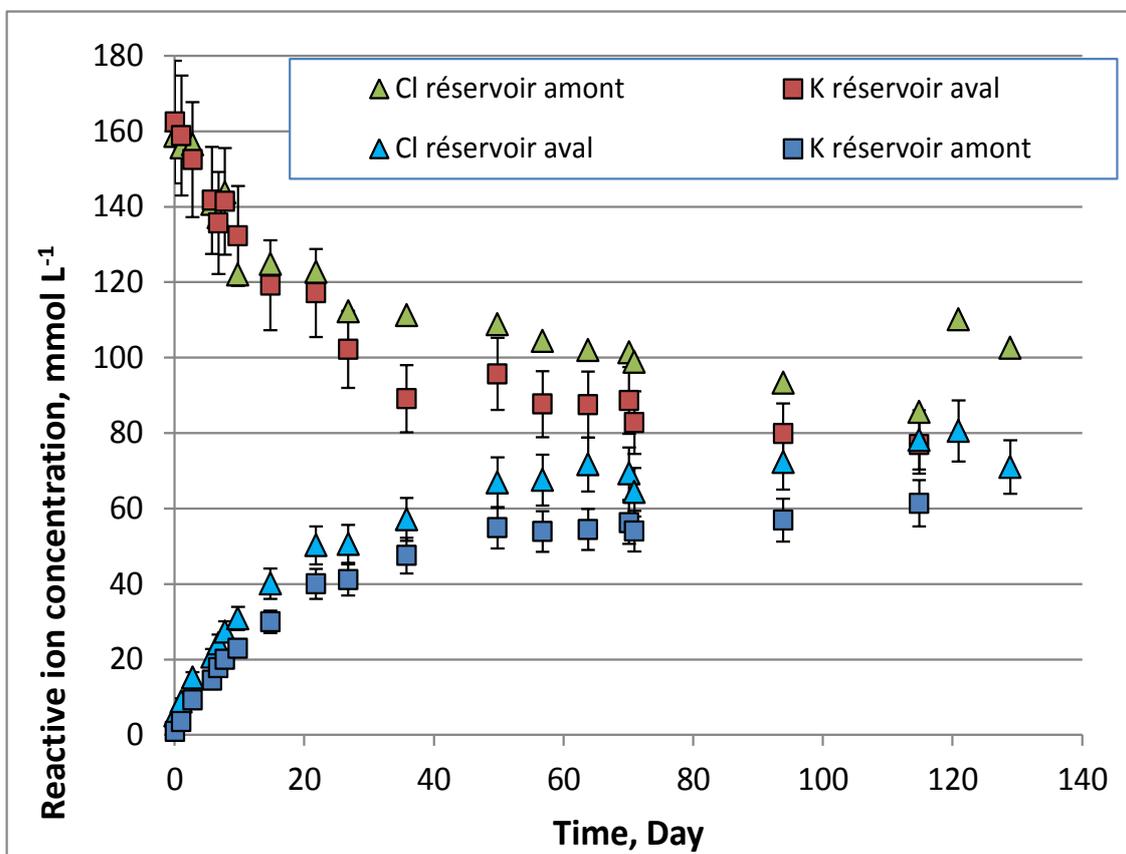
Figure 62 : Evolution du pH au cours du temps en amont et aval des cellules CD et CD § GP

##### 3.3.3.1.2 Evolution des concentrations ou activités

###### 3.3.3.1.2.1 Cellule GP

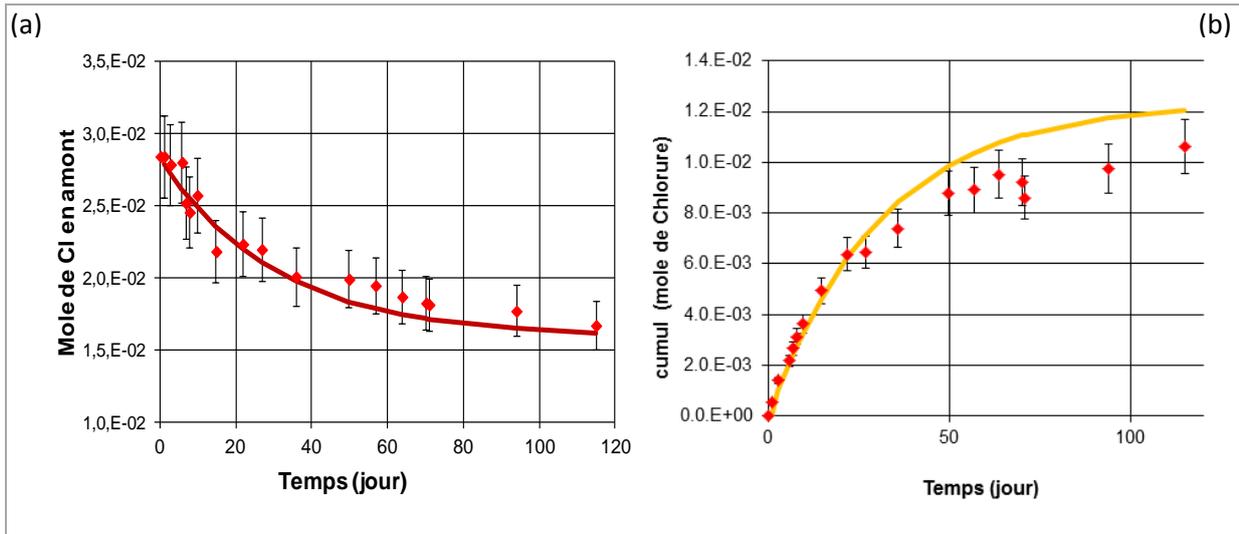
###### 3.3.3.1.2.1.1 Evolution des concentrations en chlorure (Cl<sup>-</sup>) et en potassium (K<sup>+</sup>)

La Figure 63 présente le suivi de l'évolution des teneurs en anion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ) et cation potassium ( $\text{K}^+$ ) des solutions contenues dans les réservoirs amont et aval de la cellule GP durant les deux expériences de diffusion successives. On remarque que les espèces chimiques diffusent du réservoir le plus concentré vers celui le moins concentré. Ils se comportent comme des traceurs inertes. L'équilibre pour le potassium et le chlorure est atteint après 120 jours d'expérience.

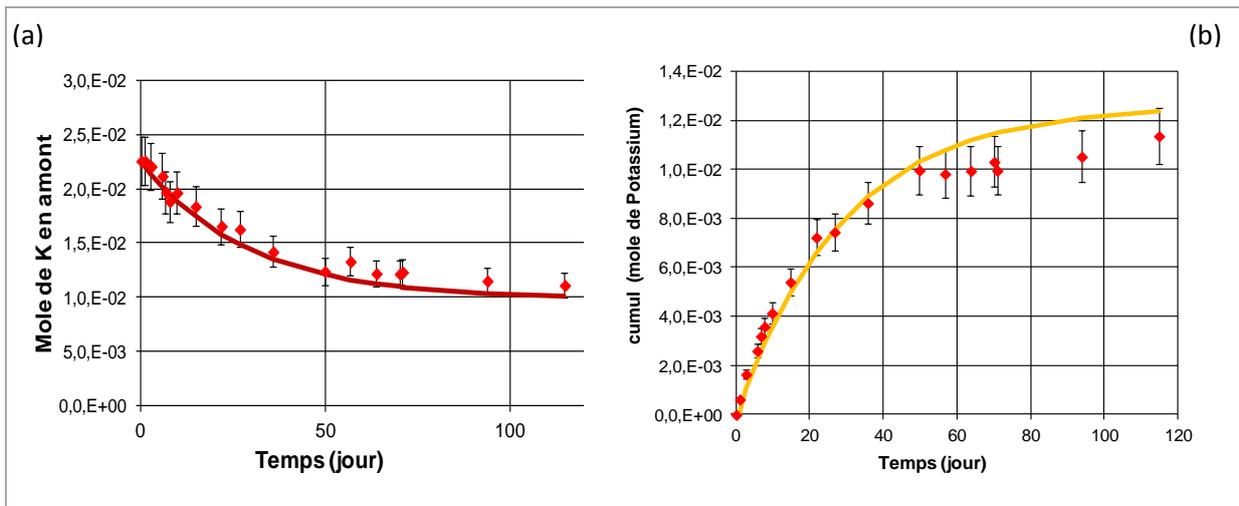


**Figure 63 : Evolution des concentrations en chlorures ( $\text{Cl}^-$ ) et en potassium ( $\text{K}^+$ ) dans les réservoirs amont et aval de la cellule GP**

Les points expérimentaux ont été reproduits par un modèle de diffusion simple (Figure 64 et Figure 65) en utilisant les paramètres de diffusion donnés dans le Tableau 29. Un léger décrochement est observé à partir de 50 jours dans le cumul des points expérimentaux par rapport à la courbe simulée, décrochement due au possible colmatage de la porosité.



**Figure 64 : Courbes d'évolution des concentrations en chlorures (Cl<sup>-</sup>) en amont (a), et en aval (b) dans la cellule GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED**



**Figure 65 : Courbes d'évolution des concentrations en potassium (K<sup>+</sup>) en amont (a), et en aval (b) dans la cellule GP ; en utilisant le modèle de diffusion simple MIED**

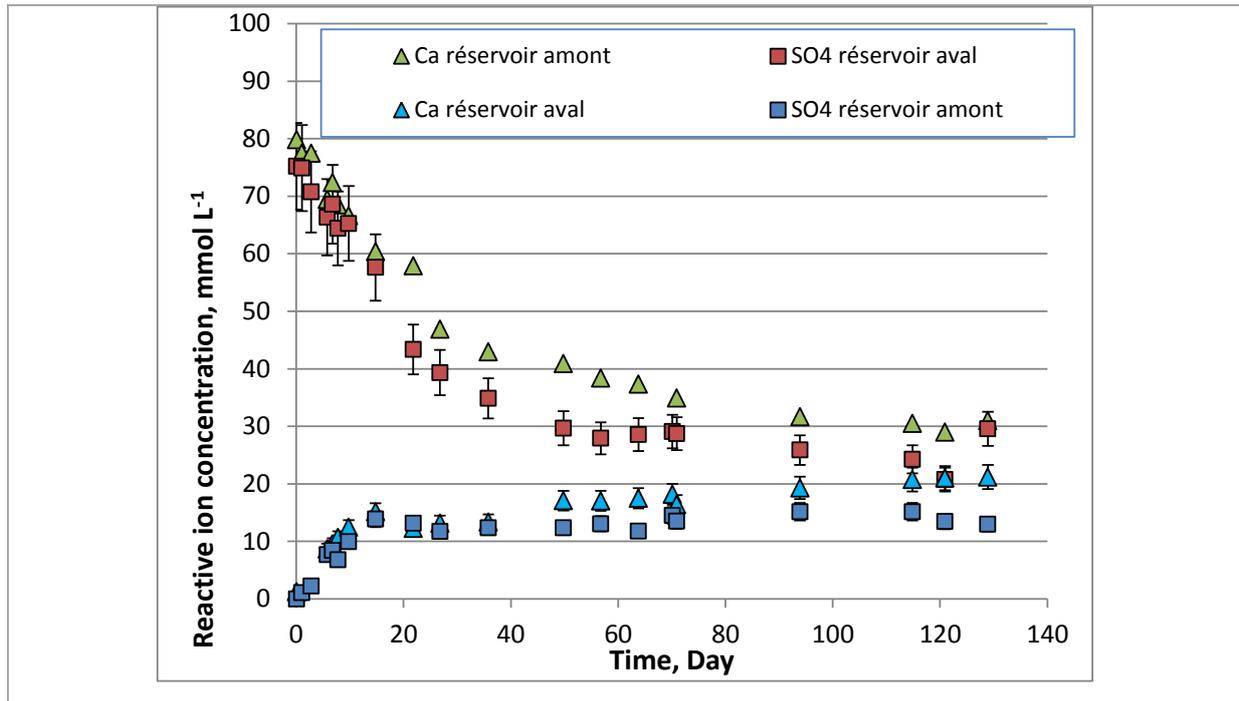
Concernant les valeurs de coefficient de diffusion effectif, elles sont deux fois plus faibles que celles obtenues pour HDO lors de la première expérience de diffusion. Ceci s'explique par le fait que les éléments qui co-diffusent avec Cl<sup>-</sup> et K<sup>+</sup> (i.e., Ca<sup>2+</sup> et SO<sub>4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

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

**Tableau 29 : récapitulation des paramètres de diffusion des éléments inertes pour les cellules GP et CD§GP**

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

L'évolution des concentrations en calcium et en sulfate en fonction du temps dans les deux réservoirs de la cellule GP est reportée dans la Figure 66. On observe un comportement identique entre les deux ions, à la différence près des volumes des réservoirs dans lesquels ils ont été introduits.



**Figure 66 : Evolution des concentrations en  $Ca^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  dans les deux réservoirs de la cellule GP**

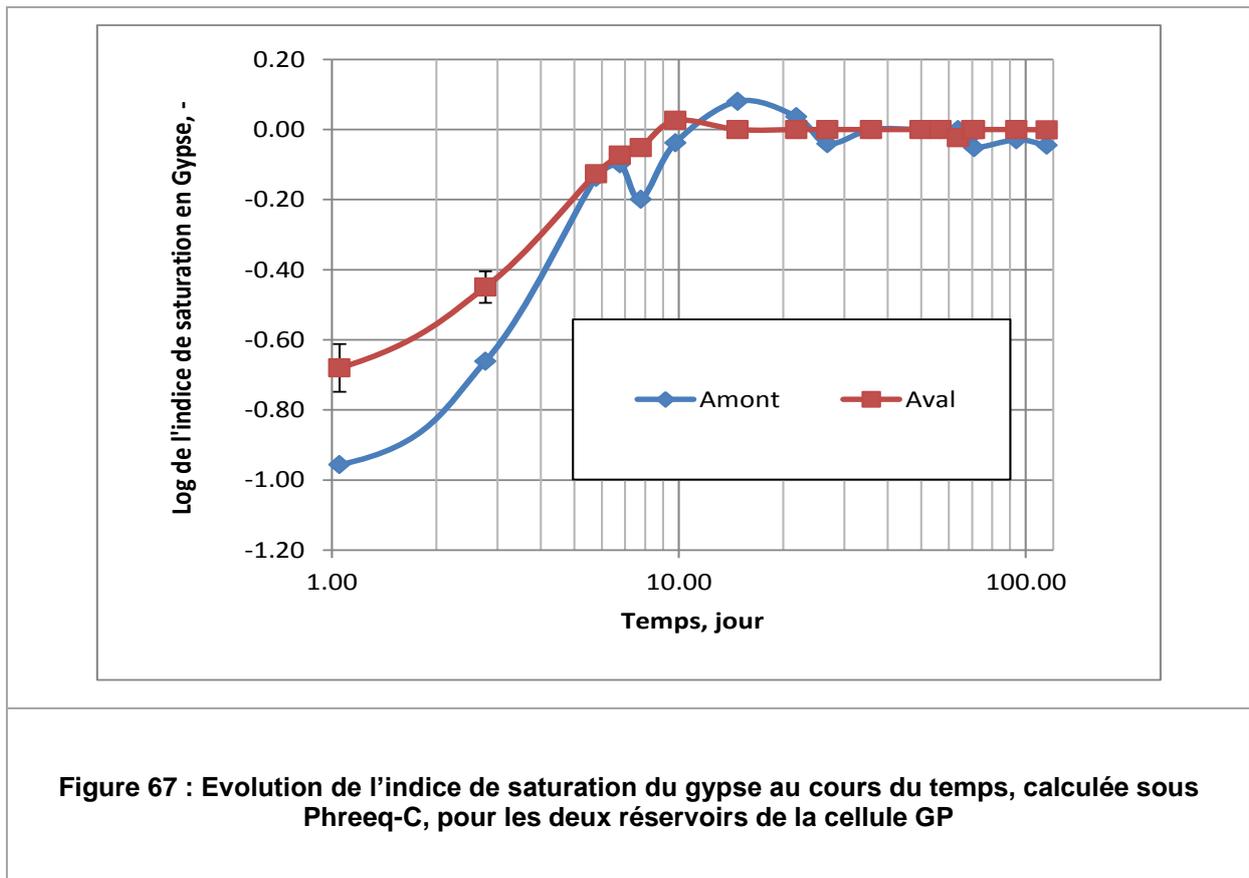
Afin de vérifier si les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  sont contrôlées par la solubilité du gypse, l'indice de saturation en gypse dans les deux réservoirs de la cellule GP est calculé en utilisant le logiciel Phreeq-C (Figure 67). Pour rappel, l'indice de saturation (SI) est défini par :

$$SI_m = \log\left(\frac{IAP_m}{K_m}\right) = \log \Omega_m \quad (46)$$

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

$$IAP_m = \frac{a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}^+}} \quad \text{et} \quad \Omega_m = \frac{IAP_m}{K_s} \quad (47) \quad (48)$$

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



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

### 3.3.3.1.2.2 CELLULE CD

Dans la cellule CD, l'évolution des concentrations en calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) et en sodium ( $\text{Na}^+$ ) a été présentée dans la Figure 68. On constate que les concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  en amont augmentent brutalement concomitamment à la montée du pH, traduisant le flash acide, rapidement tamponné, mais dont l'intensité a suffi à impacter les propriétés de transport à travers l'échantillon. En revanche, l'équilibre des concentrations en  $\text{Na}^+$  est atteint après 80 jours. Pour  $\text{Cl}^-$ , on n'a pas observé une modification des valeurs des concentrations. Elles étaient stables autour de  $180 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

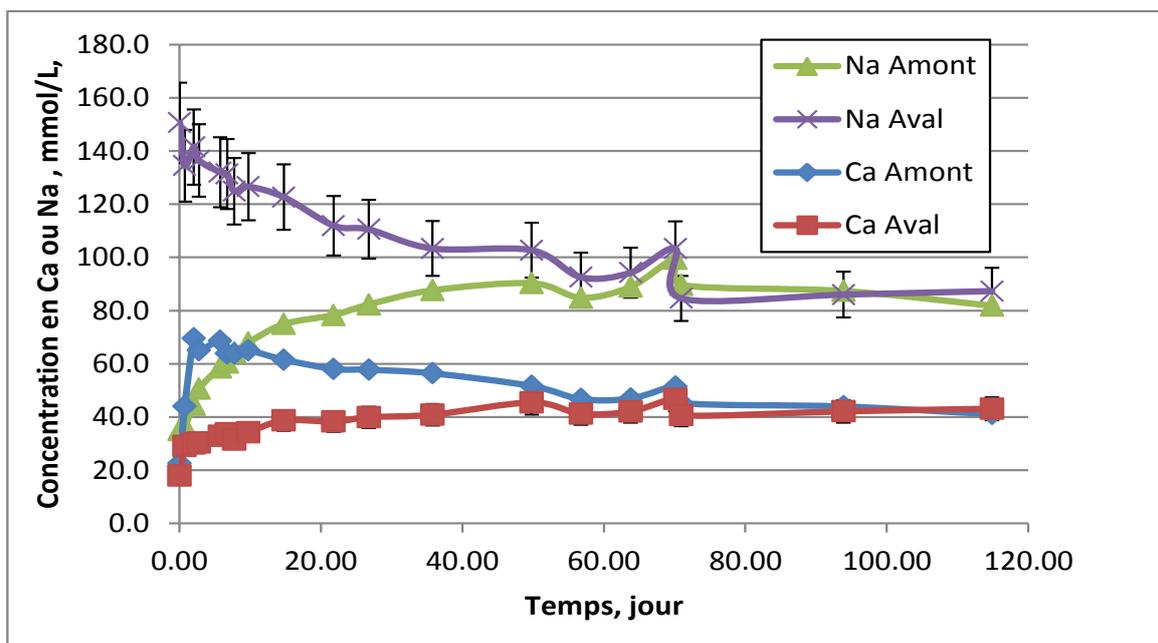


Figure 68 : Evolution des concentrations en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Na}^+$  dans les deux réservoirs de la cellule CD

### 3.3.3.1.2.3 CELLULE CD § GP

Les suivis chimiques du chlorure, du potassium, du calcium et du sulfate au cours du temps dans les deux réservoirs de la cellule CD § GP ont été reportés dans la Figure 69. Les deux premières espèces,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{K}^+$ , qui sont inertes chimiquement atteignent l'équilibre des concentrations en parallèle. On constate que la concentration du  $\text{Ca}^{2+}$ , comme observée pour la cellule CD, monte rapidement en amont concomitamment avec le pH, puis elle diminue, du fait de la diffusion du calcium dans la matrice. Le sulfate atteint quant à lui rapidement l'équilibre des concentrations.

Nous avons reproduit l'évolution des concentrations dans les réservoirs amont et aval des espèces chimiques  $\text{K}^+$  et  $\text{Cl}^-$  (Figure 70 et Figure 71), qui se comportent comme des traceurs inertes, par un modèle de diffusion simple en utilisant les paramètres de diffusion donnés dans le Tableau 29.

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

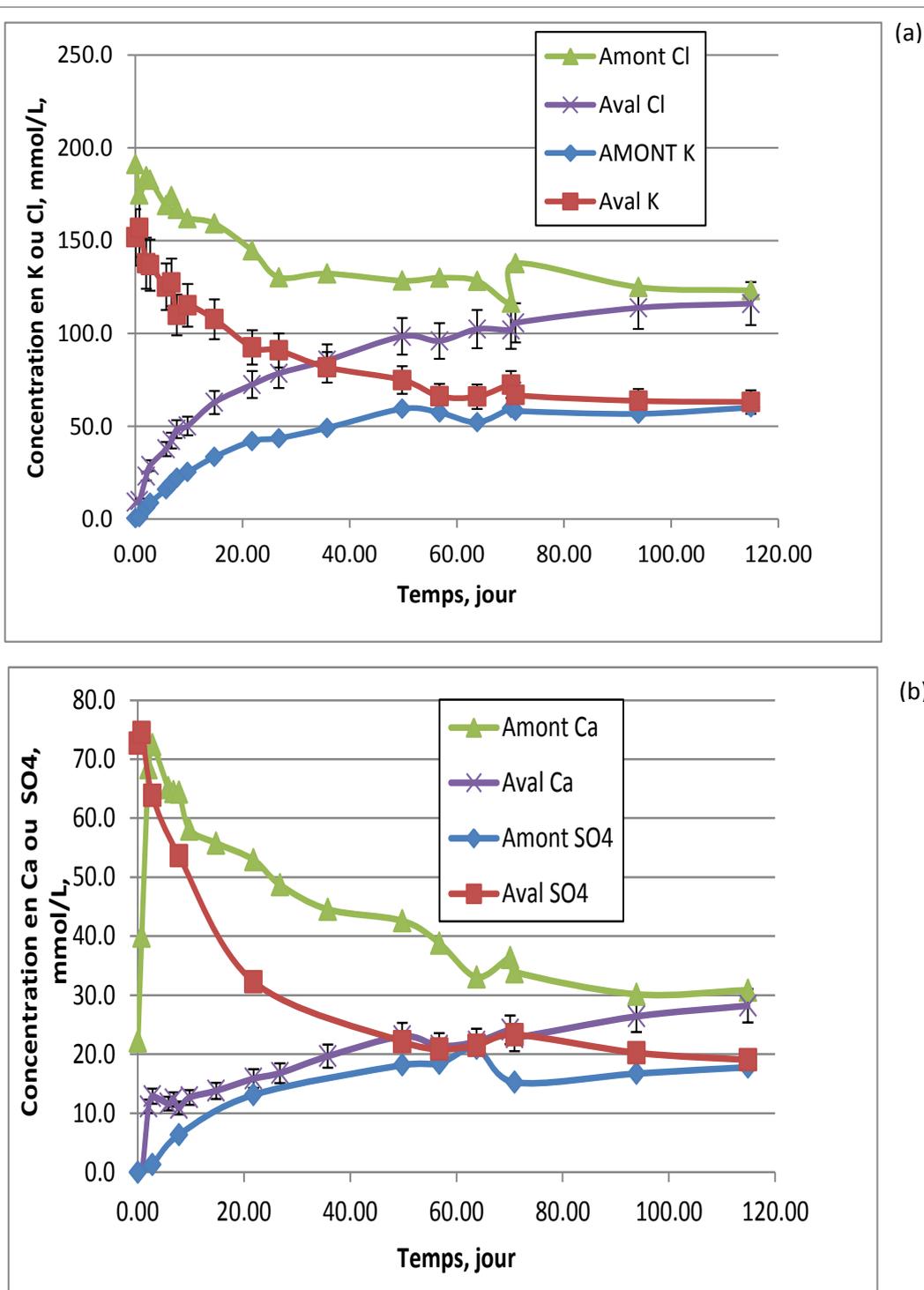
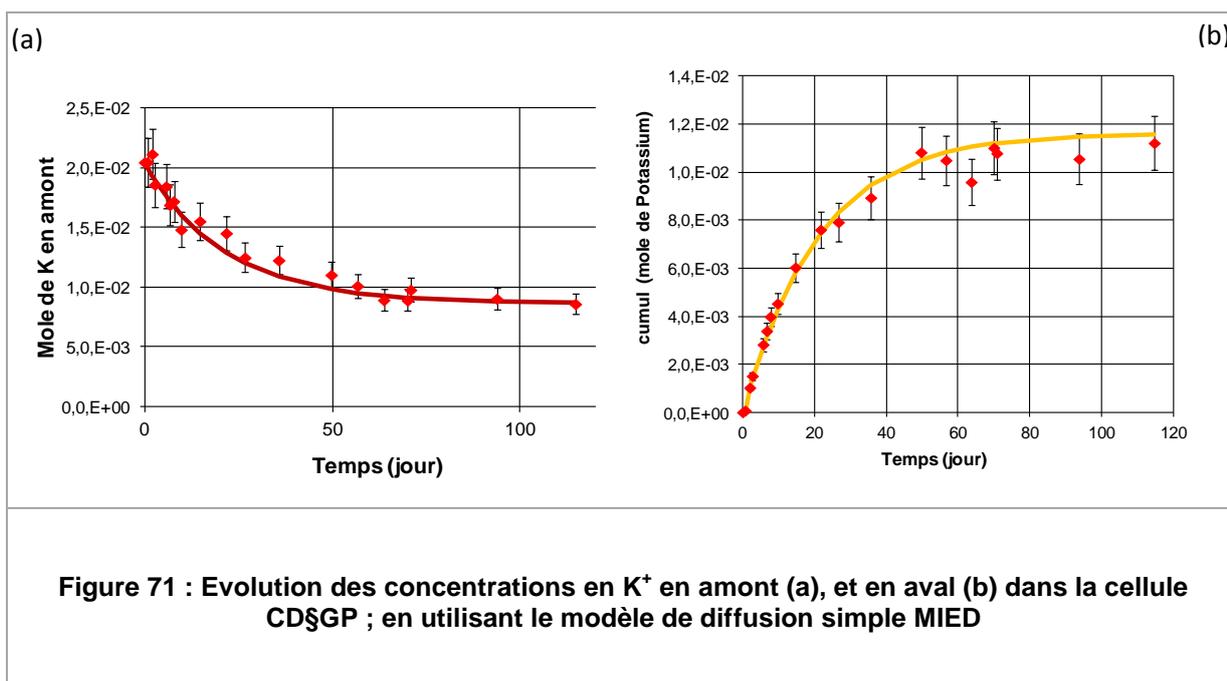
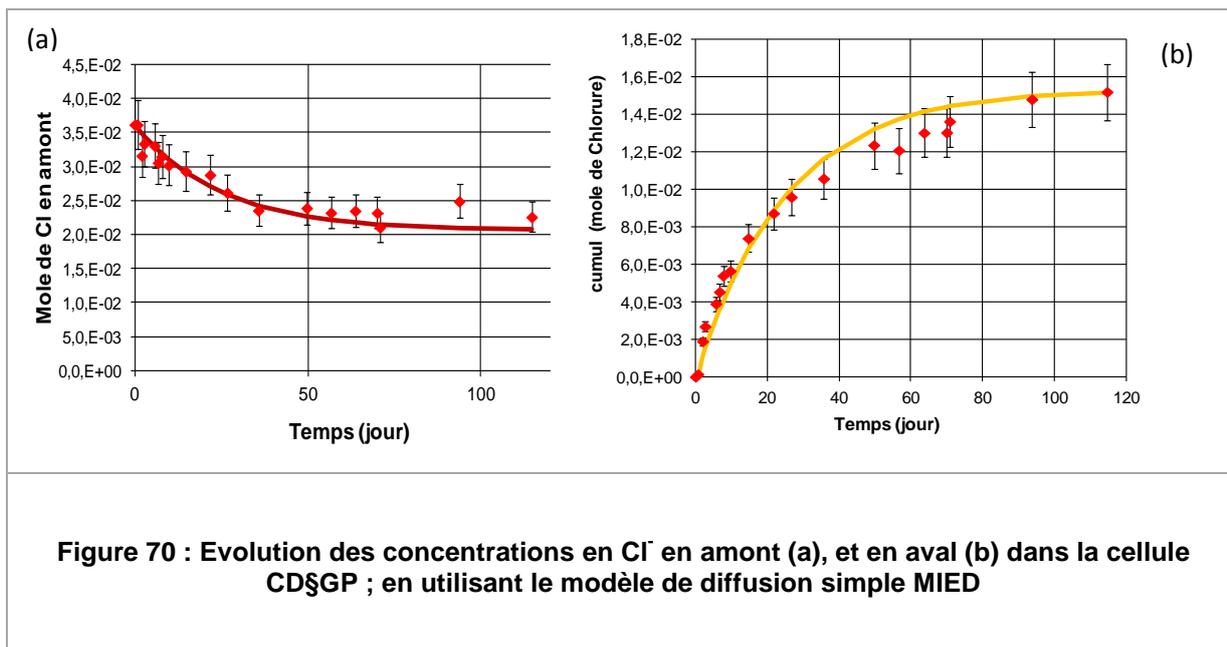


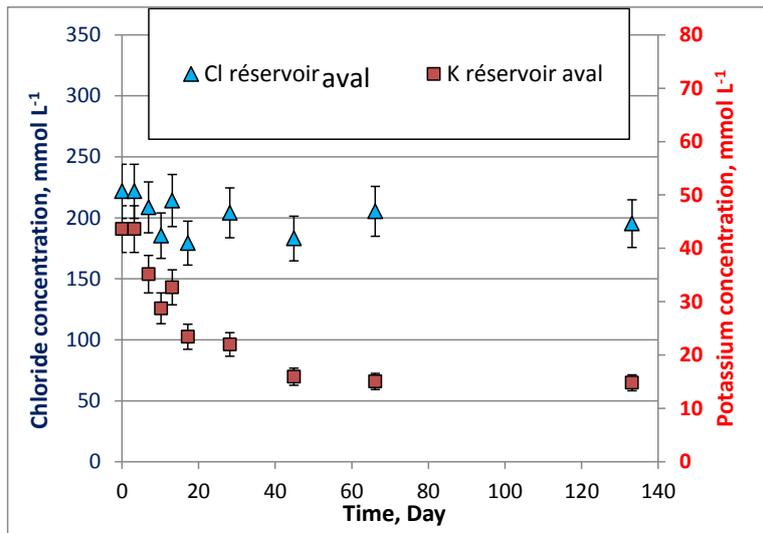
Figure 69 : Evolution des concentrations en  $\text{Cl}^-$  et  $\text{K}^+$  (a) et  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  (b) dans les deux réservoirs de la cellule CD § GP



### 3.3.3.1.2.4 CELLULE BPA

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

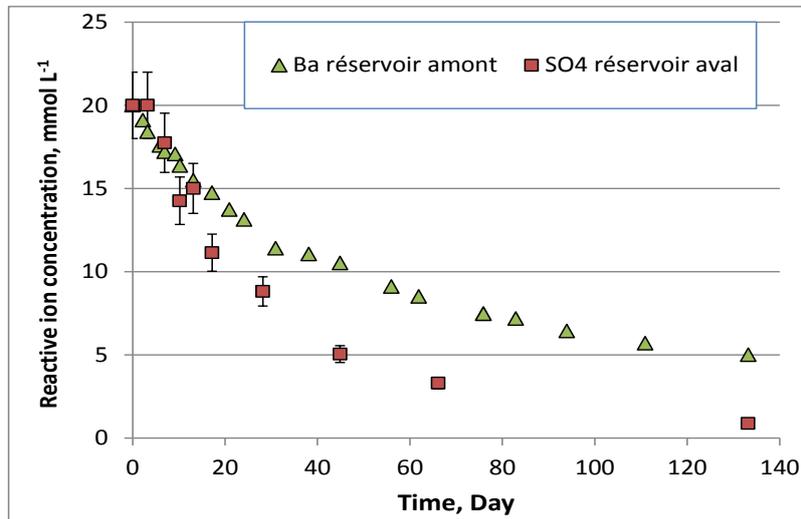
La Figure 72 présente le suivi de l'évolution de la composition du cation potassium (K<sup>+</sup>) de la solution contenue dans le réservoir aval de la cellule BPA. On remarque que l'espèce chimique diffuse du réservoir le plus concentré vers celui le moins concentré. Il se comporte comme un traceur inerte. L'équilibre pour le potassium atteint après 60 jours d'expérience.



**Figure 72 : Evolution des concentrations en potassium (K<sup>+</sup>) et en chlorure (Cl<sup>-</sup>) dans le réservoir aval de la cellule BPA**

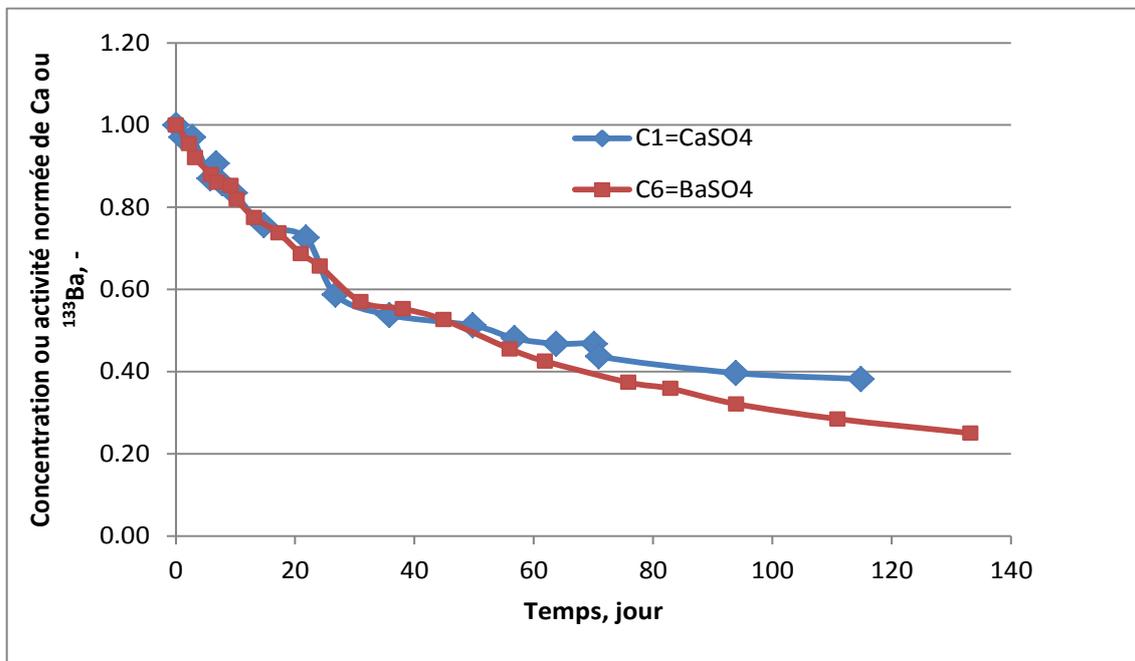
#### 3.3.3.1.2.4.2 Evolution des concentrations en baryum (Ba<sup>2+</sup>) et en sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)

L'évolution en fonction du temps des concentrations en baryum dans le réservoir amont et en sulfate dans le réservoir aval de la cellule BPA est reportée dans la **Figure 73**. On observe un comportement identique entre les deux ions. Cependant, les concentrations en sulfates baissent plus vite que celles en baryum car le volume aval est plus petit.



**Figure 73 : Evolution des concentrations en Ba<sup>2+</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> dans les deux réservoirs de la cellule BPA**

La Figure 74 présente la comparaison entre l'évolution de la concentration normée en  $\text{Ca}^{2+}$  dans le réservoir amont de la cellule GP et l'évolution de l'activité normée en  $^{133}\text{Ba}$  dans le réservoir amont de la cellule BPA. On remarque une évolution similaire entre les deux éléments qui s'explique par des valeurs de coefficient de diffusion dans l'eau libre très proches ( $D_o^{\text{Ca}^{2+}} = 7,9 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $D_o^{^{133}\text{Ba}} = 8,5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ).



**Figure 74 : Evolution des concentrations et des activités normées en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $^{133}\text{Ba}^{2+}$  en amont des cellules GP et BPA.**

### 3.3.4 ANALYSES POST-MORTEM

#### 3.3.4.1 Démantèlement des cellules

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

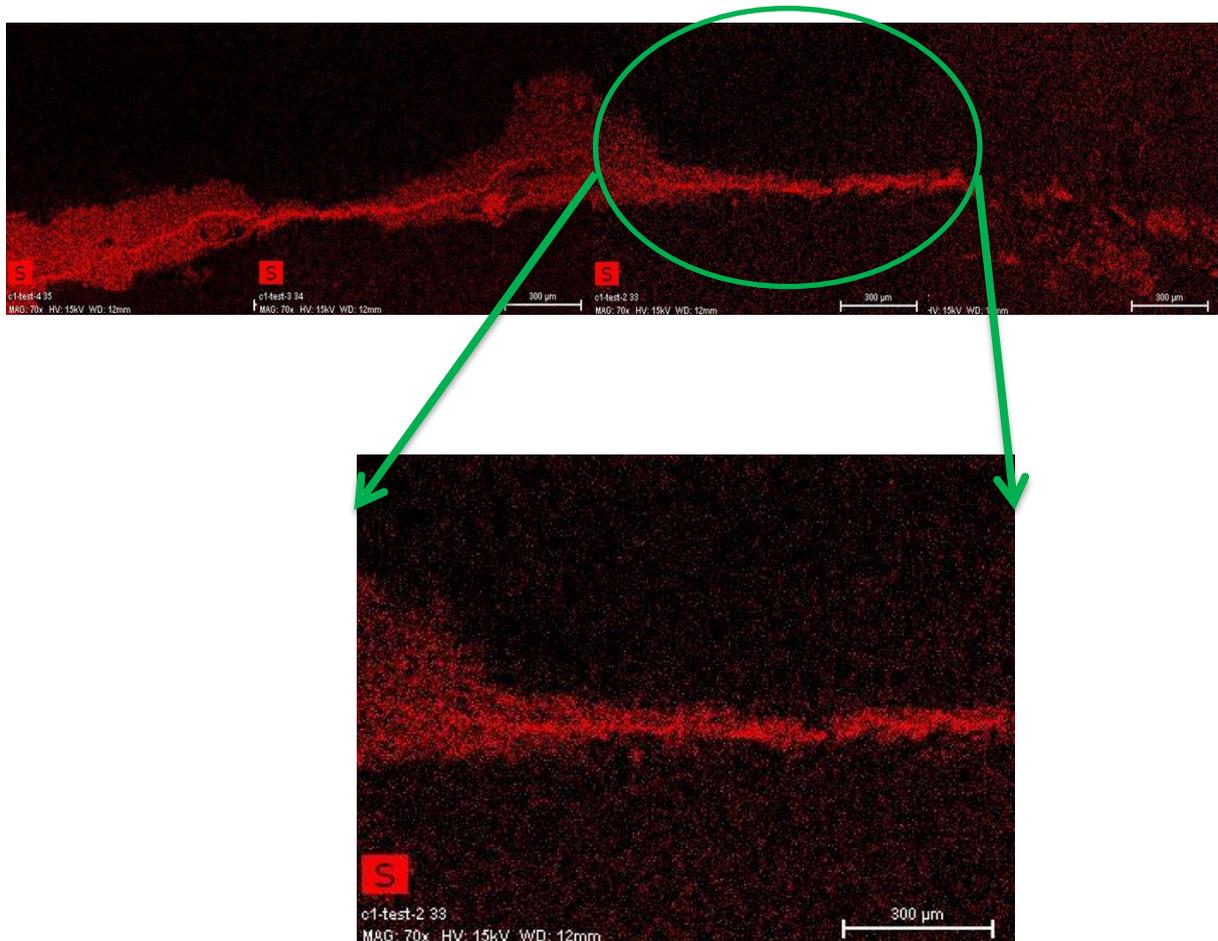
#### 3.3.4.2 La Microscopie Electronique à Balayage

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

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

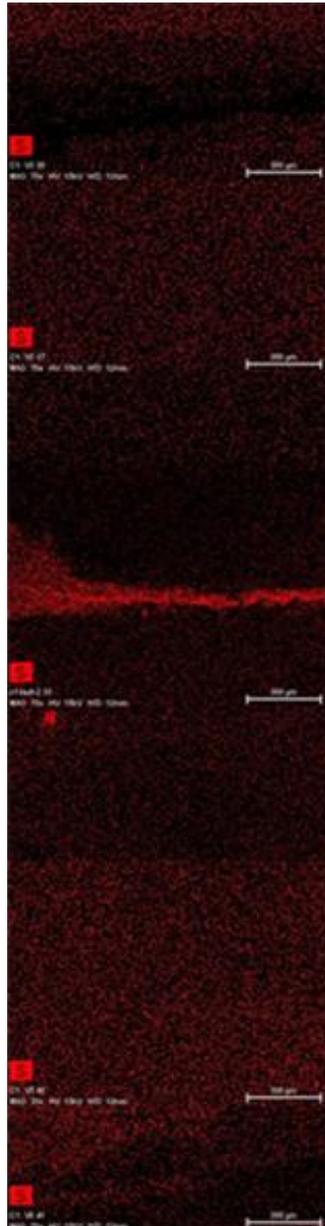
### 3.3.4.2.1 Cellule GP (gypse)

Un précipité contenant du soufre (gypse) a été systématiquement visualisé et cartographié, traversant l'échantillon de part en part en son milieu. Un profil horizontal (Figure 75) et vertical (Figure 76) a été acquis par EDS.



**Figure 75 : Cartographie de la distribution de l'élément soufre sur un profil horizontal le long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule GP**

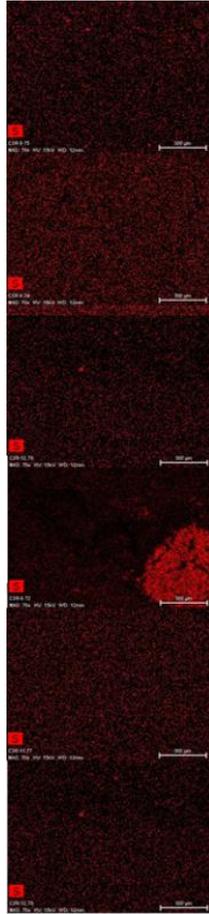
Enfin, le balayage vertical de l'épaisseur montre la présence d'un front de gypse au milieu de l'échantillon et l'absence de précipité dans le reste de la zone ().



**Figure 76 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule GP**

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

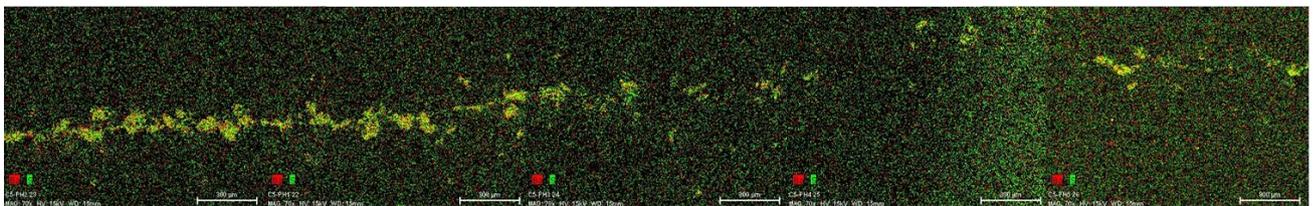
Les analyses MEB ont montré l'existence localisée de précipités de sulfate de calcium (gypse) mais elles ne montrent pas la présence d'un front massif (Figure 77).



**Figure 77 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de la cellule CD § GP**

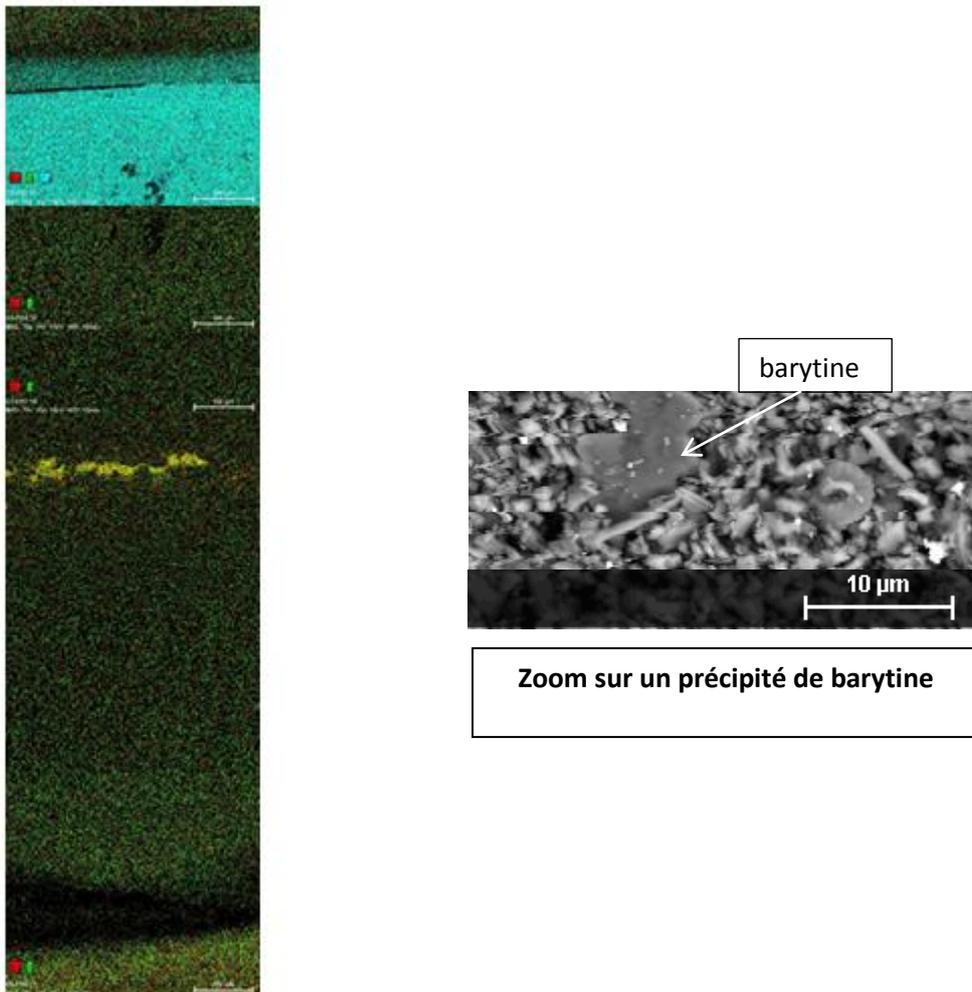
### 3.3.4.2.3 Cellule BPI (barytine en inactif)

Un profil horizontal (Figure 78) et un profil vertical (Figure 79) ont été acquis par EDS. On observe un front de précipité horizontal presque continu contenant du baryum et du soufre (barytine,  $\text{BaSO}_4$ ).



**Figure 78 : Cartographie élément de baryum sur un profil horizontal le long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule BPI**

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



**Figure 79 : Cartographie minéralogique d'un profil vertical au long de l'épaisseur de l'échantillon de craie de la cellule BPI**

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

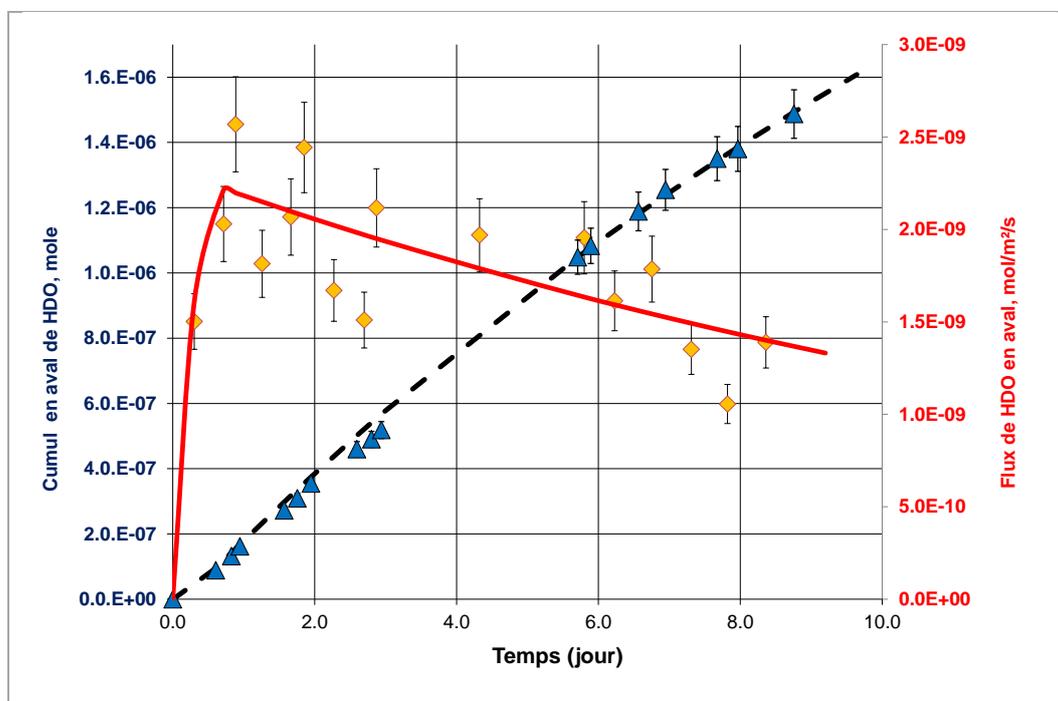
#### 3.4.1 PARAMETRES DE TRANSPORT DIFFUSIF ASSOCIES AUX MATERIAUX SAINS

Une première série d'expériences de through-diffusion, ou diffusion-à-travers, adaptées aux matériaux perméables a été réalisée au cours de cette étude pour estimer les paramètres de diffusion du deutérium au sein des deux matériaux sains : frittés de verre et grès. Les valeurs de la porosité et des coefficients effectifs sont reportées dans le Tableau 30.

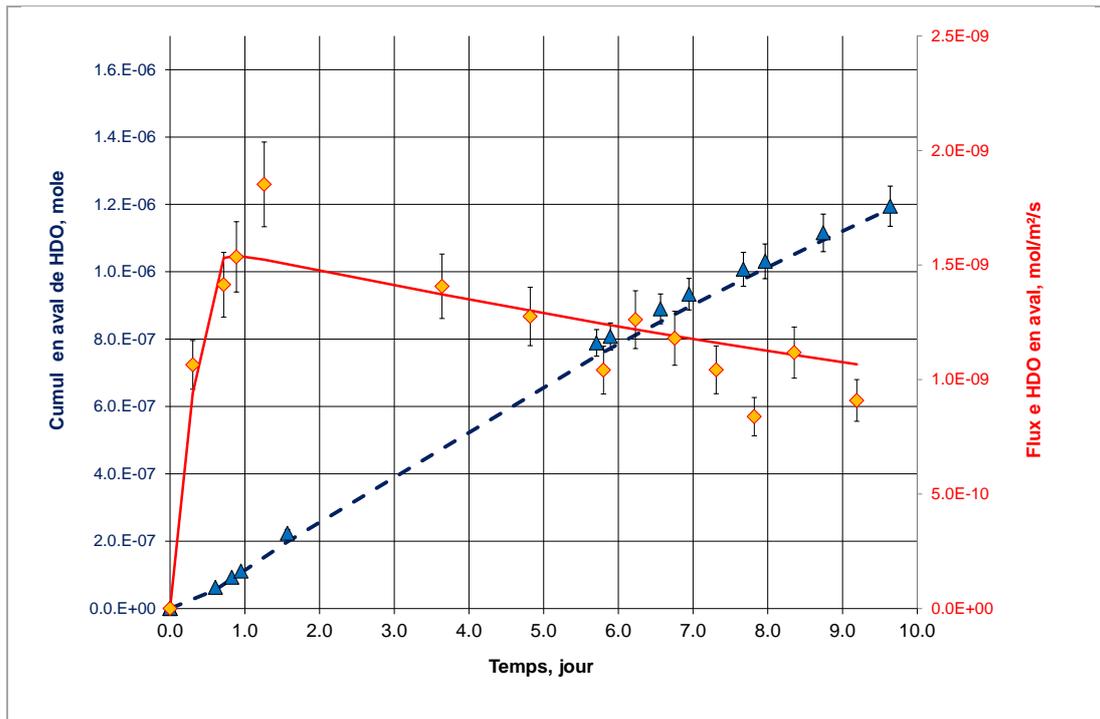
|      | Porosité | $D_e$ initial $\times 10^{-10}$ , $m^2 \cdot s^{-1}$ |
|------|----------|--|
| P3   | 0,375    | 5,2  |
| P4   | 0,423    | 4,4  |
| P5   | 0,43     | 4,2  |
| Grès | 0,15     | 0,94   |

**Tableau 30 : Paramètres de transport diffusif associés aux matériaux sains (frittés de verre et grès)**

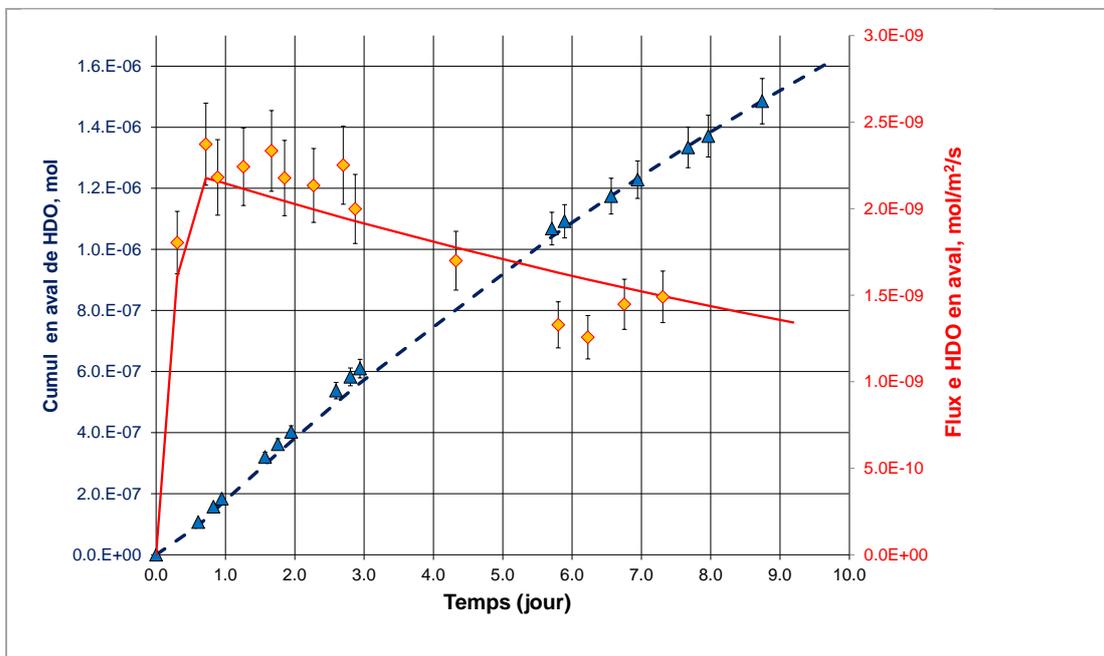
Les figures suivantes (Figure 80, Figure 81, Figure 82) présentent les cumuls avals et les flux ainsi que leurs modélisations respectives réalisées pour les échantillons des frittés de verre P3, P4, P5 (avant colmatage) pour le traceur conservatif HDO.



**Figure 80 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P3 (avant colmatage) et simulations MIED associées**

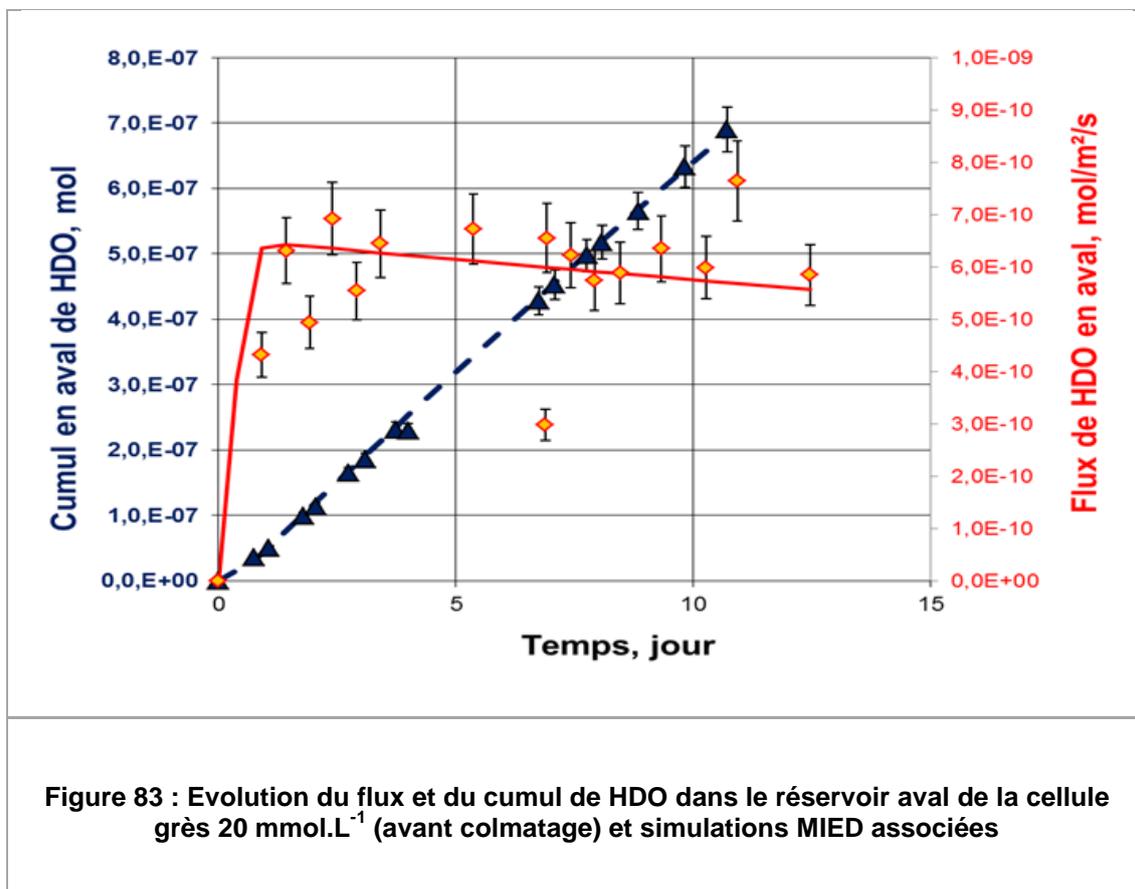


**Figure 81 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P4 (avant colmatage) et simulations MIED associées**



**Figure 82 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P5 (avant colmatage) et simulations MIED associées**

La Figure 83 présente le cumul aval et le flux ainsi que leurs modélisations réalisées pour la cellule de grès G20 (avant colmatage) pour le traceur conservatif HDO.



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

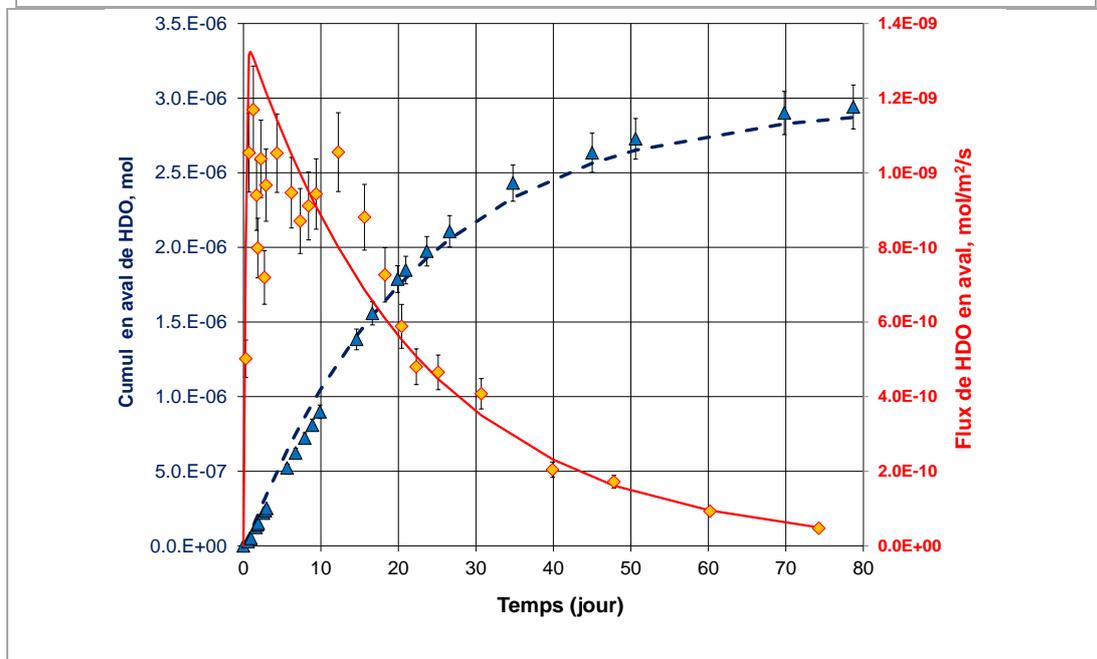
Après la phase d'out diffusion, une deuxième série d'expériences de diffusion a été lancée afin d'acquérir des valeurs de paramètre de diffusion du deutérium à travers des matériaux impactés par la précipitation de la barytine (Tableau 31).

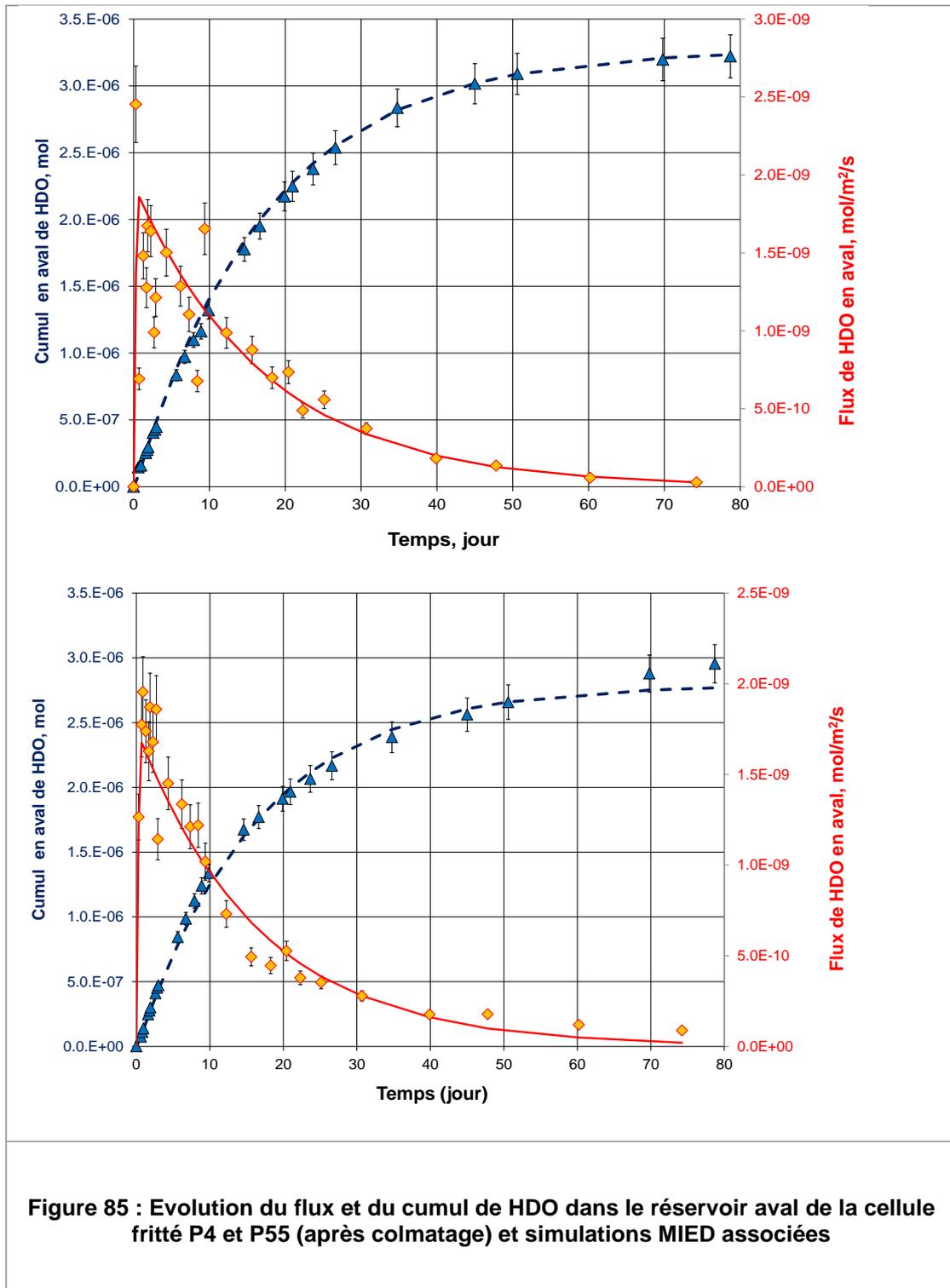
|         | Porosité impactée | $D_e \times 10^{-10}, m^2 \cdot s^{-1}$ |
|---------|-------------------|---|
| P3      | 0,375             | 5,2                                     |
| P4      | 0,423             | 4,4                                     |
| P5      | 0,43              | 4,2                                     |
| Grès 20 | 0,15              | 0,67                                    |
| Grès 50 | 0,15              | 0,94                                    |

Tableau 31 : Paramètres de transport diffusif associés aux matériaux impactés (fritté + grès)

Les figures suivantes (Figure 84, Figure 85, Figure 86) présentent les cumuls avals et les flux ainsi que leurs modélisations respectives réalisées pour les échantillons des frittés de verre P3, P4, P5 (après colmatage) pour le traceur conservatif HDO. On ne constate aucun impact de la précipitation de barytine sur la diffusion du traceur de l'eau.

**Figure 84 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule fritté P3 (après colmatage) et simulations MIED associées**





Les figures suivantes (Figure 86 et Figure 87) présentent les cumuls avals et les flux ainsi que leurs modélisations respectives réalisées pour les cellules de grès G20 et G50 (après colmatage) pour le traceur conservatif HDO.

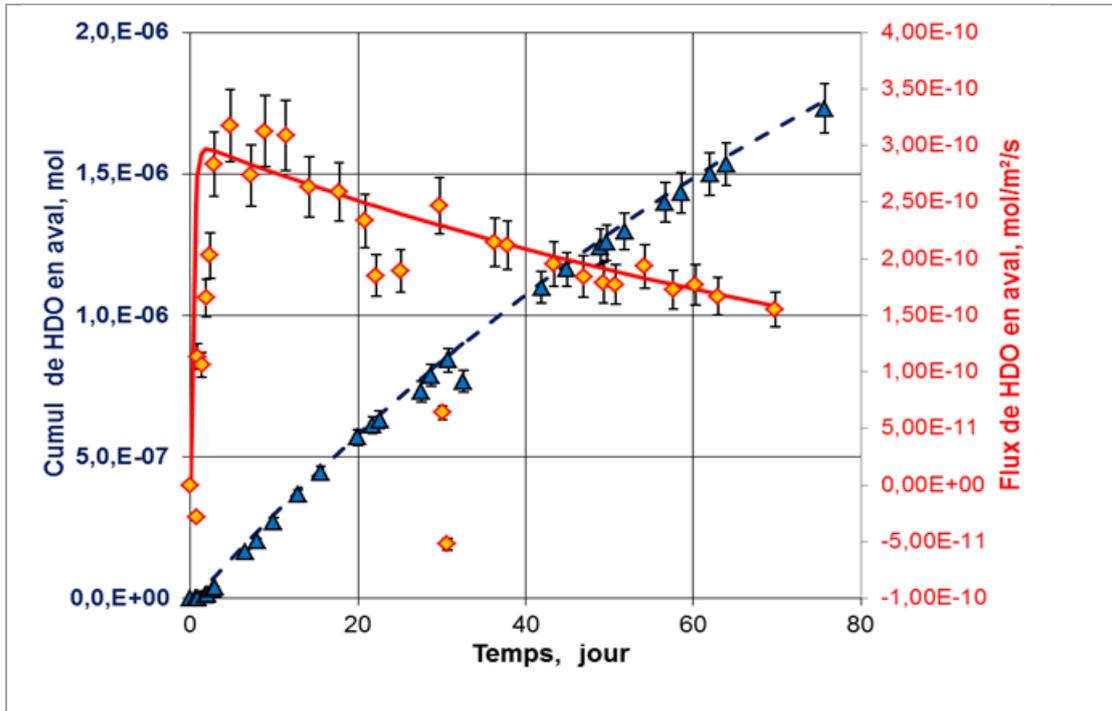


Figure 86 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 20 mmol.L<sup>-1</sup> (après colmatage) et simulations MIED associées

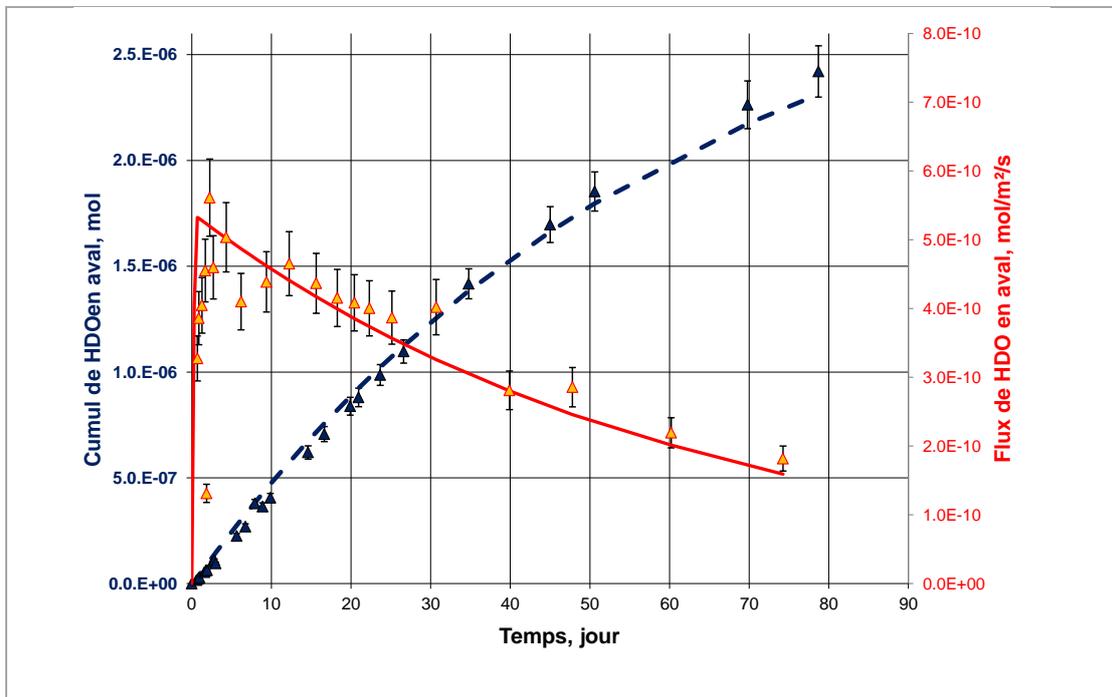
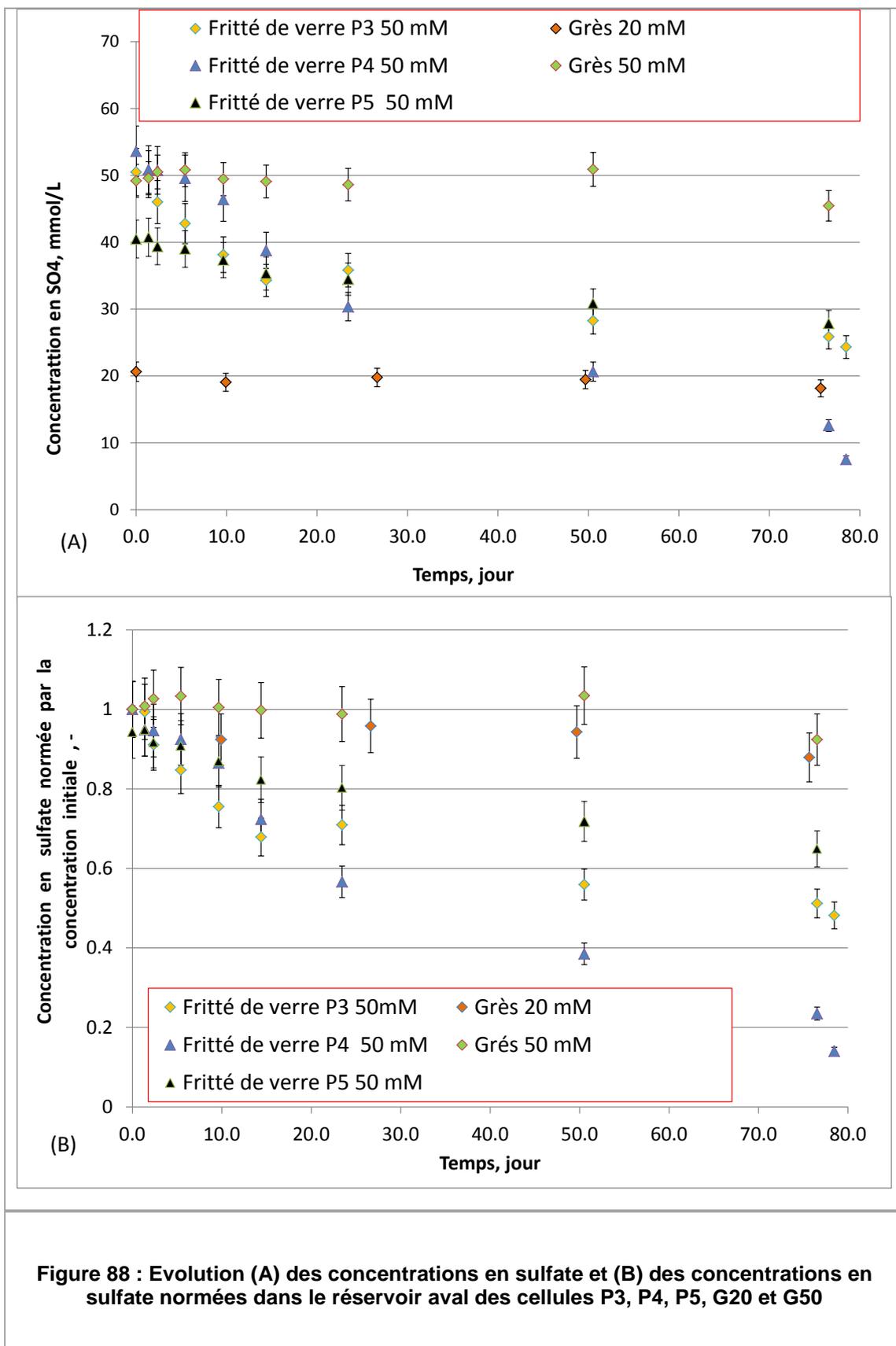


Figure 87 : Evolution du flux et du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule grès 50 mmol.L<sup>-1</sup> (après colmatage) et simulations MIED associées

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

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



La Figure 88 montre une très forte diminution de la concentration en sulfate dans le réservoir aval de la cellule P4, contrairement aux cellules P3 et P5 dont l'évolution est cohérente avec les coefficients

de diffusion de HDO. Pour la cellule P4, des fuites ont été observées au niveau du joint d'étanchéité amont, avec la formation d'un précipité, ce qui pourrait expliquer le comportement singulier des ions sulfates.

## 4 Simulations Numériques Des Résultats Expérimentaux

### 4.1 Simulations Macroscopiques

#### 4.1.1 DESCRIPTION DES CODES CRUNCH ET HYTEC

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

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

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

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

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

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

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

$$\frac{\partial}{\partial t}(\phi \rho_f M_{H_2O} C_j) + \nabla(u \rho_f M_{H_2O} C_j - D \nabla(\rho_f M_{H_2O} C_j)) = R_j^{\min}, j = 1, \dots, N_c \quad (49)$$

Avec:

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

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

$$v_m = k_m(T) \cdot S_m(a_i)^{n_i} \cdot \left(1 - \frac{Q_m}{K_m(T)}\right) \quad (50)$$

Avec:

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

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

$$k_m(T) = k_m(298) \exp\left[-\frac{E_{ap}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] \quad (51)$$

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

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

$$A_{bulk} = A_{bulk,0} * \left(\frac{w}{w_0}\right)^{2/3} \quad (52)$$

Avec :

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

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

$$D_{eff} = D_0 * \exp\left[\frac{-E_{ad}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right] \cdot \phi^m \quad (53)$$

- $\phi$  : La porosité
- m: Le facteur de cimentation
- R: La constante des gaz parfait ( $kJ.mol^{-1}.K^{-1}$ )
- $E_{ad}$  : L'énergie d'activation de la diffusion.

- $D_0$  : La diffusion moléculaire dans l'eau libre.

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

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

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

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

$$\frac{\partial pC_i^{sol}}{\partial t} = \text{div}(D^* \text{grad}C_i^{sol} - C_i^{sol}U) - \frac{\partial wC_i^p}{\partial t} \quad (54)$$

Avec :

- $w$  : La porosité.
- $C_i^{sol}$  : La concentration mobile dans le composant chimique  $C_i$ .
- $C_i^p$  : La concentration immobile incorporant le composant  $C_i$  (précipité).
- $D^*$  : Le tenseur de diffusion.
- $P$  : La porosité.
- $U$  : Le coefficient de convection ou vitesse de Darcy.

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

$$\frac{\partial pC_i^{sol}}{\partial t} = \text{div}(D^* \text{grad}C_i^{sol}) - \frac{\partial wC_i^p}{\partial t} \quad (55)$$

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

$$D_e(w) = D_e(w_0) * \left( \frac{w - w_p}{w_a - w_p} \right)^m \quad (56)$$

Avec :

- $D_e$  : Le coefficient de diffusion effectif.
- $D_e(w_0)$  : Le coefficient de diffusion effectif initial.
- $w$  : La porosité
- $w_0$  : La porosité initiale
- $w_p$  : Le seuil de percolation diffusive
- $m$  : Le coefficient d'Archie appelé également facteur de cimentation

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

$$A_{bulk} = A_s * C \quad (57)$$

Avec :

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

#### 4.1.1.3 La démarche numérique

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

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

### 4.1.2 SIMULATIONS NUMERIQUES DES EXPERIENCES « SABLE »

#### 4.1.2.1 Géométrie et conditions aux limites

Un système géométrique en 1D est considéré pour la simulation. Il consiste en un rectangle d'une longueur de 3 cm représentant un milieu poreux sableux. La hauteur est environ de 5 cm.

Les concentrations des solutions dans les réservoirs amont et aval sont imposées comme constantes sur la frontière gauche et droite du rectangle.

- **Maillage**

Dans le but d'obtenir des simulations numériques représentatives des évolutions physico-chimiques observées, le maillage imposé dans le matériau sableux doit constituer un bon compromis entre la représentativité de la simulation et le temps de calcul en respectant la loi de Neumann, c'est à dire :

$$\frac{D * \Delta t}{\Delta x^2} < 1 \quad (58)$$

Avec :

- D: Le coefficient de diffusion dans l'eau libre.
- $\Delta t$  : Le pas de temps de calcul.
- $\Delta x$  : La taille des mailles.

#### 4.1.2.2 Conditions géochimiques initiales

Le sable a été simulé par un milieu poreux homogène saturé avec une solution de chlorure de sodium (NaCl) (Tableau 32).

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

Tableau 32 : Composition chimique des trois compartiments (sable)

#### 4.1.2.3 Propriétés de transport des matériaux

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

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

##### ✓ Propriétés de transport

Le sable est supposé être chimiquement inerte. Le sable a été assimilé dans les premières simulations comme un milieu poreux homogène ayant le même coefficient de diffusion initial et une porosité efficace. Dans les deuxièmes simulations, les solutés avaient des coefficients de diffusion différents (Tableau 33).

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

Tableau 33 : Paramètres de transport diffusif associé au matériau sain (sable)

#### 4.1.2.4 Lois cinétiques

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

#### 4.1.2.5 Résultats

Les résultats des simulations de Crunch et Hytec en tenant compte de la variation de porosité sont comparés (Figure 89). Les simulations portant sur le transport réactif montrent que les prédictions par Hytec et Crunch de la diffusion d'une espèce inerte ne sont pas en très bon accord. La précipitation globale d'oxalate de calcium obtenue par la simulation de Hytec est plus rapide (précipitation totale après 5 jours) que celle dans le cas réalisé par Crunch (précipitation totale après 8 jours).

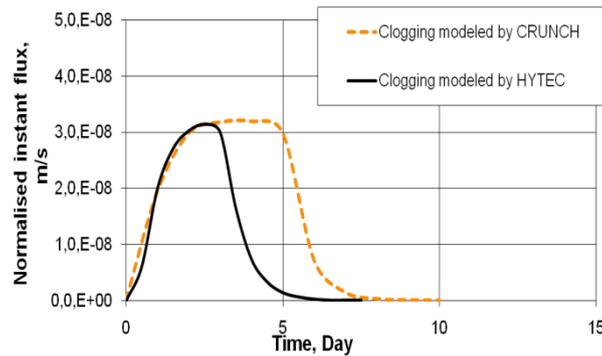


Figure 89 : Comparaison entre Hytec/Crunch

Les différences observées pourraient être attribuées à une différence des lois numériques introduites dans les deux codes. Certains paramètres clés tels que la cinétique, la surface, l'espace et le temps de discrétisation ont été étudiés. En fait, de fortes incertitudes découlent de l'estimation du facteur de cimentation qui impose des limites sur notre confiance dans les résultats de simulation. Par conséquent, des analyses de sensibilité ont été effectuées en utilisant un facteur de cimentation compris entre 1 et 2,2 et une porosité minimale variant de  $10^{-12}$  à 0,001 (Figure 90). D'après ces valeurs, les modèles montrent que la diminution des facteurs de cimentation provoque l'augmentation de la valeur du flux et un colmatage de la porosité plus rapide.

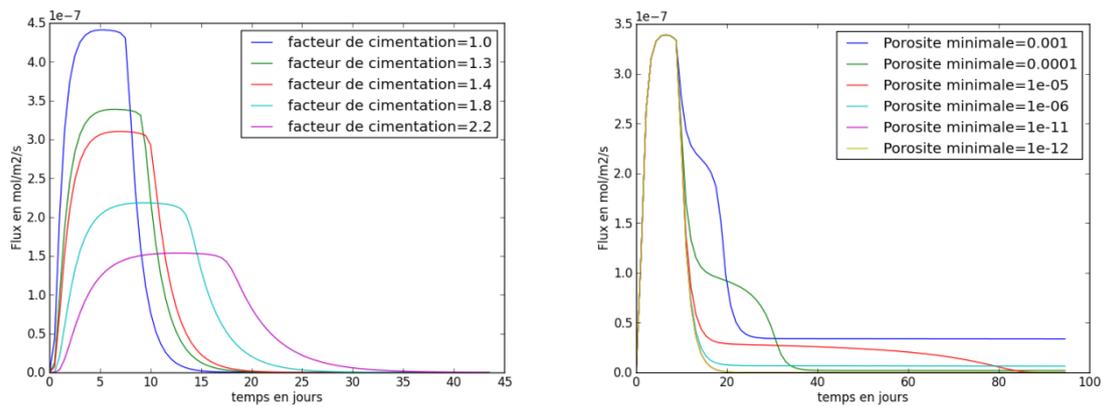
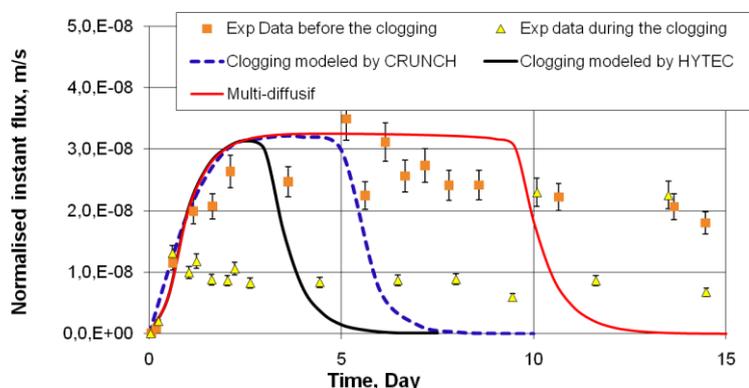


Figure 90 : Sensibilité au facteur de la formation (gauche) et de la porosité minimum (droite)

Les résultats expérimentaux montrent clairement une diminution du flux de deutérium dans le réservoir aval des cellules après le colmatage de la porosité. La Figure 91 montre une comparaison entre les expériences et les prédictions des modèles.



**Figure 91 : Comparaison entre les simulations et les résultats expérimentaux**

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

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

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

##### 4.1.3.1 Géométrie et conditions aux limites

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

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

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

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

#### 4.1.3.2 Lois cinétiques

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

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

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

#### 4.1.3.3 Les résultats des simulations

Une comparaison du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule P3, entre les données expérimentales et celles simulées, est donnée dans la Figure 92. Tandis que les données expérimentales indiquent un transport diffusif de HDO non impacté, la simulation prévoit un colmatage total au bout d'environ 20 jours avec un arrêt de la diffusion du traceur, comme le montre l'évolution du profil simulé de la porosité (Figure 93).

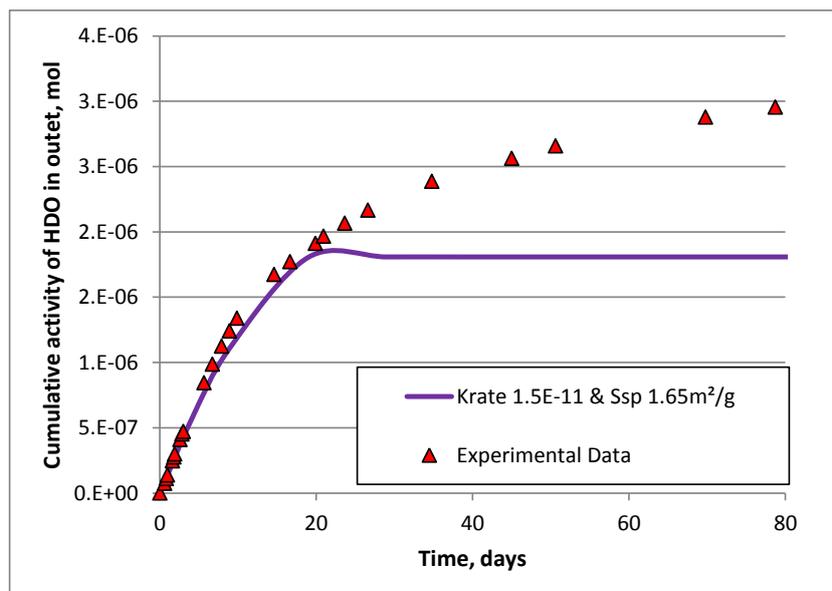


Figure 92 : Comparaison du cumul de HDO dans le réservoir aval de la cellule P3, expérimental et simulé

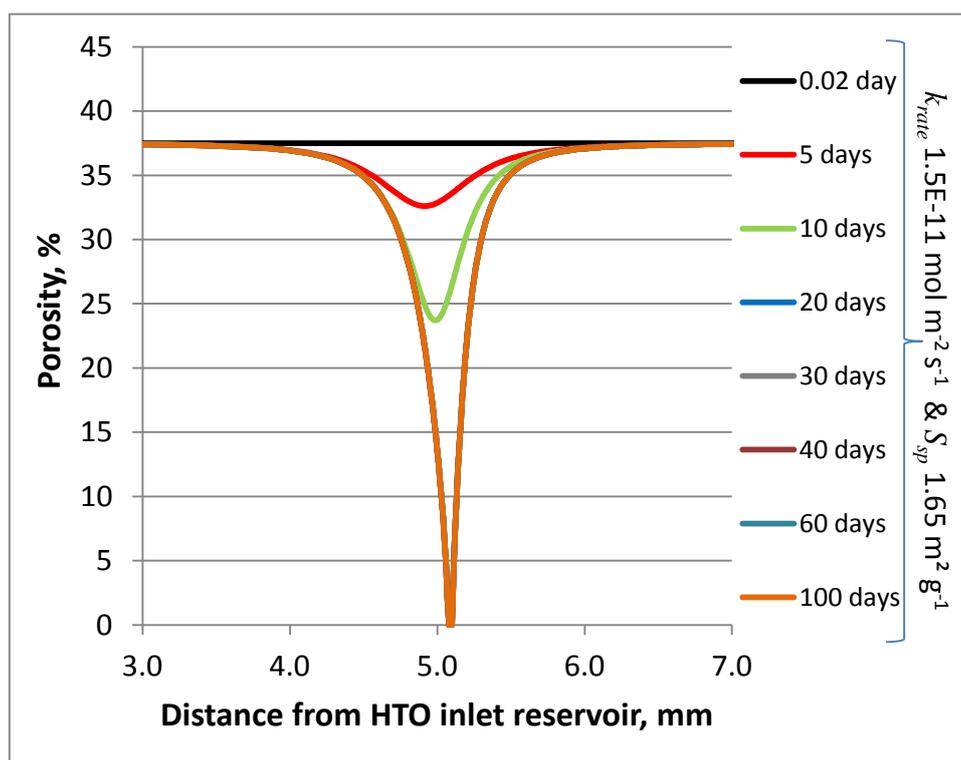
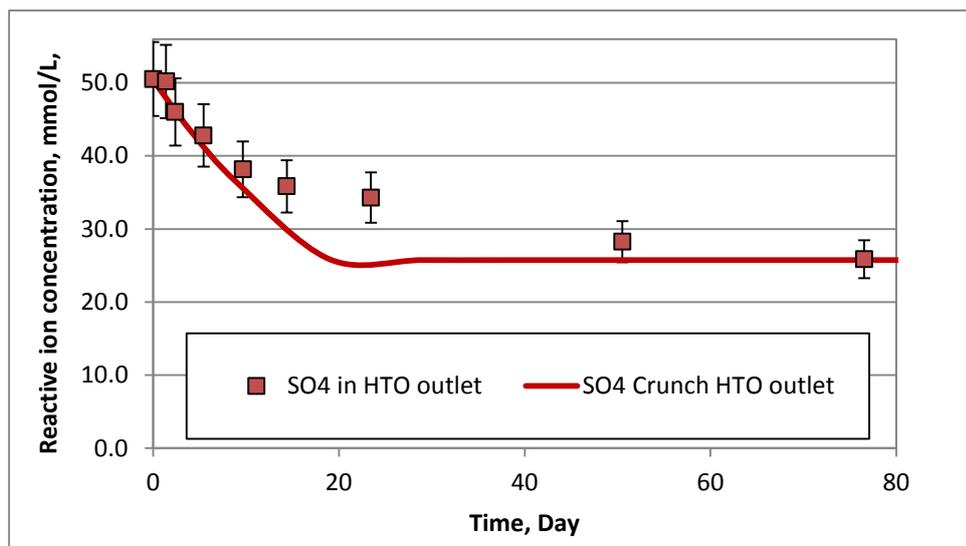


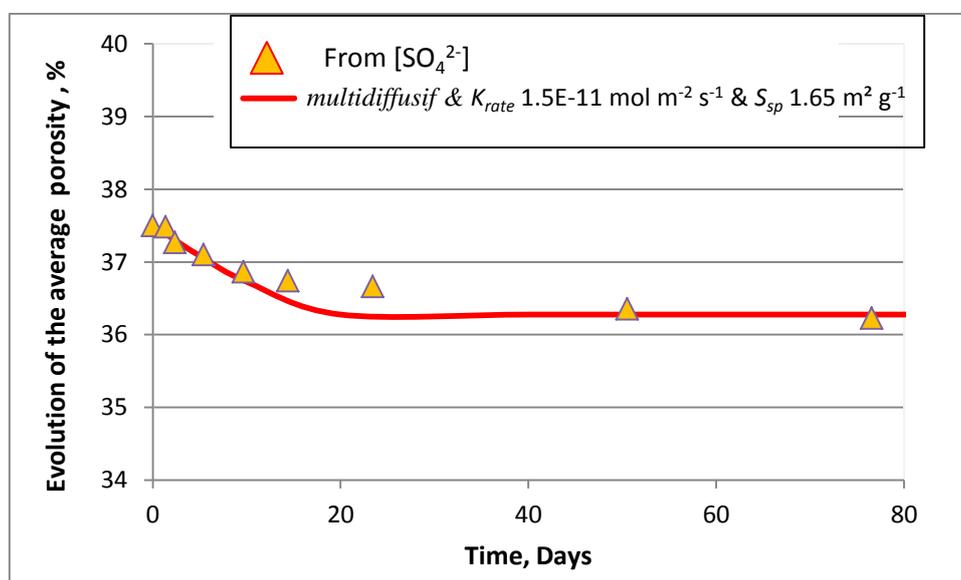
Figure 93 : Evolution du profil simulé de la porosité en fonction du temps

Il apparaît *a contrario* que (i) l'évolution des concentrations en sulfate dans le réservoir aval (Figure 94) et (ii) l'évolution de la porosité moyenné calculée par bilan de masse sur les concentrations mesurées en sulfate (Figure 95) sont relativement bien reproduites par le code.



**Figure 94 : Comparaison de l'évolution de la concentration en sulfate dans le réservoir aval de la cellule P3, expérimentale et simulée**

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



**Figure 95 : Comparaison de l'évolution de la porosité moyenne dans le réservoir aval de la cellule P3, calculée à partir du bilan de masse sur les concentrations mesurées en sulfate et simulée**

La simulation numérique réalisée sur la cellule de grés G20 ne constitue qu'une première approche. Celle-ci montre un effet du colmatage de la porosité, lié à la précipitation de barytine, sur la diffusion du traceur HDO au bout de 100 jours environ (Figure 96), en lien avec une réduction totale de la porosité comme montré dans la Figure 97. Il est à noter également dans la Figure 96 que le cumul expérimental est dès le départ plus faible que celui simulé, rappelant le problème expérimental rencontré lors du prélèvement dans le réservoir amont effectué dans les premiers jours de l'expérience.

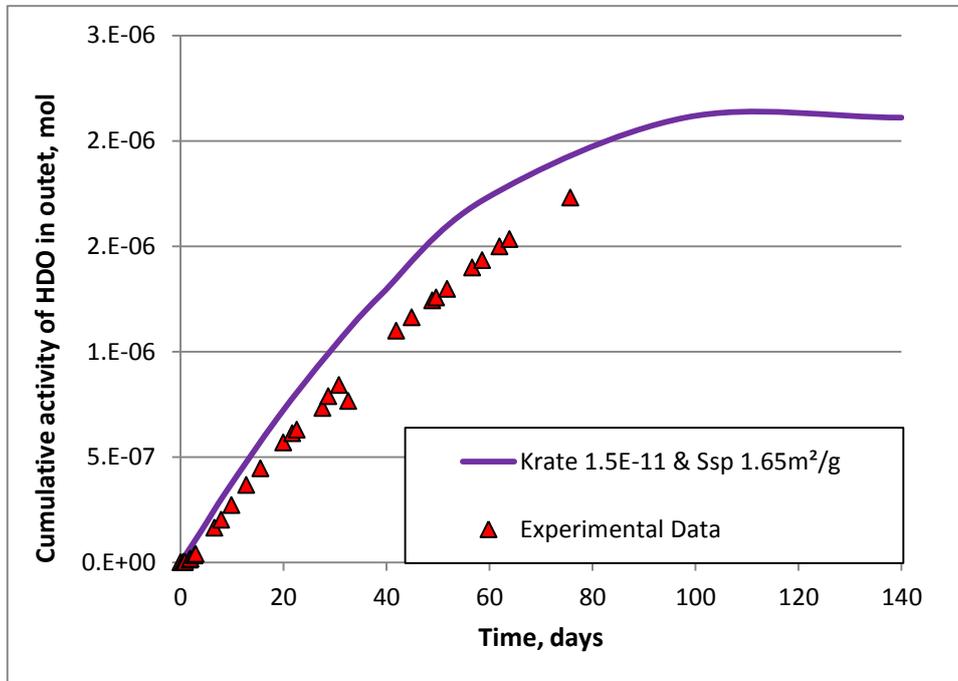


Figure 96 : Evolution de la concentration en HDO dans le réservoir aval de la cellule G20

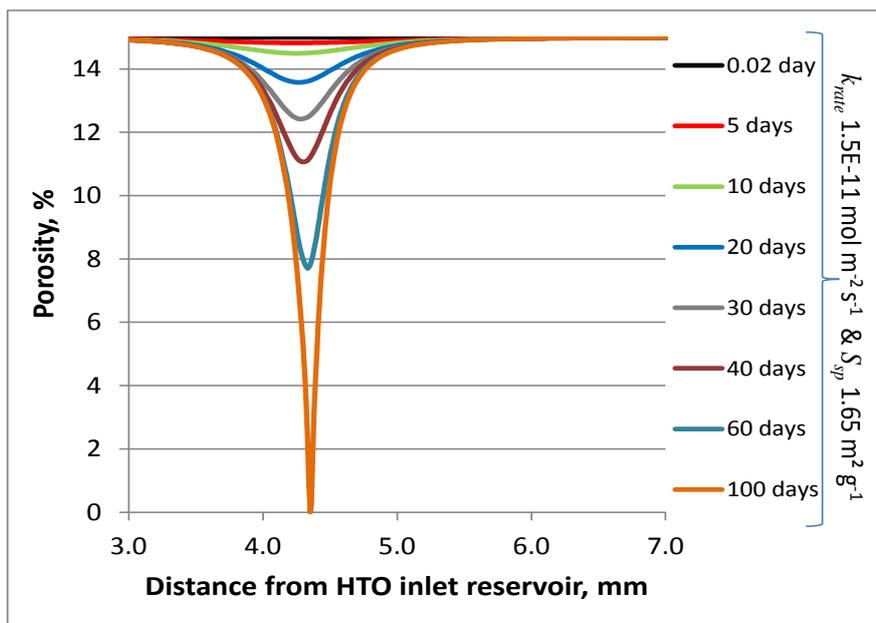


Figure 97 : Profil de la porosité de la cellule G20

L'évolution de la concentration en sulfate au cours du temps dans le réservoir aval a été simulée grâce au code Crunch. La Figure 98 permet de comparer l'évolution de la concentration de sulfate mesurée dans l'expérimentation, à celle simulée dans le réservoir aval. On remarque que les concentrations expérimentales diminuent plus lentement que celles obtenues numériquement.

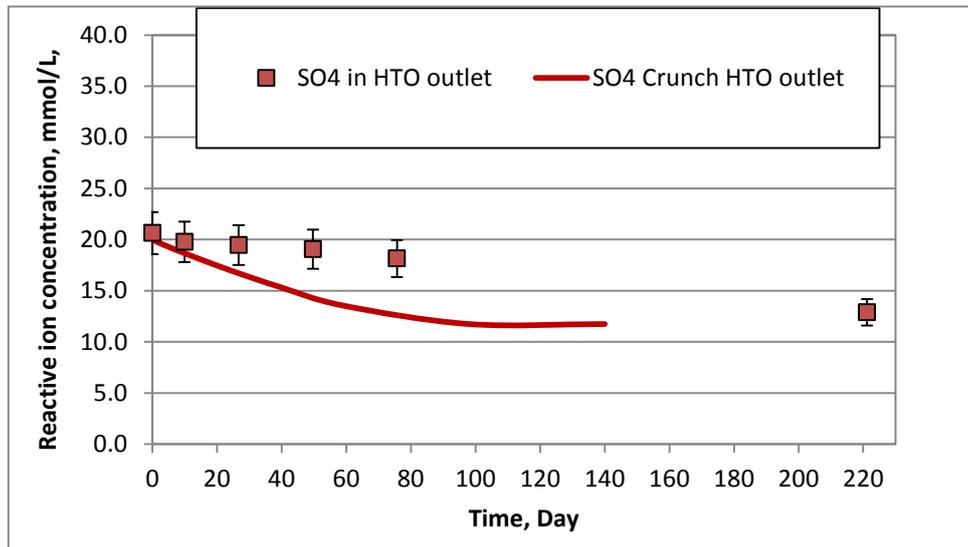


Figure 98 : Evolution de la concentration en sulfate dans le réservoir aval de la cellule G20

La Figure 99 représente la comparaison entre la porosité moyenne de l'échantillon obtenue expérimentalement, calculée à partir de la baisse de la concentration en sulfate, et celle obtenue numériquement. Elle montre que la porosité moyenne calculée par Crunch diminue plus rapidement, passant d'une valeur initiale de 15 % à 14,55 %. Pour les données expérimentales, la diminution de la porosité est plus lente mais la valeur finale de porosité obtenue est similaire à celle simulée par le code. On constate donc l'incapacité du modèle Crunch à reproduire en détail l'évolution des processus observés expérimentalement avec à la fois une précipitation trop rapide et un effet sur la diffusion trop lent.

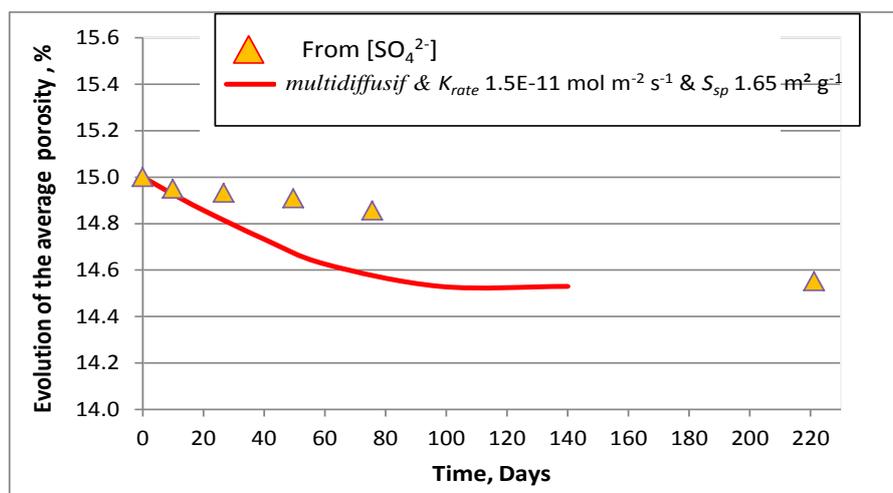


Figure 99 : Evolution de la porosité moyenne de l'échantillon de grès de la cellule G20

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

##### 4.1.4.1 Géométrie et conditions aux limites

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

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

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

| Paramètres                                | Matériaux                           |
|---|-------------------------------------|
| Porosité initiale                         | 0.45                                |
| Coefficient de diffusion effectif initial | $3,8.10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ |
| Porosité minimale                         | 0                                   |
| Le facteur de cimentation                 | 2,1                                 |

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

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

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

##### 4.1.4.2 Lois cinétiques

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

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

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

#### 4.1.4.3 Les résultats des simulations

##### 4.1.4.3.1 « Conditions limites fixes »

La Figure 100 représente l'effet de la discrétisation spatiale sur le profil de la porosité dans la cellule où il y avait la précipitation de la barytine. Un maillage allant de 10  $\mu\text{m}$  à 500  $\mu\text{m}$  a été réalisé. Les résultats montrent que le colmatage devient plus localisé quand on diminue la taille de la maille. Le modèle converge à partir d'une taille de maille de 50  $\mu\text{m}$  puisque l'épaisseur du précipité reste constante à partir de cette taille.

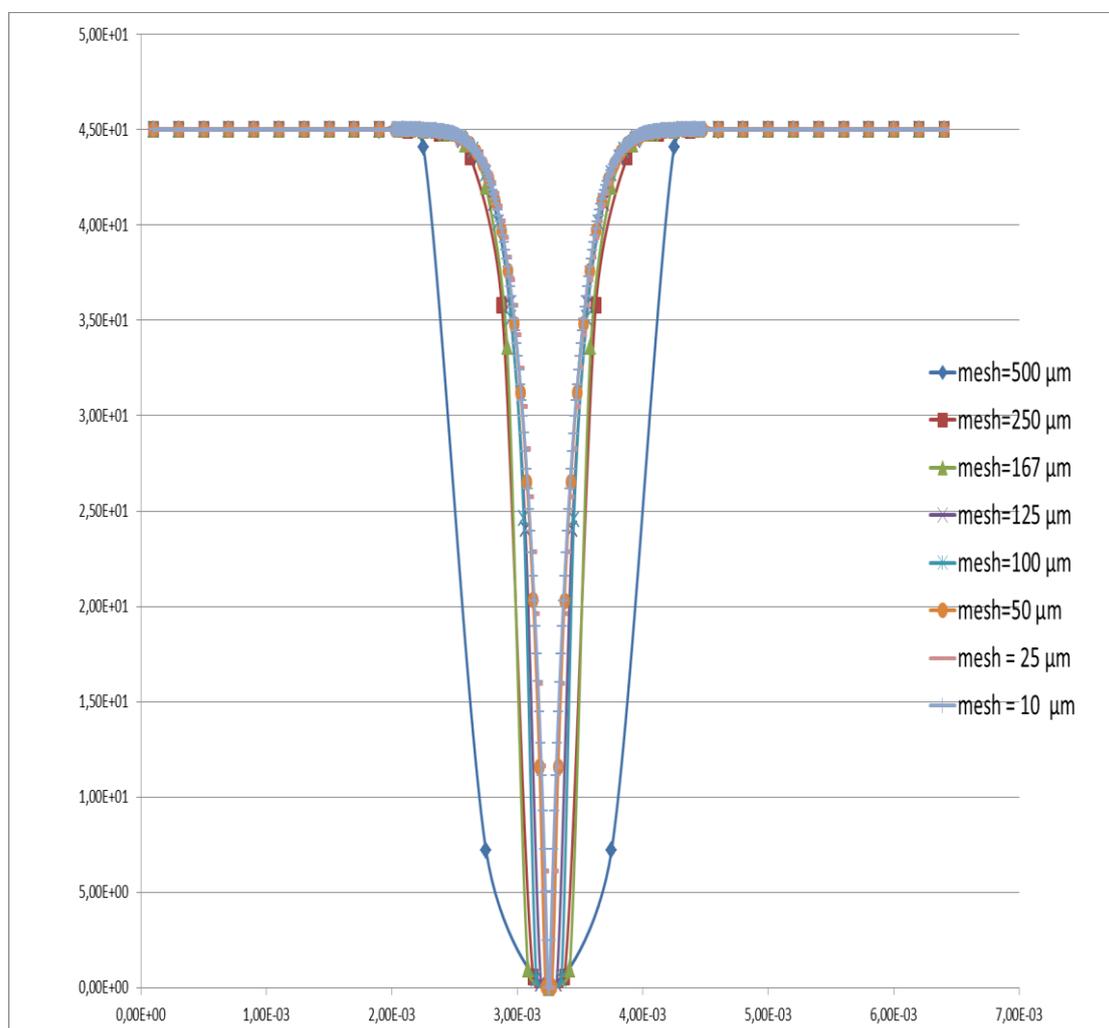


Figure 100 : Effet du maillage sur le profil de la porosité

Afin de tester l'influence de la cinétique sur le profil de la porosité, on a lancé des simulations avec différentes valeurs de la surface réactive. La zone impactée par le colmatage est plus large quand on diminue la surface réactive ( Figure 101).

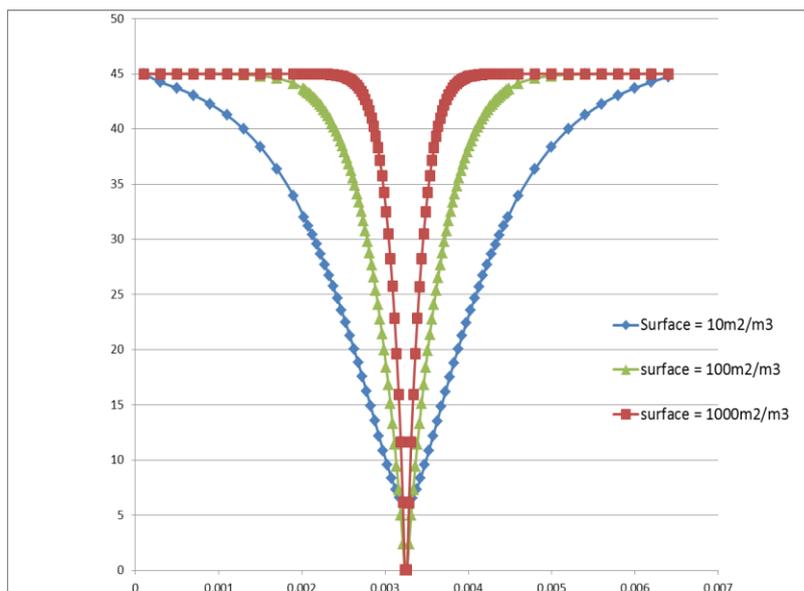


Figure 101 : Effet de la surface réactive sur le profil de la porosité

#### 4.1.4.3.2 « Flux nul »

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

Pour la première expérience de diffusion de la cellule GP, la courbe obtenue par simulation Crunch pour un transport diffusif sans colmatage est en bon accord avec la courbe calculée à partir de l'approche semi-analytique MIED obtenue pour les traceurs de l'eau (avec une valeur de coefficient de diffusion effectif  $D_e$  de  $3,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) ( Figure 102).

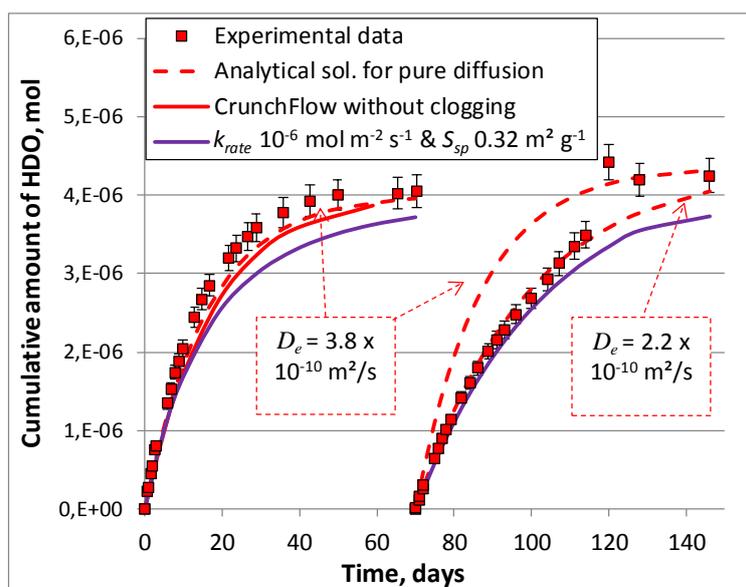
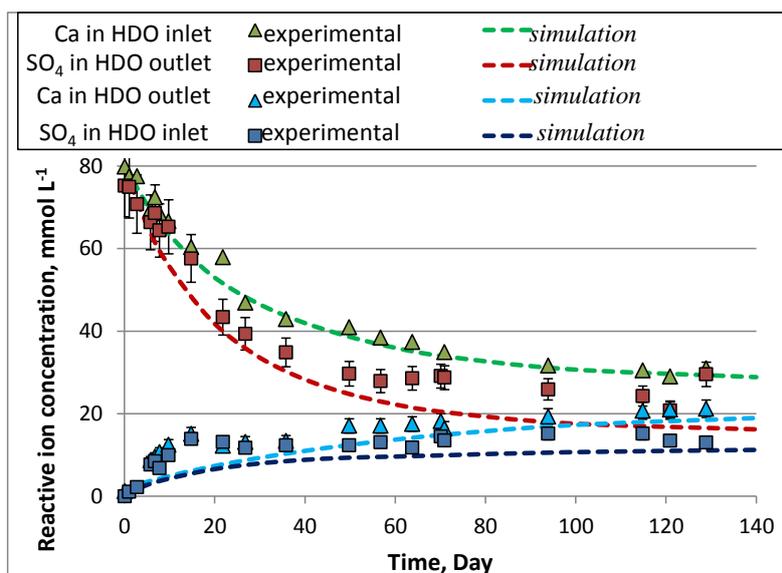


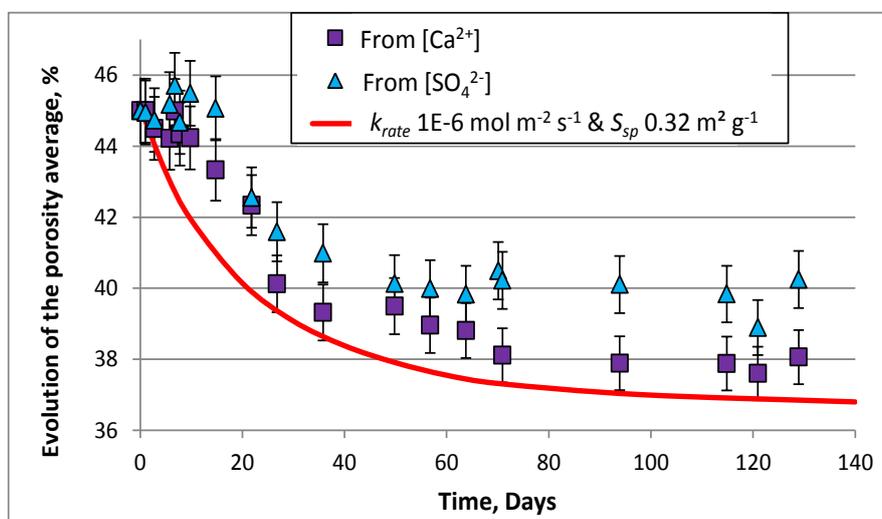
Figure 102 : Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule GP et modélisations associées

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



**Figure 103 : Evolution des concentrations en réactifs dans les réservoirs amont et aval de la cellule GP**

La Figure 103 montre que les simulations Crunch réalisées en considérant une approche « multi-diffusif » (i.e., chaque traceur est modélisé en fonction de son propre coefficient de diffusion dans l'eau libre  $D_0$ ) reproduisent de manière satisfaisante l'évolution des concentrations en réactif ( $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ ) obtenues expérimentalement dans les réservoirs amont et aval de la cellule GP.



**Figure 104 : Evolution de la porosité (cellule GP)**

Cependant, la Figure 104 montre que la simulation Crunch surestime la quantité de gypse ayant réellement précipité. En effet, on remarque que la porosité finale simulée chute à environ 37%, alors que la porosité finale obtenue à partir des données expérimentales relatives au bilan de masse réalisés pour les sulfates (espèce réactive limitante) est proche des 40%.

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

En effet, la figure 105 indique que le front de précipitation simulé a une épaisseur d'environ 3 mm alors que les observations réalisées au MEB (Figure 76) montrent que l'épaisseur du précipité de gypse est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

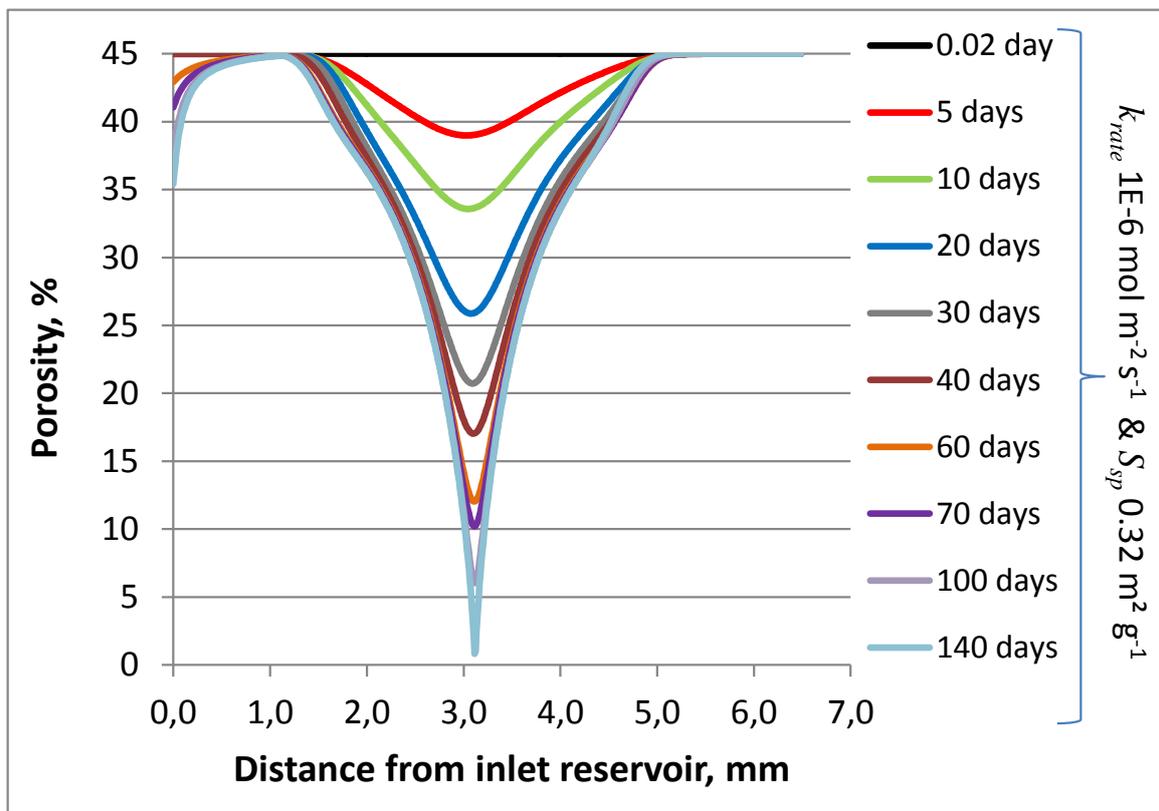
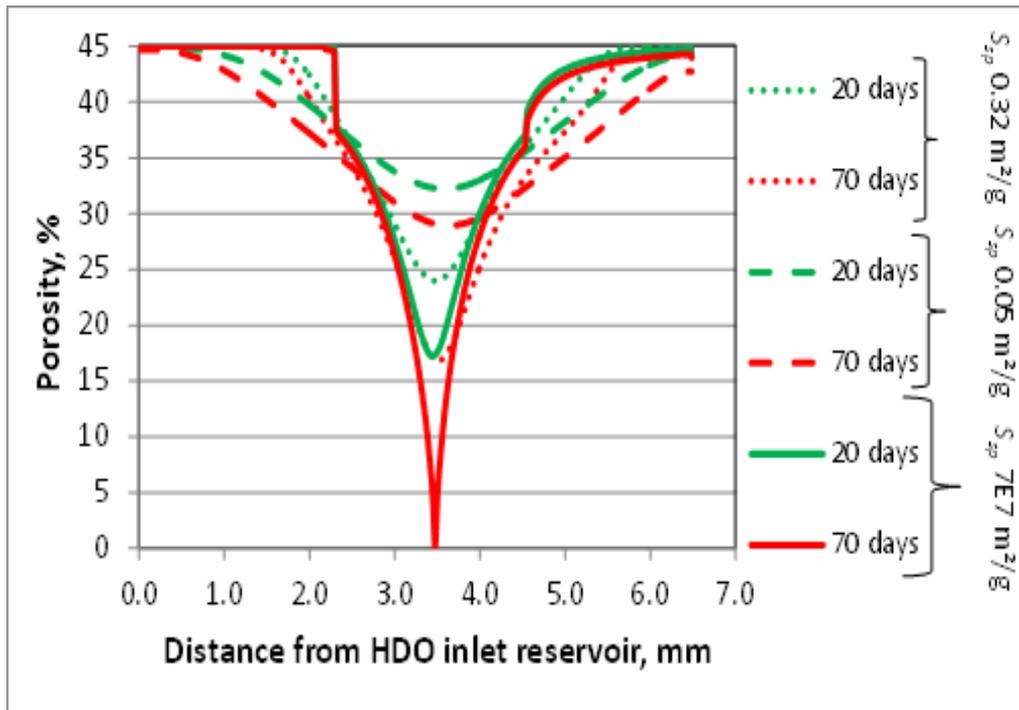


Figure 105 : Profil de la porosité (cellule GP)

Afin de tester la sensibilité du code Crunch vis-à-vis du paramètre surface spécifique et d'observer les résultats obtenus pour l'épaisseur des fronts de précipitation, des simulations ont été réalisées avec différentes valeurs de surface spécifique (Figure 106).



**Figure 106 : test de sensibilité du modèle Crunch vis-à-vis du paramètre surface spécifique : résultats associés à l'épaisseur du front de précipitation modélisé (cellule GP)**

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

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

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

Pour la cellule BPA, les paramètres utilisés pour simuler la réaction de précipitation ont été la constante de précipitation de la barytine ( $1,5 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) et la surface spécifique la barytine mesurée au BET ( $1,65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). On remarque que la simulation Crunch réalisée avec ces paramètres est en bon accord avec les résultats obtenus expérimentalement (Figure 107). On remarque également que les valeurs d'activité cumulée relatives à la simulation Crunch et aux résultats expérimentaux sont inférieures à celles calculées à partir de la solution semi-analytique MIED avec le  $D_e$  du matériau non impacté ( $D_e = 3,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). Le transport diffusif de l'HTO est donc bien impacté par le colmatage de la porosité (lié à la précipitation de barytine), et ce, dès le 20<sup>ème</sup> jour.

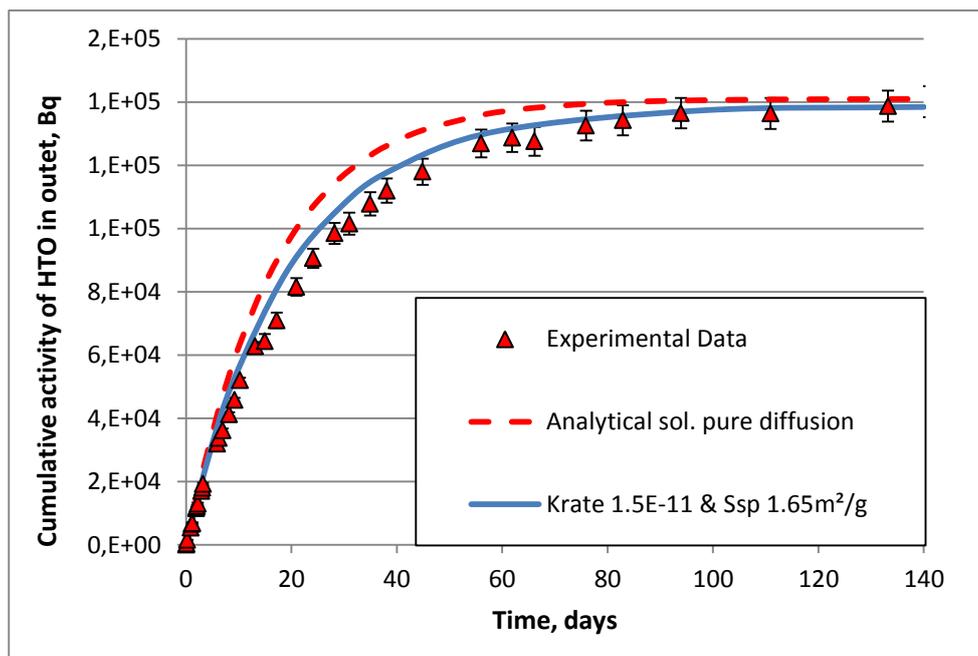


Figure 107 : Evolution de la concentration en HTO (activité cumulée) dans le réservoir aval de la cellule BPA et modélisations associées

Comme pour la cellule GP, on remarque que les simulations Crunch réalisées en considérant une approche « multi-diffusif » (i.e., chaque traceur est modélisé en fonction de son propre coefficient de diffusion dans l'eau libre  $D_0$ ) reproduit de manière satisfaisante l'évolution des concentrations en réactif ( $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$ ) obtenues expérimentalement dans les réservoirs amont et aval de la cellule BPA (Figure 108).

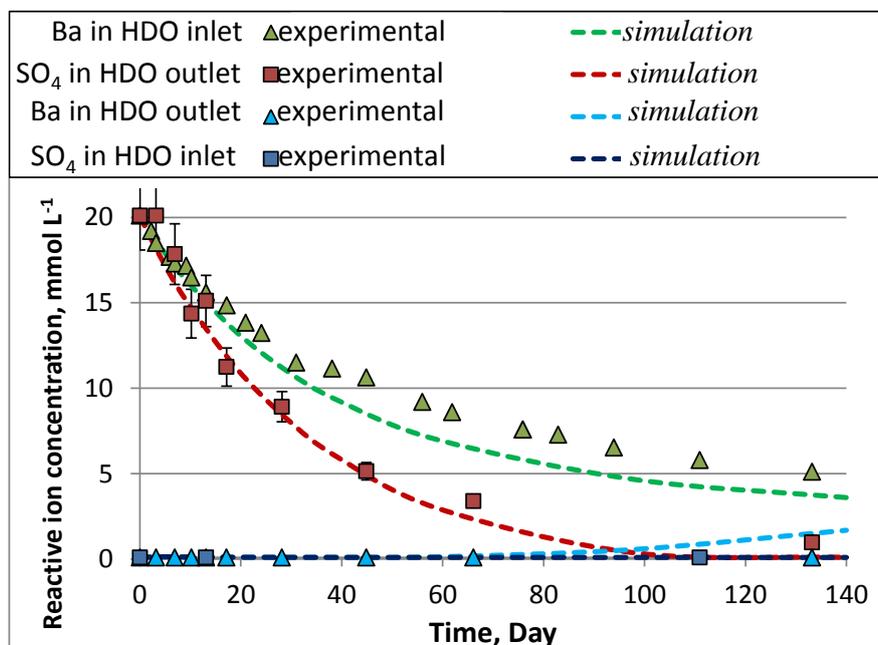


Figure 108: Evolution des concentrations en réactifs dans les réservoirs amont et aval de la cellule BPA

Contrairement à la cellule GP, on remarque sur la Figure 109 que la porosité finale simulée par le code Crunch est très proche de celle calculée à partir des données expérimentales relatives au bilan de masse réalisés pour le baryum et les sulfates (porosité finale d'environ 42,5%).

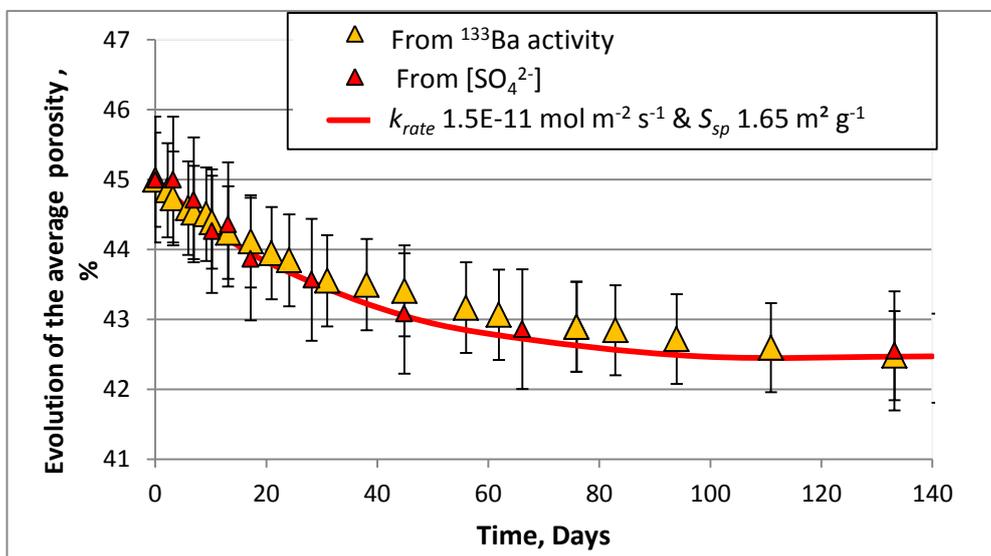


Figure 109 : Evolution de la porosité (cellule barytine)

La figure 110 nous permet de constater que l'épaisseur du front de précipitation obtenue par simulation est plus importante que celle observée expérimentalement.

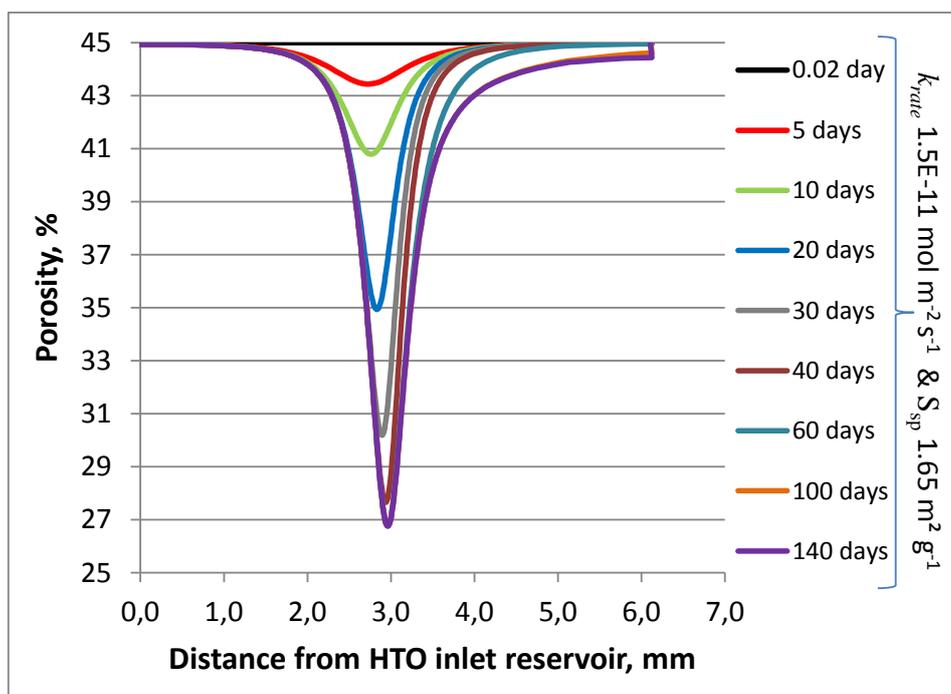
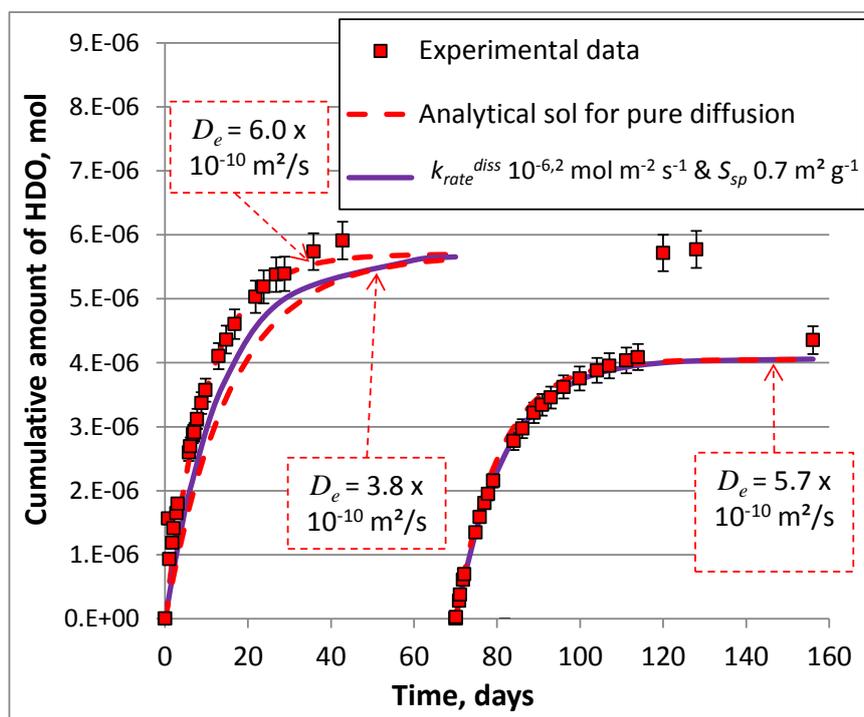


Figure 110 : Profil simulé de la porosité (cellule BPA)

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

La Figure 111 présente les résultats de simulation pour la cellule CD ayant trait au cumul de HDO lors des deux expériences successives de diffusion traversante. On observe une augmentation du cumul simulé lors de la première expérience qui n'est pas suffisante pour reproduire les points expérimentaux. En revanche, la 2ème expérience est parfaitement reproduite.



**Figure 111 : Evolution de la concentration en HDO (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule CD et modélisations associées**

Il apparaît que l'attaque acide simulée s'est essentiellement passée dans les 5 premiers jours avec une dissolution de plus de 1,5 mm d'épaisseur de l'échantillon ( Figure 112). En revanche, le reste de l'échantillon n'a pas vu sa porosité augmenter. Or, rappelons que l'épaisseur dissoute sur le vrai échantillon n'a pas été plus grande que 500  $\mu\text{m}$ , ce qui suggère dans la réalité, que non seulement une partie de l'échantillon a disparue mais que le réseau poreux restant a dû être lui-même attaqué, conduisant à une diminution de la tortuosité et/ou une augmentation de la porosité. Ceci peut ainsi expliquer la très rapide augmentation du cumul HDO lors de la première expérience de diffusion, comme l'avait montré Berthe (2012) sur les argilites de Tournemire, suite à une attaque acide.

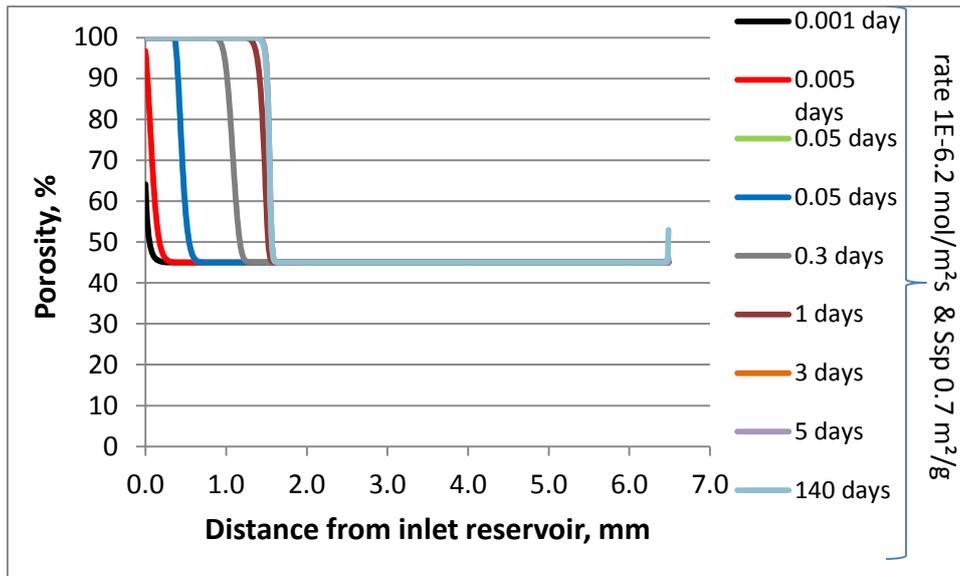


Figure 112 : Profil simulé de porosité en fonction du temps pour la cellule CD

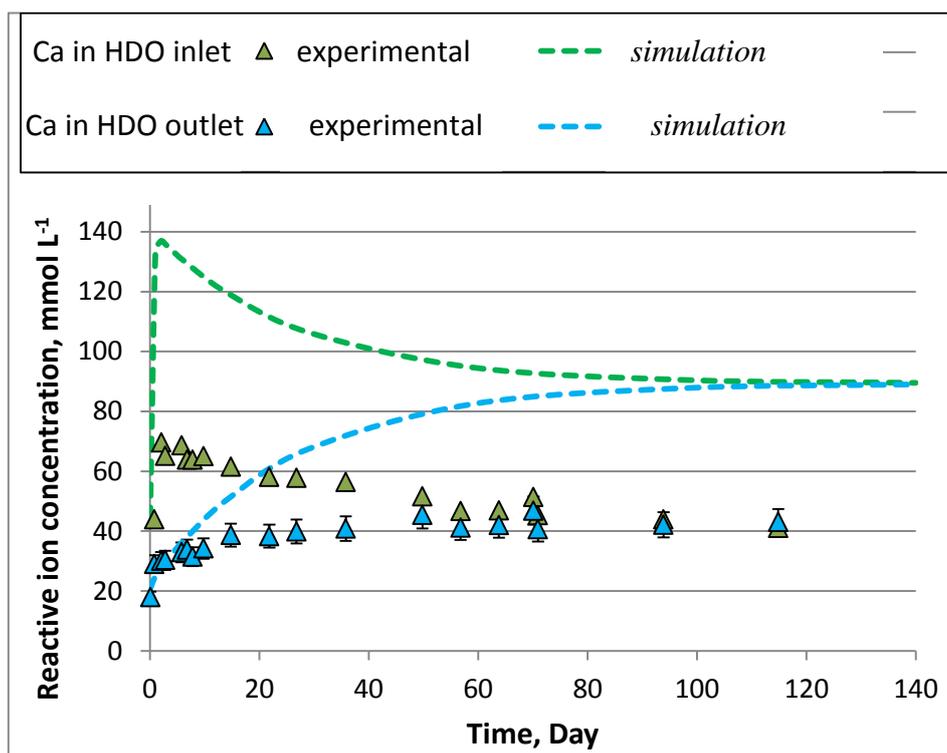


Figure 113 : Evolution des concentrations en calcium dans les réservoirs de la cellule CD et modélisations associées

Les concentrations en calcium sont largement sur-estimées par le code, avec un pic à presque 140  $\text{mmol L}^{-1}$ , mais cette mise en solution de calcium est cohérente avec la très importante épaisseur dissoute (1,5 mm contre 0,5 mm) (Figure 113). Quant aux valeurs de pH, la brusque augmentation mesurée dans le réservoir amont est très bien reproduite, mais la valeur du plateau simulée est plus

basse que celle mesuré de 1 à 1,5 unité pH ( Figure 114). La vitesse de dissolution de la calcite en milieu acide utilisée dans le code semble donc être trop rapide (constante cinétique ou surface spécifique trop élevée).

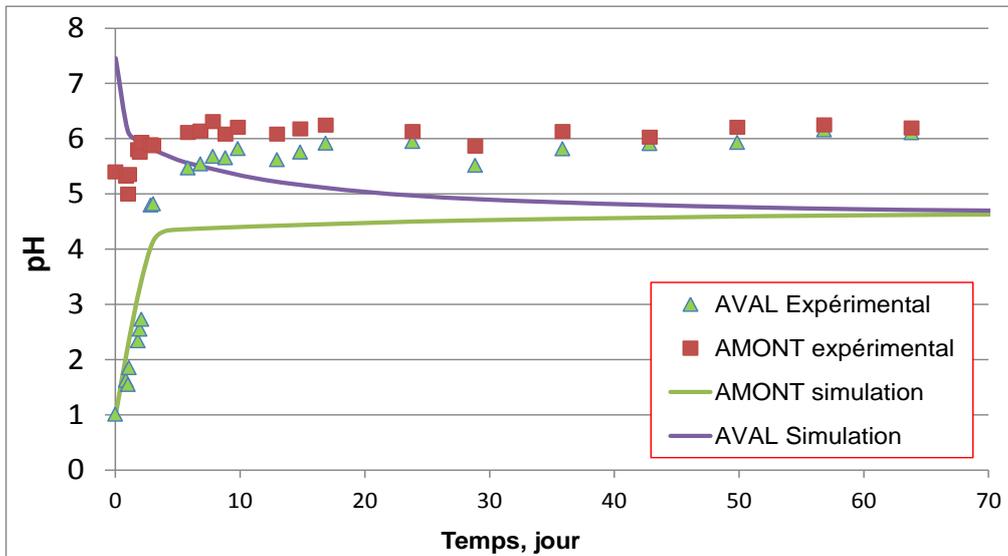


Figure 114 : Evolution des valeurs de pH dans les réservoirs de la cellule CD et modélisations associées

Enfin, la simulation de l'expérience la plus complexe, couplant dissolution de calcite et précipitation de gypse montre une tendance bien différente de celle observée expérimentalement. En effet, un colmatage de la porosité conduisant à un arrêt de la diffusion de H<sub>2</sub>O est observé après moins de 20 jours d'expérience (Figure 115).

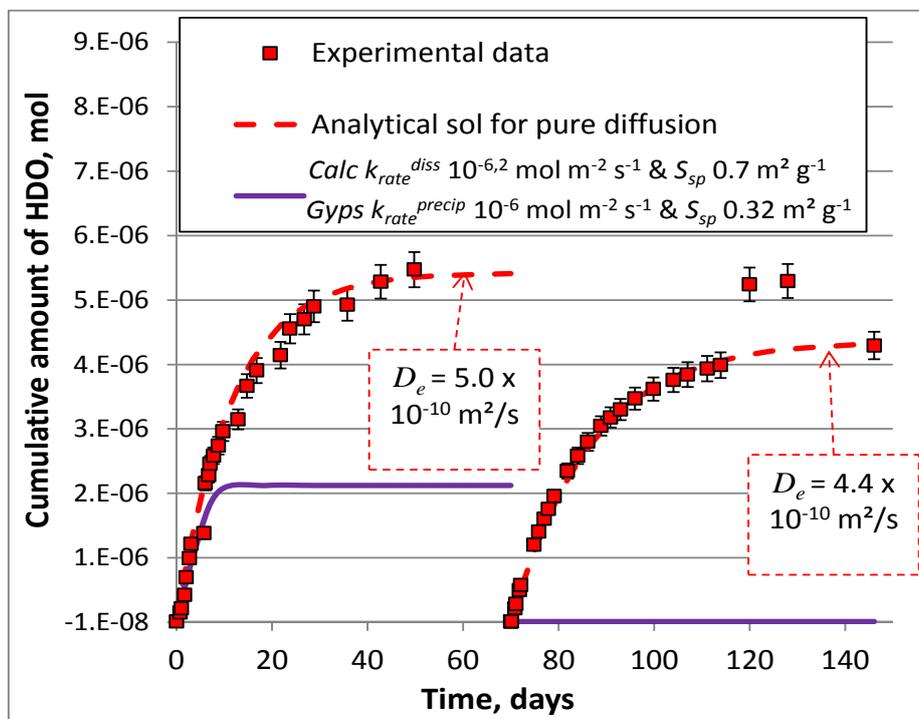


Figure 115 : Evolution de la concentration en H<sub>2</sub>O (concentration cumulée) dans le réservoir aval de la cellule CD&GP et modélisations associées

On observe ainsi une dissolution partielle de l'échantillon côté amont de la même importance que pour la cellule CD, mais associée à la mise en place d'une réduction de la porosité jusqu'au colmatage total entre 5 et 10 jours (Figure 116).

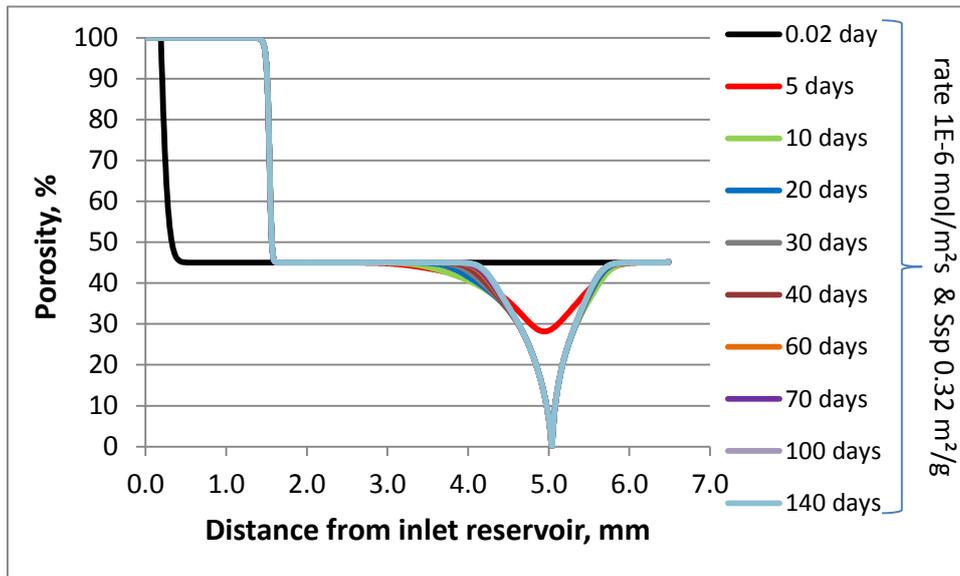


Figure 116 : Profil simulé de porosité en fonction du temps pour la cellule CD&GP

Un tel phénomène de colmatage rapide est à mettre en lien avec l'ampleur de la dissolution, qui a mise en solution une très grande quantité de calcium, calcium susceptible de réagir ensuite avec le sulfate pour former le gypse (Figure 117). Ceci explique également la localisation du front de précipité, située très près du réservoir enrichi en sulfate (Figure 116).

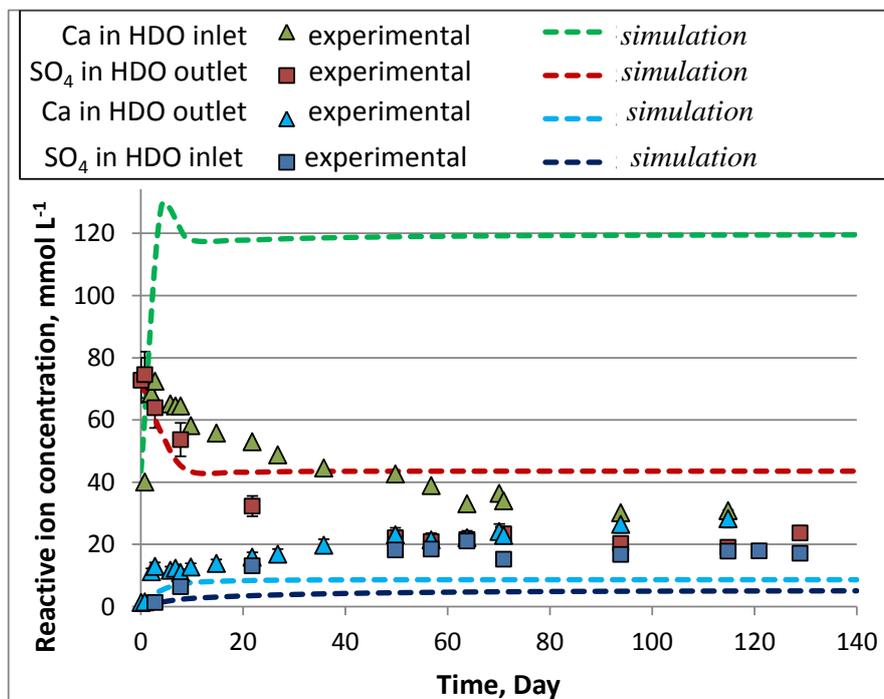


Figure 117 : Evolution des concentrations en calcium et sulfate dans les réservoirs de la cellule CD&GP et modélisations associées

De même que pour la cellule CD, le transitoire pour le pH est relativement bien reproduit, mais pas le plateau, qui reste côté amont à des valeurs très faibles, en raison du colmatage total (Figure 118).

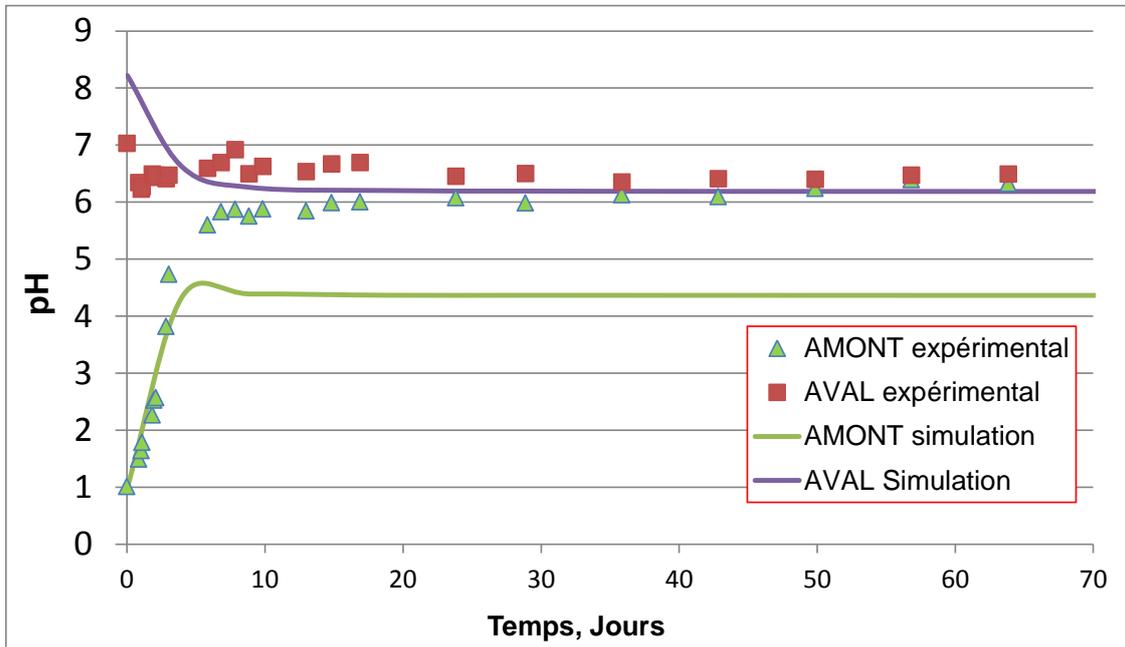


Figure 118 : Evolution des valeurs de pH dans les réservoirs de la cellule CD&GP et modélisations associées

C'est le même phénomène de colmatage total qui fige les concentrations en contre-ions (Chlorure et Potassium) (Figure 119).

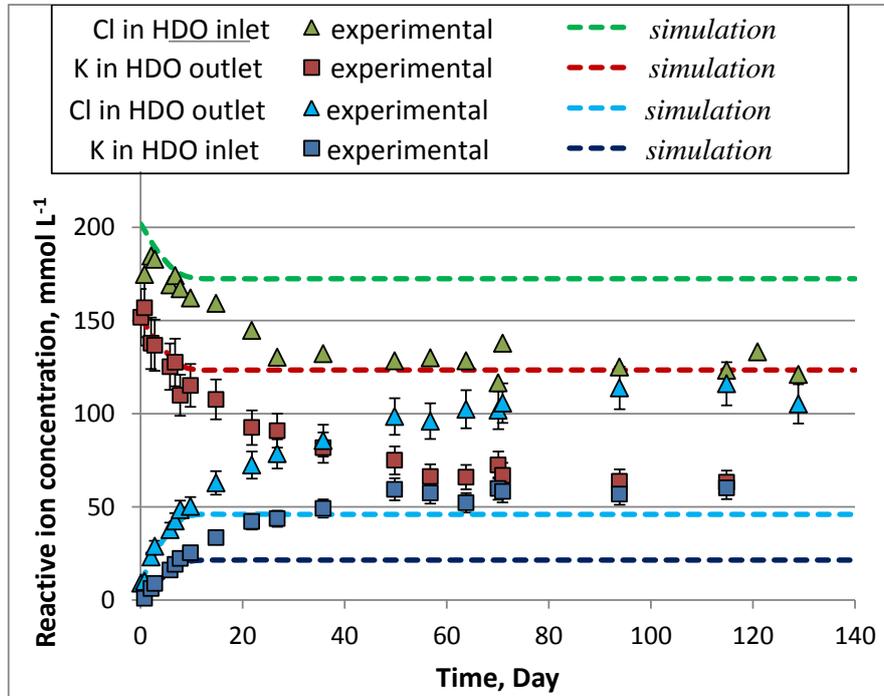


Figure 119 : Evolution des concentrations en chlorure et potassium dans les réservoirs de la cellule CD&GP et modélisations associées

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

## 5 Conclusion

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

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

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

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

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

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

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

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

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

### **Les principaux résultats**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## 6 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

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

- Carrier, W.D., 2003. Goodbye, Hazen; Hello Kozeny-Carman. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, DOI:10.1061/(ASCE)1090-0241(2003)129:11(1054).
- Chagneau, A., Tournassat, C., Steefel, C.I., Bourg, I.C., Gaboreau, S., et al., 2015a. Complete Restriction of  $^{36}\text{Cl}^-$  Diffusion by Celestite Precipitation in Densely Compacted Illite. *Environ. Sci. Tech. Letters*, 2, 139-143, DOI: 10.1021/acs.estlett.5b00080.
- Chagneau, A., Claret, F., Made, B., Tuckermann, J., Enzmann, F., Schäfer, T., 2012. Applicability of a geometrical model coupled to computed tomography to characterize the transport properties of porous materials: Comparison with through diffusion experiments. International meeting "Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement", October 22-25, 2012, Montpellier.
- Chagneau, A., Claret, F., Enzmann, F., Kersten, M., Heck, S., Madé, B., Schaefer, T., 2015b. Mineral Precipitation-induced porosity reduction and its effect on transport parameters in diffusion-controlled porous media. *Geochem. Trans.*, DOI 10.1186/s12932-015-0027-z.
- Cochapin, B., Trotignon, L., Bildstein, O., Steefel, C. I., Lagneau, V., Van der Lee, J., 2008. Approaches to modelling coupled flow and reaction in a 2D cementation experiment. *Advances in Water Resources*, 31, 1540- 1551
- Dehoff, K., 2010. Pore-scale characterization of transverse mixing induced calcium carbonate precipitation of relevance to geological carbon sequestration. M.S. Thesis, University of Illinois, Urbana, IL.
- Descostes, M., Pili, E., Felix, O., Frasca, B., Radwan, J., Juery, A., 2012. Diffusive parameters of tritiated water and uranium in chalk. *J. Hydrology*, 452-453, 40-50
- Dauzeres, A., Le Bescop, P., Sardini, P., Cau Dit Coumes, C., 2010. Physicochemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: experimental approach and results. *Cem. Concr. Res.* 40, 1327–1340.
- De Marsily, G., 1981. *Quantitative Hydrology*, Academic Press, San Diego.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M. L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Appl. Geochem.* 23, 655–677.
- Didierjean, S., Maillet, D., Moyne, C., 2004. Analytical solutions of one-dimensional macrodispersion in stratified porous media by the quadrupole method: convergence to an equivalent homogeneous porous medium. *Advances in Water Resources* 27, 657–667.
- Frasca B., 2011, Migration de l'iode et du sélénium au travers de roches argileuses, Thèse de Doctorat de l'Université Paris-XI .
- Gaboreau, S., Lerouge, C., Dewonck, S., Linard, Y., Bourbon, X., Fialips, C., et al. 2012. In-situ interaction of cement paste and shotcrete with claystones in deep disposal context. *Am. J. Sci.* 312, 314–356, DOI: 10.2475/03.2012.03.
- Gimmi, T., Flühler, H., 1998. Mixing-cell boundary conditions and apparent mass balance errors for advective–dispersive solute transport. *J. Contam. Hydrol.* 33, 101–131.
- Grunau, H.R., 1987. A worldwide look at the caprock problem. *Journal of Petroleum Geology* 10, 245-266.

Hobson, K.A., Bowen, G., Wassenaar, L.I., Ferrand, Y., Lormee, H., 2004d, Using stable hydrogen and oxygen isotope measurements of feathers to infer geographical origins of migrating European birds. *Oecologia*, 141, 477–488

Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S., Schwyn, B., 2014. In situ interaction between different concretes and opalinus clay. *Phys. Chem. Earth Solid Earth A/B/C* 70–71, 71–83.

Judat, B., Kind, M., 2004. Morphology and internal structure of barium sulfate—derivation of a new growth mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 341–353.

Katz, G.E., Berkowitz, B., Guadagni, A., Marteen, W.S., 2011. Experimental and modeling investigation of multicomponent reactive transport in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 120-121, 27–44.

Kosakowski, G., Blum, P., Kulik, D., Pflingstein, W., Shao, H., Singh, A., 2010. Evolution of a generic clay rock/cement interface: First reactive transport calculations utilizing a Gibbs energy minimization based approach for geochemical calculations. *J. Environ. Sci. Sustain. Soc.*, 3, 41-49.

Kosakowski, G., Berner, U., 2013. The evolution of clay rock/cement interfaces in a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste. *Phys. Chem. Earth* 64, 65–86.

Lagneau V., 2000. Influence des processus géochimiques sur le transport en milieu poreux; application au colmatage de barrières de confinement potentielles dans un stockage en formation géologique. Thèse de l'École des Mines de Paris, Fontainebleau, France.

Le Gallo, Y., Bildstein, O., Brosse, E., 1998. Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity, and mineral compositions. In: Steefel, C.I., Van Cappellen, P. Eds., *Reactive Transport Modeling of Natural Systems*. *J. Hydrol.* 1–4., pp. 366–388.

Li, Y.H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 703-714.

Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., Camps, P., 2012. CO<sub>2</sub> percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone (Pretty Hill Formation – Otway Basin–Australia). *Chemical Geology* 294-295, 75–88, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.11.018.

Luquot, L., Gouze, P., 2009. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by massive injection of CO<sub>2</sub> into carbonate reservoirs. *Chemical Geology* 265, 148–159, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.03.028.

Luquot, L., Rodriguez, O., Gouze, P., 2013. Experimental Characterization of Porosity Structure and Transport Property Changes in Limestone Undergoing Different Dissolution Regimes, *Transport in Porous Media*, DOI 10.1007/s11242-013-0257-4.

Marty, N. C. M., Tournassat, C., Burnol, A., Giffaut, E. and Gaucher E. C., 2009. Influence of reaction kinetics and mesh refinement on the numerical modelling of concrete/clay interactions. *J. Hydrol.*, 364, 58-72.

Matray, J.-M., Savoye, S., Lemius, S., Kech, M., 2005. Extension of the desaturated zone around structures excavated in the Tournemire argillite by means of petrophysical measurement coupled to gas test. *Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement*. ANDRA. International Meeting, March 2005, Tours (France), 559-560.

Michard G. 2002. *Chimie des eaux naturelles. - Principes de géochimie des eaux*. Publisud 461 pp.

- Molins, S., Trebotich, D., Yang, L., Ajo-Franklin, J.B., Ligocki, T.J., Shen, C.P., Steefel, C.I., 2014. Pore-scale controls on calcite dissolution rates from flow-through laboratory and numerical experiments. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7453–7460, DOI:10.1021/es5013438.
- Moridis, G.J., 1998. A Set of Semi-Analytical Solutions for Parameter Estimation in Diffusion Cell Experiments. Report LBNL-41857, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California.
- Motellier, S., Devol-Brown, I., Savoye, S., Thoby, D., Alberto, J.-C., 2007. Evaluation of tritiated water diffusion through the Toarcian clayey formation of the Tournemire experimental site (France). *Journal of Contaminant Hydrology* 94, 99-108
- Nabawy, B.S., 2015. Impacts of the pore- and petro-fabrics on porosity exponent and lithology factor of Archie's equation for carbonate rocks. *Journal of African Earth Sciences* 108, 101–114. DOI.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.04.014.
- Nagaraja, B.M., Abimanyu, H., Jung, K.D., Yoo, K.S., 2007. Preparation of mesostructured barium sulfate with high surface area by dispersion method and its characterization. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 645-651.
- Noiriél, C., 2015. Resolving Time-dependent Evolution of Pore-Scale Structure, Permeability and Reactivity using X-ray Microtomography. *Reviews Mineralogy & Geochemistry* 80, 247-285, DOI.org/10.2138/rmg.2015.80.08.
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2), USGS Water Resources Inv. Report 99-4259, U.S. Geological Survey: Washington, DC.
- Patriarche, D., Michelot, J.-L., Ledoux, E., Savoye, S., 2004. Diffusion as the main process for mass transport in very low water content argillites: 1. Chloride as natural tracer for mass transport. Diffusion coefficient and concentration measurements in interstitial water. *Water Resour. Res.* W0515.
- Poonoosamy, J., Kosakowski, G., Van Loon, L.R., Maeder, U., 2015. Dissolution–precipitation processes in tank experiments for testing numerical models for reactive transport calculations: Experiments and modelling. *J. Contam. Hydrol.* 177–178, 1–17. DOI.org/10.1016/j.jconhyd.2015.02.007.
- Potgieter, J.H., Strydom, C.A., 1996. An investigation into the correlation between different surface area determination techniques applied to various limestone-related compounds. *Cement and Concrete Research* 26, 1613-1617.
- Prieto, M., Putnis, A., Fernandez-Diaz, L., 1990. Factors controlling the kinetics of crystallisation: Supersaturation evolution in a porous medium. Application to baryte crystallisation. *Geol. Mag.* 127, 485-95.
- Putnis, A., Fernandez-Diaz, L., Prieto, M., 1992. Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba, Sr)SO<sub>4</sub> solid solution. *Nature* 358, 743-745.
- Savoye, S., Cabrera, J., Matray, J.-M., 2003. Different hydraulic properties of single fractures in argillaceous medium: the case of the IRSN Tournemire site (France. In: Krasny, J., Hrkal, Z., Bruthans J., Eds.), *Groundwaters in Fractured Rocks, IHP-VI, series on groundwater, No.7*, 383-384 .
- Savoye, S., Page, J., Puente, C., Imbert, C., Coelho, D., 2010. A new experimental approach for studying diffusion through an intact and unsaturated medium: A case study with Callovo-Oxfordian argillite. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3698–3704.

- Savoye, S., Goutelard, F., Beaucaire, C., Charles, Y., Fayette, A., Herbette, M., Y., Larabi, Coelho, D., 2011. Effect of temperature on the containment properties of argillaceous rocks: The case study of Callovo–Oxfordian claystones. *J. Contam. Hydrol.* 125, 102-112.
- Savoye, S., Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., Coelho, D., 2012a. Mobility of caesium through the Callovo-Oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2633–2641.
- Savoye, S., Frasca, B., Grenut, B., Fayette, A., 2012b. How mobile is iodide in the Callovo–Oxfordian claystones under experimental conditions close to the in situ ones? *J. Contam. Hydrol.* 142-143, 82-92.
- Savoye, S., Beaucaire, C., Grenut, B., Fayette, A., 2015. Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: An experimental and modeling study. *Appl. Geochem.* 61, 41-52, DOI.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.011.
- Schackelford, C.D., 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal: a review. *J. Contam. Hydrol.* 7, 177–217.
- Shih, W.-Y., Rahardianto, A., Lee, R.-W., Cohen, Y., 2005. Morphometric characterization of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale on reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 252, 253-263.
- Steefel, C.I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., et al., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.* 19, 445-478, DOI:10.1007/s10596-014-9443-x.
- Tartakovsky, A.M., Redden, G., Lichtner, P.C., Scheibe, T.D., Meakin, P., 2008. Mixing-induced precipitation: experimental study and multiscale numerical analysis. *Water Resources Research*, 44, W06S04.
- Trotignon, L., Peycelon, H. and Bourbon X., 2006. Comparison of performance of concrete barriers in a clayey geological medium. *Phys.Chem. Earth*, 31, 610-617.
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Müller, W., Bradbury, M.H., 2004. Anisotropic diffusion in layered argillaceous rocks: A case study with Opalinus Clay. *Environmental Science and Technology* 38, 5721-5728
- Van Loon, L.R., Soler, J.M., Bradbury, M.H., 2003a. Diffusion of HTO, <sup>36</sup>Cl and <sup>125</sup>I in Opalinus Clay samples from Mont Terri, effect of confining pressure. *Journal of Contaminant Hydrology* 61, 73-83.
- Wittebroodt, C., 2009. Transfert de l'iode dans l'argilite de Tournemire. Thèse de Doctorat de l'Université de Montpellier
- Winsauer, W.O., Shearin, H.M., Masson, P.H., Williams, M., 1952. Resistivity of brine-saturated sands in relation to pore geometry. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 36, 253–277.
- Xie, M., Mayer, U., Claret, F., Alt-Epping, P., Jacques, D., Steefel, C., Chiaberge, C., Simunek, J., 2015. Implementation and evaluation of permeability-porosity and tortuosity-porosity relationships linked to mineral dissolution-precipitation. *Comput. Geosci.* 19, 655-671, DOI 10.1007/s10596-014-9458-3.
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2005. Mineral sequestration of carbondioxide in sandstone-shale system. *Chem. Geol.* 217, 295–318.

Yoon, H., Valocchi, A. J., Werth, C. J. and Dewers, T., 2012. Pore-scale simulation of mixing-induced calcium carbonate precipitation and dissolution in a microfluidic pore network. *Water Resources Research*, 48, Issue 2, W02524.

Zhang, J., Nancollas, G.H., 1992. Influence of calcium/sulfate molar ratio on the growth rate of calcium sulfate dihydrate at constant supersaturation. *Journal of Crystal Growth* 118, 287-294.

Zhang, C., Dehoff, K., Hess, N., Oostrom, M., Wietsma, T. W., Valocchi, A. J., Fouke, B. W. and Werth, C. J., 2010. Pore-scale study of transverse mixing induced CaCO<sub>3</sub> precipitation and permeability reduction in a model subsurface sedimentary system. *Environ. Sci. Technol.*, 44(20), 7833-7838

## 7 Annexe : Article soumis à Journal of Contaminant Hydrology

### Experimental characterization and Modeling of coupled diffusion reaction mechanisms in low-permeability rocks

I. Fatnassi<sup>1,2</sup>, S. Savoye<sup>1,\*</sup>, C. Wittebroodt<sup>3</sup>, O. Bildstein<sup>4</sup>, W. Ezzouhri<sup>1</sup>, P. Arnoux<sup>1</sup>, V. Dettelleux<sup>5</sup>, P. Gouze<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> CEA, DEN, DPC, Laboratory of Radionuclides Migration Measurements and Modeling, France

<sup>(2)</sup> Géosciences Montpellier, UMR 5243, CNRS, Université de Montpellier, France

<sup>(3)</sup> IRSN, France.

<sup>(4)</sup> CEA, DEN, DTN, Laboratory for modeling of transfers in the Environment, France

<sup>(5)</sup> Bel V, Belgium

\* corresponding author, [sebastien.savoye@cea.fr](mailto:sebastien.savoye@cea.fr)

## Abstract

Reactions caused by the diffusion of reactants from different sources can alter rock diffusivity and are therefore critical mechanisms for evaluating short and long term behavior of low-permeability rocks used as confinement layers for underground storage. A fundamental question is the ability of diffusion-reaction numerical simulator based on equivalent (macroscopic) continuum approach to model such localized mechanisms. To test this type of model we performed two reactive diffusion experiments in low-permeability chalk samples under conditions where gypsum ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) or barite ( $\text{BaSO}_4$ ) precipitate. During these experiments we monitored the change in porosity and effective diffusion coefficient by analyzing the behavior of passive tracers and evaluating the amount of precipitated gypsum or barite from measuring the reactant concentration evolution in the reservoirs at both ends of the sample and performing post-mortem SEM-EDS imaging. Results showed distinctly different features for gypsum and barite. Whereas the passive tracer diffusion was early affected by barite precipitation (20 days), associated with a low porosity decrease (-2.5%), the effect on diffusion was observed for the gypsum experiment after 70 days only. However, the porosity reduction triggered by gypsum precipitation was larger (-5%) and faster (stabilized after 50 days). This indicates that the type of precipitate appears to be more critical than the amount of mineral precipitated, which is consistent with the post-mortem observations showing a thinner front for the barite experiment (<100  $\mu\text{m}$ ) compared to that for the gypsum (100 to 300  $\mu\text{m}$ ), but with more densely packed crystals. Even though the reactive transport code Crunchflow captured the global behavior of the experiments, the use of Archie's law with a unique cementation factor determined on raw chalk samples tended either to overestimate the amount of gypsum precipitate, or to underestimate the impact of the porosity reduction on the diffusivity for the barite experiment, demonstrating in both cases that the model relating the effective diffusion to porosity change could be noticeably improved by upscaling pore scale mechanisms.

## 1. INTRODUCTION

Low permeable porous media such as clay-rich rocks (claystones) or tight carbonate rocks are commonly envisioned as host-rocks for (nuclear) waste disposal or caprock in the case of the storage of gas such as CO<sub>2</sub> in sedimentary reservoirs (Grunau et al., 1987; Brosse et al., 2005; Andra, 2005). Indeed, they usually display low water content, low-permeability and low pore size (i.e. high potential capillarity forces) that warrant high confining properties for liquid and gas phases. However, in these engineered underground systems, anthropogenic materials (e.g. steel, concrete, waste, CO<sub>2</sub>) are out of equilibrium regarding the in-situ physico-chemical conditions so that they can react with the natural media. These dissolution and precipitation reactions can lead to (irreversible) changes of the mineral composition and the pore structure of the rock, resulting in potential alteration of their containment properties. Whereas precipitation reactions, causing pore clogging, can (locally) increase the confinement capacity of the low permeable rocks, dissolution may trigger the pollutant migration through what was considered as a barrier initially (Xu et al., 2005; Bildstein et al., 2006; Dauzeres et al., 2010; Bildstein et al. 2010; Gaboreau et al., 2012; Jenni et al., 2014).

The performance and the safety of these engineered underground storage or disposal systems must be evaluated at long-term and for large spatial scales using numerical models in which the coupled chemical and hydrodynamical processes must be properly taken into account. However, the highly non-linear features of these processes and the lack of knowledge of the chemical reaction feedback on porous media physical properties make modeling very challenging (Noiriel, 2015 and reference herein). Field scale numerical simulators are commonly implemented using the equivalent continuum approach which allows a macroscopic description of the mass, momentum and energy conservation rules using macroscopically measurable parameters (de Marsily, 1986). Yet the supplementary equations required for linking the parameters of the flow, transport and reaction equations are usually determined heuristically from experimental results or proxy models. Moreover the parameters of these coupling models are usually not measurable directly and are often as decisive as

those used in the conservation equations for predicting the evolution of the system at large scale and times. For instance, the changes of permeability and diffusivity induced by the changes in porosity triggered by dissolution and precipitation reactions are often model by the Kozeny-Carman's law and the Archie's law respectively, which are models developed for very simple pore geometries while natural rocks display a large variability of structures (Archie, 1942; Carrier, 2003). Nevertheless, these relationships can often relatively well describe the permeability or diffusivity versus porosity measured on sampled rocks belonging to the same family (e.g. sandstone, limestone, etc...) providing a convenient parametrization (Winsauer et al., 1952; Boving and Grathwohl, 2001; Descostes et al., 2008; Nabawy, 2015). However the empirical nature of these laws and their parametrization make more questionable their use for predicting the ongoing impact of dissolution or precipitation reactions on transport parameters (Le Gallo et al., 1998; Noiriél, 2015). This issue is critical for low permeable rocks, especially claystones that display complex pore geometry and furthermore if considering long term risk assessment for underground gas storage or waste disposal. Laboratory experiments are fundamental prerequisites for testing the ability of reactive transport codes to handle the chemical feedback on flow and mass transport. These comparisons between experiment and numerical model must be done carefully because laboratory experiments are of very short durations compared to the long-term objectives (1,000 to 1,000,000 years) of the safety assessment studies related to underground disposal of gases or wastes (e.g. Kosakowski and Berner, 2013). So far the great majority of published experimental results involving dissolution and, or, clogging concerned reservoir rocks where solute transport occurs by both advection and dispersion (Tartakowsky et al., 2008; Katz et al., 2011; Poonoosamy et al., 2015). Overall, these studies pointed out that continuum simulations using the Advection-Dispersion Equation (ADE) reproduced only partially the effect dissolution (Luquot et al., 2013) and usually failed at reproducing the experimental data for clogging processes (Poonoosamy et al., 2015). The reason for that is the lack of detailed information obtained at smaller scales than those approximated by continuum models, while it is established that for instance the morphology and size of the precipitates as well as their localization in the pore space

play a critical role on the resulting macroscopic behavior (Luquot et al., 2009; Luquot et al. 2012, and reference herein). To the best of our knowledge these mechanisms have not been investigated for systems displaying very low permeability values such as clay-rich materials or tight carbonated rocks where the transport of solutes (reactants) can be considered as purely diffusive (Andra, 2005; Berne et al., 2010; Brosse et al., 2005; Savoye et al., 2010, 2012a). In this case, diffusion parameters are commonly determined by means of the through-diffusion methods in which the solute (usually a non-reactive tracer) diffuses through a sample from an inlet to an outlet reservoir (Schackelford, 1991). It is worth noticing that even in systems where advection is macroscopically dominant diffusion plays a major role in dissolution and precipitation reactions first by controlling mixing and second by being the dominant transport mechanism in the dead-end structures, the micro-porous matrix fraction of the rock and close to the mineral surfaces (Abdoulghafour et al., 2013; Molins et al., 2014; Noiriél, 2015).

In the following of this paper we describe and discuss a set of reactive diffusion experiments through low-permeability (0.1 to 10 mD, Bourdon et al., 2009) chalk samples emplaced in a through-diffusion setup. The chalk samples, already extensively studied by Descostes et al. (2012) for the diffusive behavior of uranium, were selected as a simple low permeable porous medium in order to investigate diffusion dominated transport, and, because of its quasi monomodal pore size distribution with a small mean pore diameter of 660 nm but high porosity and its simple mineral composition (97% calcite). Moreover, selecting such a quasi-mono mineral carbonated rock for these first set of diffusion-reaction experiments prevent for additional complex processes occurring in claystones, such as ion exchange mechanism or anion exclusion phenomenon caused by charged clayey minerals (e.g. Beaucaire et al., 2008, Chagneau et al. 2015a). Based on the technique developed in crystal chemistry for studying crystal growth (Prieto et al., 1990; Putnis et al., 1992), reactants were settled in two reservoirs sandwiching the chalk sample so that they can diffuse freely into the sample until precipitation occurs at the mid-distance between the two reservoirs and reduce locally the porosity. The associated changes of the bulk effective diffusion were monitored by

performing a through-diffusion experiment using non-reactive water tracers during or after precipitation. The impacts of the precipitation of two sulfate-bearing minerals, gypsum and barite, have been investigated; the former having a five orders of magnitude faster precipitation kinetic rate and a five order of magnitude higher solubility than the latter (Zhang and Nancollas, 1992; Bosbach, 2002; Xie et al., 2015).

Throughout all the duration of the experiments the solution composition in the two reservoirs was monitored. Then, post-mortem analyses were performed using SEM-EDS in order to obtain micro-scale information on the thickness of the reaction front as well as the spatial distribution and morphology of the precipitates. For the two experiments (using gypsum and barite as active clogging minerals), the combination of the microscopic characterization with the chemical analysis and the monitoring of the change in the macroscopic effective diffusivity of the samples provided a unique dataset for studying the clogging mechanisms from the pore-scale to the macroscopic (sample) scale. Precisely, the objective of this study was twofold: first, we aimed at quantifying the impact of the precipitating phase type on the clogging efficiency in terms of changes of the porous medium diffusion properties; secondly, we wanted to evaluate the ability of standard reactive transport codes to reproduce this experimental dataset, and especially their capability of handling the feedback of porosity change on the effective macroscopic diffusion coefficient.

## **2. MATERIALS AND METHODS**

### **2.1. Sample origin and sample preparation**

Rock samples were collected from chalk formations of Upper Cretaceous age that belong to the Chalk aquifer of the Paris Basin, in the Champagne region (NE of France) (Descostes et al., 2012). The two selected chalk samples were sampled from core sections (85 mm diameter) extracted from a borehole which crossed the Campanian age stratigraphic layer (approximately 83 My). The mineralogy of these chalk samples was quantified by X-ray powder diffraction analysis. Results revealed the dominant presence of calcite (more than 97 wt%) with minor quartz (< 3 wt%). Mercury

intrusion porosimetry (MIP) measurements indicated a porosity of 44.5 % and a unimodal pore size distribution with a median pore diameter of  $660 \pm 100$  nm. Core was sliced into 0.65 cm thick piece perpendicularly to the bedding plane, and then cut into a disk of 3.5 cm diameter using a diamond wire saw (no lubricating fluid was use). The selected samples do not contain macro-fossil or visible macro-heterogeneity.

## **2.2. Synthetic pore-water compositions**

In order to study the consequences of chalk porosity reduction induced by gypsum or barite precipitation, five synthetic pore-waters with different compositions were prepared. Their respective composition is given in Table 1. The first one was prepared so as to respect thermodynamic equilibrium with the rock (i.e. with calcite) and was used to saturate the samples before starting the reaction-diffusion experiments; this corresponds to the initial condition of the system. Conversely, two set of two solutions were prepared to fill the two side reservoirs used to set the boundary conditions of the diffusion-reaction experiment. For each of these four solutions, the composition was set up using PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999) in order to be in equilibrium with calcite and have the same ionic strength of the rock-equilibrated water while containing the reactants necessary for promoting the precipitation of barite and gypsum respectively, for a  $\text{CO}_2$  partial pressure ( $p\text{CO}_2$ ) of  $10^{-3.5}$  atm. The solutions were prepared with ultra-pure deionized water ( $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ ) and high purity salts.

## **2.3. Reactive diffusion experiments**

The used diffusion cells comprise two polypropylene reservoirs referenced as inlet reservoir (used as inlet for the passive tracer test) and outlet reservoir of 178 and 138 mL, respectively and a polypropylene sample holder (see Savoye et al.(2015) for its detailed description). All the parts of the equipment were assembled with glue and screwed together. The entire diffusion cell was previously cleaned with  $\text{HNO}_3$  (1%) and ultra-pure deionized water, and then dried. All reactive diffusion experiments were carried out at a temperature of  $21 \pm 1$  °C and atmospheric pressure.

First, the chalk samples were vacuum saturated with the calcite-equilibrated solution for a week in order to warrant second order re-equilibration of the solution with the rock-forming minerals (Descostes et al., 2012). Then, the inlet reservoirs were filled with the solution containing the cationic reactants and the tracer  $\text{CaCl}_2 + \text{HDO}$  and  $\text{BaCl}_2 + \text{HTO}$  for the gypsum and the barite experiment respectively, while the outlet reservoirs were filled with a sulfate-enriched ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) solution, where HDO denotes deuterium-enriched water and HTO denotes tritium-enriched water. HTO replaced the HDO in the barite cell because of the use of radioactive barium,  $^{133}\text{Ba}$ , which prevented us from using the laser absorption spectrometer dedicated to deuterium content measurement. Note that Berne et al. (2010) previously demonstrated that HTO and HDO diffuse similarly in similar porous media, i.e. carbonated caprocks. From the beginning to the end of the diffusion experiments the inlet and outlet reservoirs were periodically sampled (from three times per day to weekly) for monitoring the evolution of both the tracer content and the composition. The removed volumes during sampling were compensated by the same solution as used to fill the reservoir at the initial time.

For the gypsum experiment, the equilibrium of the tracer (HDO) content between the inlet and outlet reservoirs occurs much faster than the gypsum precipitation and consequently the expected impact of the pore clogging on the effective diffusion could not be measured. Thus, when HDO content reached the equilibrium, i.e.  $t = 70$  days after the start of the experiment, a second through-diffusion experiment for HDO was performed on the same sample. For that purpose, the reservoirs were refilled with the same synthetic solutions (ions and HDO) than used at  $t = 0$ . During this second through-diffusion experiment, the sampling procedure was the same as the one applied during the first one.

The sampled solution volumes in the inlet reservoir ranged from 50  $\mu\text{L}$  for HDO measurements to 950  $\mu\text{L}$  for ion concentration measurements. The sampling volume at the outlet used for ions and tracer concentration analysis was 1000  $\mu\text{L}$ . The chemical analysis of the solutions was performed by Ionic Chromatography (Dionex 500 and 120 equipped respectively with AS14 IonPac column and CS12A

IonPac column) for the major ions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ). The tracer concentration was obtained using a liquid scintillation recorder Packard Tricarb 2500 for HTO and a cavity-ringdown laser absorption spectrometer (Los Gatos Research LGR 100) for HDO. Uncertainties were estimated by propagation of the analytical error variances following the Gaussian error propagation law (see Savoye et al. (2012b) for details).

## 2.4. Post-mortem analysis

Optical and SEM-EDS observations were carried out to localize, identify and check the purity of the precipitated phases. SEM observations and analyses combined with EDS were performed using carbon-coated fragments under 15–20 kV and a beam current intensity of  $6 \times 10^{-9}$  and  $1 \times 10^{-8}$  A.

## 3. EXPERIMENTAL RESULTS PROCESSING

### 3.1. Semi-analytical approach for diffusion without clogging

The analysis of the results was based on the Fick's second law for one-dimensional transport (Savoye et al., 2015):

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

where  $C$  is the concentration or activity per volume unit ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  or  $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ )  $t$  is the time (s),  $\varepsilon_a$  denotes the accessible porosity (-) and  $D_e$  is the effective diffusion coefficient ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) that can be expressed in terms of  $\varepsilon_a$  and  $D_0$ , the diffusion coefficient of the species in pure water ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ) by the Archie's law:

$$\frac{D_e}{D_0} = (\varepsilon_a)^m,$$

where  $m$  denotes the cementation factor (e.g. Nabawy, 2015).

At  $t = 0$ , the inlet reservoir displayed a tracer concentration  $C_0$  ( $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$  or  $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ), while the chalk sample and outlet reservoir being tracer-free. For  $t > 0$ , the tracer concentration in the inlet and

outlet reservoirs, taking into account sampled volumes (Gimmi et Flüher, 1998), can be calculated for a given value of the effective diffusion coefficient and the porosity by numerical inversion of Laplace domain analytical solution given by Didierjean et al. (2004) using Moridis (1998).

### 3.2. Numerical approach for the diffusion-reaction problem

We used the reactive transport code Crunchflow (Steeffel et al., 2015), using GIMRT mode (i.e. Global IMPLICIT coupling of Reaction and Transport) and the datacom.dbs thermodynamic database to model the four types of experimental data: (1) the cumulative activity or concentration of the tracers, (2) the time-resolved composition of solutions, including the inert species (Cl and K) and the reactants (Ba, Ca and  $\text{SO}_4$ ) in the reservoirs, (3) the change in porosity triggered by the reactions and (4) the thickness of the precipitate front within the samples. Multicomponent diffusion calculations were made by using the diffusion coefficients in water ( $D_0$ ) at 21°C (lab temperature). For the tracer waters (HTO and HDO), the  $D_0$  was set to  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Descostes et al., 2008) and for the ions,  $D_0^{(\text{Ba}^{2+})} = 0.85 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_0^{(\text{Ca}^{2+})} = 0.79 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $D_0^{(\text{SO}_4^{2-})} = 1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_0^{(\text{Cl}^-)} = 1.77 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_0^{(\text{Na}^+)} = 1.18 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_0^{(\text{K}^+)} = 1.96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ,  $D_0^{(\text{HCO}_3^-)} = 1.18 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Li and Gregory, 1974; Descostes et al., 2008; Savoye et al., 2011). The mineral phases considered in the model were calcite as the porous material, and either gypsum or barite as the precipitating phase with precipitation rates ( $k_{rate}$ ) set to  $1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  and  $1.5 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  at 25°C, respectively (Zhang and Nancollas, 1992; Bosbach, 2002).

The value of the mean specific surface areas ( $S_{sp}$ ) was set to  $0.32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (with min value  $0.24 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and max value  $0.4122 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and  $1.65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  (with min value  $0.5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and max value  $2.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) for gypsum and barite respectively based on values found in the literature (Potgieter and Strydom, 1996; Bosbach, 2002; Nagajara et al., 2007). Two 1D grids were generated depending of the precipitate type. Indeed, preliminary simulations indicated that the thickness of the gypsum front was larger than the barite one. Therefore, on the one hand, for the gypsum experiment, the chalk sample was meshed with  $10 \mu\text{m}$  cell size, while a progressive increase of the mesh size was applied in

the reservoirs from 20  $\mu\text{m}$  at the sample boundary to 1 mm so that the grid was made of a total of 1071 grid cells. On the other hand, for the barite experiment, the simulations were performed with a total of 527 cells in which, for the chalk sample, a progressive refinement of the mesh was implemented from the sides to the center of the sample with cell size ranging from 180  $\mu\text{m}$  at the reservoir-sample interface to 10  $\mu\text{m}$  in the middle zone of the sample defined by 101 cells of 10  $\mu\text{m}$ . Cells 1-185 and 385-527 correspond to the inlet and outlet reservoirs with a mesh size of 1 mm.

## 4. RESULTS

### 4.1 Evolution of the sample diffusion

The diffusive parameters ( $D_e$  and  $\varepsilon_a$ ) for HTO were determined by Descostes et al. (2012) on three Chalk samples located in the immediate vicinity of the samples used in this study:  $D_e = 3.8 \pm 0.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  and  $\varepsilon_a = 44.7 \pm 0.7 \%$ . Note that there is a very good consistency between HTO porosity and mercury porosity, confirming the monomodal feature of the pore size distribution, without any presence of micro-porosity.

Figure 1A shows the data obtained from the two successive through-diffusion experiments carried out in the gypsum cell. During the first experiment of duration 70 days, results in terms of  $D_e$  and  $\varepsilon_a$  are similar to that reported by Descostes et al. (2012) for the raw chalk samples, indicating that there was no measurable impact of gypsum precipitation on HDO diffusion. At the opposite the effect of porosity clogging on HDO diffusion is measured for the second diffusion experiment of duration 80 days, run after the first one. For this second experiment, the experimental data can be well reproduced by means of the semi-analytical solution (see section 3.1) with a  $D_e$  value equal to  $2.2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , i.e. almost two times lower than the  $D_e$  value for the raw chalk samples.

Figure 1B shows the evolution of the cumulated activity for HTO for the barite precipitation experiment that lasted for 140 days. Comparison with the theoretical cumulative curve for the raw chalk samples reveals that the impact of the porosity clogging can be noticeable after about 20 days,

because from that time, the experimental data were clearly below the simulated curve. In this case, using the analytical solution for pure diffusion, the data can be modelled by a corresponding calculated curve with a  $D_e$  value equal to  $2.55 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , i.e. 1.5 times lower than for the raw chalk samples.

#### 4.2. Evolution of chemistry in reservoir solutions

In order to directly compare the evolution of the reactant chemistry monitored in the reservoirs attached to the gypsum and the barite experiments, their concentration (or activity for  $^{133}\text{Ba}$ ) values were normalized by their initial highest value, i.e. about  $80 \text{ mmol L}^{-1}$  for the gypsum experiment and  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  for the barite experiment (Figure 2). The complete chemistry composition versus time is given in the Supplementary Material. One can notice a distinctly different behavior for the gypsum and the barite precipitation experiments. The concentrations of Ca and  $\text{SO}_4$  in the reservoirs for gypsum experiment, first decrease during the 50-70 days then reach a plateau (given the associated uncertainty bars), while  $^{133}\text{Ba}$  activity and  $\text{SO}_4$  concentration continued to decrease regularly in the case of the barite precipitation experiment. For the barite cell,  $^{133}\text{Ba}$  activity and  $\text{SO}_4$  concentration in the reservoirs respectively initially free of  $^{133}\text{Ba}$  activity and  $\text{SO}_4$ , still remained below the detection limit (see Tables S3 and S4 in the Supplementary Material), while for the gypsum precipitation experiment the concentration in Ca and  $\text{SO}_4$  in the reservoir initially free of these elements start increasing strongly in the first 10 days and then increased more slowly later on. Such differences can be related to the dissimilar properties of the two minerals. On the one hand, gypsum has higher solubility ( $K_s^{(\text{gypsum})} = 10^{-4.58}$  whereas  $K_s^{(\text{barite})} = 10^{-9.97}$ ) so that the reactive ions are able to diffuse through sample to the opposite reservoir without precipitating until the solubility limit is reached. Then fast precipitation occurs because of the high reaction rate of the reaction. PHREEQC calculations of the gypsum saturation index indicate that gypsum solubility is achieved in both reservoirs for  $t \geq 10$  days (see also Figure S4 in the Supplementary Material). On the other hand, barite solubility is low and the precipitation reaction occurs as soon as the reactants are mixed.

Consequently, the reactants cannot diffuse toward the opposite reservoirs because they are consumed to form barite in the center of the sample.

### **4.3. Post-mortem observations**

The optical and EDS-SEM analyses of the surface of the samples revealed the presence of precipitated material for both the gypsum and barite experiments. The precipitated layer starts at  $3.35 \pm 0.10$  mm from the inlet reservoir (Ca + H<sub>2</sub>O reservoir) for the gypsum experiment and at  $2.85 \pm 0.10$  mm from inlet reservoir (Ba + H<sub>2</sub>O reservoir) for the barite experiment (Figure 3 and Figures S5 and S6 in the Supplementary Material). The gypsum thickness is larger than the barite one and ranges from 100  $\mu$ m to 300  $\mu$ m, whereas barite thickness is not larger than 100  $\mu$ m. Note that for the gypsum experiment, the precipitation layer is locally artificially enlarged due to the spreading of the gypsum precipitate on the surface of the sample that occurred during the polishing. Interestingly, the reaction fronts are almost continuous, but display few gaps. Also, isolated clusters of precipitates are observed outside the main reaction layer, especially in the case of the barite experiment. These anomalous features are probably due to local heterogeneities of the diffusion field triggered by small scale heterogeneity of the porosity.

Regarding the morphology of the neo-formed minerals, gypsum exhibits the common long needle-shaped structures and barite appears to be more compact and dense as it is commonly described in the literature (Figure 3) (Judat and Kind, 2004; Alimi and Gadri, 2004; Shih et al., 2005).

## **5. DISCUSSION**

### **5.1. Mass-Balance calculation from experimental data**

Reactant concentrations measured versus time are used to perform mass balance calculations and estimate the porosity (averaged over the whole sample) changes triggered by gypsum or barite precipitation. Here we assume that the volume of pores in the chalk sample ( $\sim 2.7$  mL) is negligible compared to volume of the reservoirs and accordingly calculate the precipitated volume of the

mineral from the change in the reactant concentration in the reservoirs using the molar volume of gypsum and barite ( $74.5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  and  $52.1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectively). Concerning the barite experiment, the porosity decrease was slower and lesser than in the gypsum experiment (Figure 4). For instance, starting from an initial porosity of 45 %, the porosity after 130 days was 42.5% for the barite experiment and about 39 % for the gypsum experiment. Such a difference is explained by (i) the lower molar volume of barite compared to that of gypsum, (ii) the lower reactant concentration injected in the barite cell ( $20 \text{ mol L}^{-1}$  versus  $80 \text{ mol L}^{-1}$ ) and (iii) the lower kinetic rate for barite precipitation compared to gypsum precipitation. Note that for gypsum experiment, calcium data led to overestimate the porosity decrease because the initial sulfate concentration was lower than the calcium concentration ( $75 \text{ mmol.L}^{-1}$  versus  $79.8 \text{ mmol.L}^{-1}$  for calcium) and consequently the sulfate became the limiting species for the gypsum precipitation (Figure 4A). For the barite experiment, sulfate and barium were initially present at the same concentration in the reservoirs leading to two overlapped porosity average curves (Figure 4B).

## 5.2. Numerical modelling

First simulations were performed without any reaction in order to validate the model, using a cementation factor of 2.1 in the Archie's law, determined from the value of  $D_e$  given by Descostes et al. (2012) and with a  $D_0$  equal to  $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  for water tracer (HDO and HTO). The diffusion curve for HDO was similar to the curve calculated from the semi-analytical approach (Figure 5A).

For the gypsum experiment, the precipitation reaction was parametrized using the gypsum precipitation rate ( $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) and the mean BET surface ( $0.32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) as explained in section 3.2. The results for the HDO concentration were globally in good agreement with the experimental data, especially for the second diffusion experiment (Figure 5A). Moreover, Figure 5B and 5C shows a very good consistency for the chemistry evolution in solutions versus time between experimental and simulated data, especially for the counter ions. This clearly confirms the interest of multicomponent diffusion calculations with respect to calculations made with a unique diffusion

coefficient (See the Supplementary Material for the comparison between the two approaches). However, the simulations over-evaluate the amount of gypsum precipitated as shown in Figure 4A, with a calculated porosity average of 37%, compared to 40% from sulfate measurements. This excess of gypsum is accompanied by an over-estimate of the front thickness. Simulations calculated a reaction layer of about 3 mm thick (Figure 5D) whereas the experimental results indicate very thin layer of precipitation (Figure 3C). A simulation made with a much higher value of the specific surface area (see Figure S9 in the Supplementary Material) showed that the predicted reaction layer thickness remained much larger than the observation, despite a total porosity clogging. Note that with a lower specific surface area ( $S_{sp} = 0.05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), we computed a porosity profile with a far thicker and smoother front, but having the same porosity average (Figure S9 in the Supplementary Material).

The discrepancy between laboratory and numerical experiments revealed that less amount of precipitated gypsum is required to obtain the same impact on the containment properties of the porous medium. Furthermore we can evaluate a mean cementation factor by means of the Archie's law using the porosity average value of 40 %, derived from the experimental sulfate concentration, assuming that during the second through-diffusion step the porosity did not change. The calculated  $m$  value is then 2.4 compared to the value of 2.1 determined in the raw chalk samples.

For the barite precipitation experiment, the use of the precipitation rate ( $1.5 \times 10^{-11} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ) and the specific surface area ( $1.65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) as explained in section 3.2 resulted in simulated HTO diffusion curves slightly above the experimental data (Figure 6A). Like for the gypsum experiment, Crunchflow very well reproduced the chemical evolution in solutions both for reactants and counter ions (Figure 6B and 6C). Moreover, the computed porosity values are very close to the porosity calculated from mass balance (Figure 4B) albeit the thickness of the calculated barite precipitated layer (Figure 6D) is slightly larger than the observed value (few hundred of micrometers). Finally, this experiment revealed that a same amount of precipitate would lead to a weaker impact on HTO diffusion when calculated from numerical experiment than when derived from laboratory experiment. This means

(similarly to that stated for the gypsum experiment) that the use of Archie's law tends to underestimate the clogging efficiency of precipitation on diffusion. Very recently, Chagneau et al. (2015b) have drawn a similar conclusion from celestite precipitation experiment carried out in compacted sand, showing that the simulated tracer diffusion flux was overestimated compared to the experimental flux.

## 5. CONCLUSION

We reported experimental and modeling results concerning the change of the diffusive parameters of two tracers (HDO and HTO) diffusing through chalk samples wherein either gypsum ( $\text{CaSO}_4$ ) or barite ( $\text{BaSO}_4$ ) precipitated.

Results showed distinctly different features for gypsum and barite experiments. Whereas the water tracer diffusion was early affected by barite precipitation (20 days), associated with a low and continuous porosity decrease (-2.5%), the effect on diffusion was observed for the gypsum experiment after 70 days only (at which time an additional amount of tracer was added in the inlet reservoir to perform a second diffusion experiment). However, the porosity reduction triggered by gypsum precipitation was larger (-5%) and faster (stabilized after 50 days). This indicates that the type of precipitate appears to be more critical than the precipitated amount, which is consistent with the post-mortem observations showing a thinner front for the barite experiment (<100  $\mu\text{m}$ ) compared to that for the gypsum (100 to 300  $\mu\text{m}$ ), but with more densely packed crystals.

Moreover, the reactive transport code Crunchflow (Steefel et al., 2015), using here the Global IMPLICIT coupling of Reaction and Transport (GIMRT) and the datacom.dbs thermodynamical data base appears to capture the global behavior of the experiments using the kinetic coefficient and specific surface values given in the literature and the effective diffusion coefficient and porosity measured before the precipitation experiments. The cementation factor of the Archie's law calculated from these parameters was however not representative of the evolution of the diffusivity during the clogging experiments as it tended either to underestimate the effect of the porosity reduction for the

barite experiment or to overestimate the amount of gypsum precipitate. This result emphasizes the limitation of Archie's law for modeling the change of the effective diffusion caused by porosity change triggered by the localized precipitation of secondary minerals in porous media. For instance, it was shown that barite and gypsum precipitation affected noticeably the tortuosity of the porous media which requires modifying the cementation factor in the Archie's law. From the result of this study we can postulate that the model relating the effective diffusion to porosity change could be noticeably improved by upscaling pore scale mechanisms, providing an accurate characterization of the precipitated material and its emplacement within the initial pore space, and implementing the effect of porosity change into a generalized Archie's law where the cementation factor would depend on the amount/texture of the mineral precipitated (see discussion in Nabawy, 2015).

#### Acknowledgement

This work received financial support from CEA, IRSN and BelV. The authors thank Eric Pili from CEA and the Institut de Physique du Globe for providing the core used in the study and Cécile Blanc from the LISL (CEA) for the SEM observations.

## References

- Abdoulghafour, H., Luquot, L., Gouze, P., 2013. Characterization of the mechanisms controlling the permeability changes of fractured cements flowed through by CO<sub>2</sub>-rich brine. *Environ. Sci. Technol.* 47, 10332-10338, DOI:10.1021/es401317c.
- Alimi, F., Gadri, A., 2004. Kinetics and morphology of formed gypsum. *Desalination* 166, 427-434.
- Andra, 2005. Dossier 2005 argile - Evaluation de la faisabilité d'un stockage géologique en formation argileuse, Référence 266B, France. <http://www.andra.fr/download/site-principal/document/editions/266.pdf> (accessed Oct 5, 2015).
- Archie, G., 1942. The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics. *Pet. Trans. AIME* 146, 54-62.
- Beaucaire, C., Michelot, J.-L., Savoye, S., Cabrera, J., 2008. Groundwater characterisation and modelling of water-rock interaction in an argillaceous formation (Tournemire, France). *Appl. Geochem.* 23, 2182-2197.
- Berne, P., Bachaud, P., Fleury, M., 2010. Diffusion Properties of Carbonated Caprocks from the Paris Basin. *Oil & Gas Science and Technology* 65, 473-484.
- Bildstein, O., Trotignon, L., Perronnet, M., Jullien, M., 2006. Modelling iron-clay interactions in deep geological disposal conditions. *Phys. Chem. Earth* 31, 618-625.
- Bildstein, O., Kervévan, C., Lagneau, V., Delaplace, P., Credoz, A., Audigane, P., Perfetti, E., Jullien, M., 2010. Integrative modeling of caprock integrity in the context of CO<sub>2</sub> storage: evolution of transport and geochemical properties and impact on performance and safety assessment. *Oil Gas Sci. Technol.* 65 (3), 481-502.
- Bosbash, D., 2002. Linking molecular-scale barite precipitation mechanisms with macroscopic crystal growth rates. *Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry: A Tribute to David A. Crerar*, The Geochemical Society, Special Publication 7, 97-110.
- Boving, T.B., Grathwohl, P., 2001. Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. *J. Contam. Hydrol.* 53, 85-100.
- Bourdon, B., Bureau, S., Andersen, M.B., Pili, E., Hubert, A., 2009. Weathering rates from top to bottom in a carbonate environment. *Chem. Geol.* 258, 275-287.
- Brosse, E., Bildstein, O., Swennen, R., 2005. Gas-Water-Rock Interactions Induced by Reservoir Exploitation, CO<sub>2</sub> Sequestration, and Other Geological Storage. *Oil & Gas Science and Technology* 60, 9-18.
- Carrier, W.D., 2003. Goodbye, Hazen; Hello Kozeny-Carman. *J. Geotech. Geoenviron. Eng.*, DOI:10.1061/(ASCE)1090-0241(2003)129:11(1054).
- Chagneau, A., Tournassat, C., Steefel, C.I., Bourg, I.C., Gaboreau, S., et al., 2015a. Complete Restriction of <sup>36</sup>Cl- Diffusion by Celestite Precipitation in Densely Compacted Illite. *Environ. Sci. Tech. Letters*, 2, 139-143, DOI: 10.1021/acs.estlett.5b00080.

- Chagneau, A., Claret, F., Enzmann, F., Kersten, M., Heck, S., Madé, B., Schaefer, T., 2015b. Mineral Precipitation-induced porosity reduction and its effect on transport parameters in diffusion-controlled porous media. *Geochem. Trans.*, DOI 10.1186/s12932-015-0027-z.
- Dauzeres, A., Le Bescop, P., Sardini, P., Cau Dit Coumes, C., 2010. Physicochemical investigation of clayey/cement-based materials interaction in the context of geological waste disposal: experimental approach and results. *Cem. Concr. Res.* 40, 1327–1340.
- De Marsily, G., 1986. *Quantitative Hydrology*, Academic Press, San Diego.
- Descostes, M., Blin, V., Bazer-Bachi, F., Meier, P., Grenut, B., Radwan, J., Schlegel, M. L., Buschaert, S., Coelho, D., Tevissen, E., 2008. Diffusion of anionic species in Callovo-Oxfordian argillites and Oxfordian limestones (Meuse/Haute-Marne, France). *Appl. Geochem.* 23, 655–677.
- Descostes, M., Pili, E., Felix, O., Frasca, B., Radwan, J., Juery, A., 2012. Diffusive parameters of tritiated water and uranium in chalk. *J. Hydrol.* 452–453, 40–50.
- Didierjean, S., Maillet, D., Moyne, C., 2004. Analytical solutions of one-dimensional macrodispersion in stratified porous media by the quadrupole method: convergence to an equivalent homogeneous porous medium. *Advances in Water Resources* 27, 657–667.
- Gaboreau, S., Lerouge, C., Dewonck, S., Linard, Y., Bourbon, X., Fialips, C., et al. 2012. In-situ interaction of cement paste and shotcrete with claystones in deep disposal context. *Am. J. Sci.* 312, 314–356, DOI: 10.2475/03.2012.03.
- Gimmi, T., Flühler, H., 1998. Mixing-cell boundary conditions and apparent mass balance errors for advective–dispersive solute transport. *J. Contam. Hydrol.* 33, 101–131.
- Grunau, H.R., 1987. A worldwide look at the caprock problem. *Journal of Petroleum Geology* 10, 245-266.
- Jenni, A., Mäder, U., Lerouge, C., Gaboreau, S., Schwyn, B., 2014. In situ interaction between different concretes and opalinus clay. *Phys. Chem. Earth Solid Earth A/B/C* 70–71, 71–83.
- Judat, B., Kind, M., 2004. Morphology and internal structure of barium sulfate—derivation of a new growth mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science* 269, 341–353.
- Katz, G.E., Berkowitz, B., Guadagni, A., Marteen, W.S., 2011. Experimental and modeling investigation of multicomponent reactive transport in porous media. *J. Contam. Hydrol.* 120-121, 27–44.
- Kosakowski, G., Berner, U., 2013. The evolution of clay rock/cement interfaces in a cementitious repository for low and intermediate level radioactive waste. *Phys. Chem. Earth* 64, 65–86.
- Le Gallo, Y., Bildstein, O., Brosse, E., 1998. Coupled reaction-flow modeling of diagenetic changes in reservoir permeability, porosity, and mineral compositions. In: Steefel, C.I., Van Cappellen, P. Eds., *Reactive Transport Modeling of Natural Systems*. *J. Hydrol.* 1–4., pp. 366–388.
- Li, Y.H., Gregory, S., 1974. Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 703-714.

- Luquot, L., Gouze, P., 2009. Experimental determination of porosity and permeability changes induced by massive injection of CO<sub>2</sub> into carbonate reservoirs. *Chemical Geology* 265, 148–159, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.03.028.
- Luquot, L., Andreani, M., Gouze, P., Camps, P., 2012. CO<sub>2</sub> percolation experiment through chlorite/zeolite-rich sandstone (Pretty Hill Formation – Otway Basin–Australia). *Chemical Geology* 294–295, 75–88, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.11.018.
- Luquot, L., Rodriguez, O., Gouze, P., 2013. Experimental Characterization of Porosity Structure and Transport Property Changes in Limestone Undergoing Different Dissolution Regimes, Transport in Porous Media, DOI 10.1007/s11242-013-0257-4.
- Molins, S., Trebotich, D., Yang, L., Ajo-Franklin, J.B., Ligocki, T.J., Shen, C.P., Steefel, C.I., 2014. Pore-scale controls on calcite dissolution rates from flow-through laboratory and numerical experiments. *Environ. Sci. Technol.* 48, 7453–7460, DOI:10.1021/es5013438.
- Moridis, G.J., 1998. A Set of Semi-Analytical Solutions for Parameter Estimation in Diffusion Cell Experiments. *Report LBNL-41857*, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, California.
- Nabawy, B.S., 2015. Impacts of the pore- and petro-fabrics on porosity exponent and lithology factor of Archie's equation for carbonate rocks. *Journal of African Earth Sciences* 108, 101–114. DOI.org/10.1016/j.jafrearsci.2015.04.014.
- Nagaraja, B.M., Abimanyu, H., Jung, K.D., Yoo, K.S., 2007. Preparation of mesostructured barium sulfate with high surface area by dispersion method and its characterization. *Journal of Colloid and Interface Science* 316, 645–651.
- Noiriel, C., 2015. Resolving Time-dependent Evolution of Pore-Scale Structure, Permeability and Reactivity using X-ray Microtomography. *Reviews Mineralogy & Geochemistry* 80, 247–285, DOI.org/10.2138/rmg.2015.80.08.
- Parkhurst, D. L., Appelo, C. A. J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2), USGS Water Resources Inv. Report 99-4259, U.S. Geological Survey: Washington, DC.
- Poonosamy, J., Kosakowski, G., Van Loon, L.R., Maeder, U., 2015. Dissolution–precipitation processes in tank experiments for testing numerical models for reactive transport calculations: Experiments and modelling. *J. Contam. Hydrol.* 177–178, 1–17. DOI.org/10.1016/j.jconhyd.2015.02.007.
- Potgieter, J.H., Strydom, C.A., 1996. An investigation into the correlation between different surface area determination techniques applied to various limestone-related compounds. *Cement and Concrete Research* 26, 1613–1617.
- Prieto, M., Putnis, A., Fernandez-Diaz, L., 1990. Factors controlling the kinetics of crystallisation: Supersaturation evolution in a porous medium. Application to baryte crystallisation. *Geol. Mag.* 127, 485–95.
- Putnis, A., Fernandez-Diaz, L., Prieto, M., 1992. Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba, Sr)SO<sub>4</sub> solid solution. *Nature* 358, 743–745.

- Savoye, S., Page, J., Puente, C., Imbert, C., Coelho, D., 2010. A new experimental approach for studying diffusion through an intact and unsaturated medium: A case study with Callovo-Oxfordian argillite. *Environ. Sci. Technol.* 44, 3698–3704.
- Savoye, S., Goutelard, F., Beaucaire, C., Charles, Y., Fayette, A., Herbette, M., Y., Larabi, Coelho, D., 2011. Effect of temperature on the containment properties of argillaceous rocks: The case study of Callovo–Oxfordian claystones. *J. Contam. Hydrol.* 125, 102-112.
- Savoye, S., Beaucaire, C., Fayette, A., Herbette, M., Coelho, D., 2012a. Mobility of caesium through the Callovo-Oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environ. Sci. Technol.* 46, 2633–2641.
- Savoye, S., Frasca, B., Grenut, B., Fayette, A., 2012b. How mobile is iodide in the Callovo–Oxfordian claystones under experimental conditions close to the in situ ones? *J. Contam. Hydrol.* 142-143, 82-92.
- Savoye, S., Beaucaire, C., Grenut, B., Fayette, A., 2015. Impact of the solution ionic strength on strontium diffusion through the Callovo-Oxfordian clayrocks: An experimental and modeling study. *Appl. Geochem.* 61, 41-52, DOI.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.011.
- Schackelford, C.D., 1991. Laboratory diffusion testing for waste disposal: a review. *J. Contam. Hydrol.* 7, 177–217.
- Shih, W.-Y., Rahardianto, A., Lee, R.-W., Cohen, Y., 2005. Morphometric characterization of calcium sulfate dihydrate (gypsum) scale on reverse osmosis membranes. *Journal of Membrane Science* 252, 253-263.
- Steeffel, C.I., Appelo, C.A.J., Arora, B., Jacques, D., Kalbacher, T., Kolditz, O., et al., 2015. Reactive transport codes for subsurface environmental simulation. *Comput. Geosci.* 19, 445-478, DOI:10.1007/s10596-014-9443-x.
- Tartakowsky, A.M., Redden, G., Lichtner, P.C., Scheibe, T.D., Meakin, P., 2008. Mixing-induced precipitation: experimental study and multiscale numerical analysis. *Water Resour. Res.* 44, 1–19.
- Winsauer, W.O., Shearin, H.M., Masson, P.H., Williams, M., 1952. Resistivity of brine-saturated sands in relation to pore geometry. *Bull. Am. Assoc. Pet. Geol.* 36, 253–277.
- Xie, M., Mayer, U., Claret, F., Alt-Epping, P., Jacques, D., Steefel, C., Chiaberge, C., Simunek, J., 2015. Implementation and evaluation of permeability-porosity and tortuosity-porosity relationships linked to mineral dissolution-precipitation. *Comput. Geosci.* 19, 655-671, DOI 10.1007/s10596-014-9458-3.
- Xu, T., Apps, J.A., Pruess, K., 2005. Mineral sequestration of carbon dioxide in sandstone-shale system. *Chem. Geol.* 217, 295–318.
- Zhang, J., Nancollas, G.H., 1992. Influence of calcium/sulfate molar ratio on the growth rate of calcium sulfate dihydrate at constant supersaturation. *Journal of Crystal Growth* 118, 287-294.

## Figure captions

Figure 1. Cumulative amount of HDO measured in the outlet reservoir (a) for the gypsum two successive diffusion experiment and (b) for the barite experiments. The simulated curved using the semi-analytical solution for pure diffusion (dashed red).

Figure 2. Normalized reactant concentrations versus time (a) for the cationic reactants and (b) for sulfate.

Figure 3. SEM images displaying (a) the gypsum front and (b) barite minerals having precipitating within the chalk matrix. Figure (c) and (d) display respectively the EDS-SEM map of the sulfur, outlining the gypsum distribution, and the EDS-SEM map of the sulfur and the barium outlining the barite distribution.

Figure 4. Porosity average versus time in (a) the gypsum experiment and (b) in the barite experiment. Squares and triangles denote the porosity evaluated from the mass balance. Lines denote the simulation results.

Figure 5. Simulated data for the gypsum experiment. (a) HDO diffusion data. The simulated curved using the semi-analytical solution for pure diffusion (dashed red lines) and using Crunchflow with (plain blue) and without (plain red) porosity reduction triggered by the gypsum precipitation. (b) The reactant concentrations versus time. (c) The counter ion concentrations versus time. The dashed lines denote Crunchflow results in figures b and c. (d) Simulated porosity profiles at different times.

Figure 6. Simulated data for the barite experiment. (a) HDO diffusion data. The simulated curved using the semi-analytical solution for pure diffusion (dashed redlines) and using Crunchflow with (plain blue) and without (plain red) porosity reduction triggered by the gypsum precipitation. (b) The reactant concentrations versus time. (c) The counter ion concentrations versus time. The dashed lines denote Crunchflow results in figures b and c. (d) Simulated porosity profiles at different times.

## Table Caption

Table 1. Chemical composition of the synthetic solutions prepared for the reactive diffusion experiments.

Figure 1:

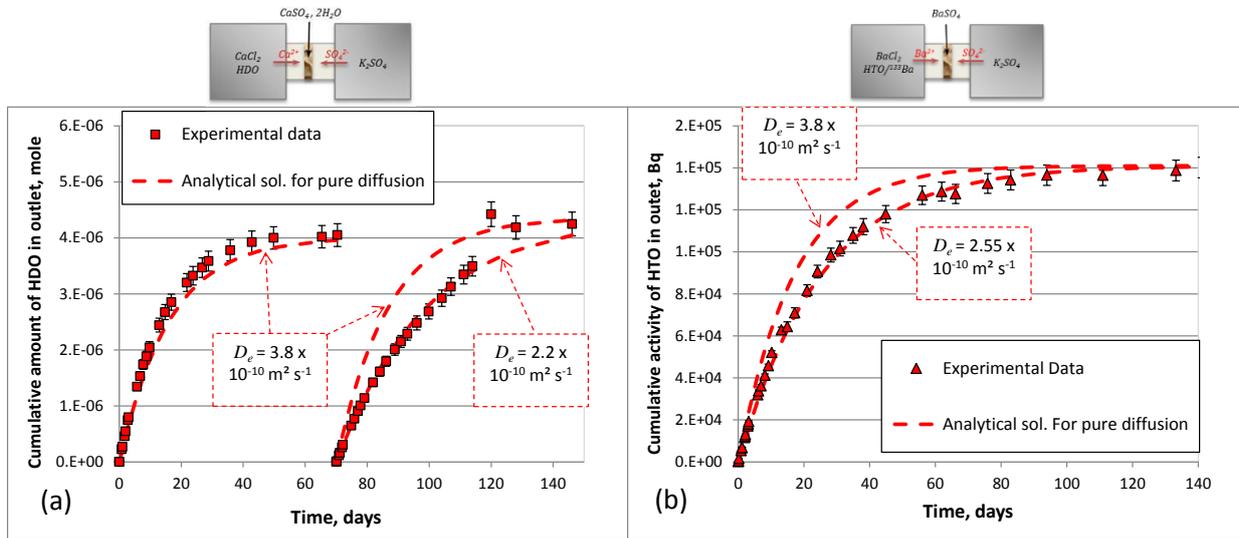


Figure 2

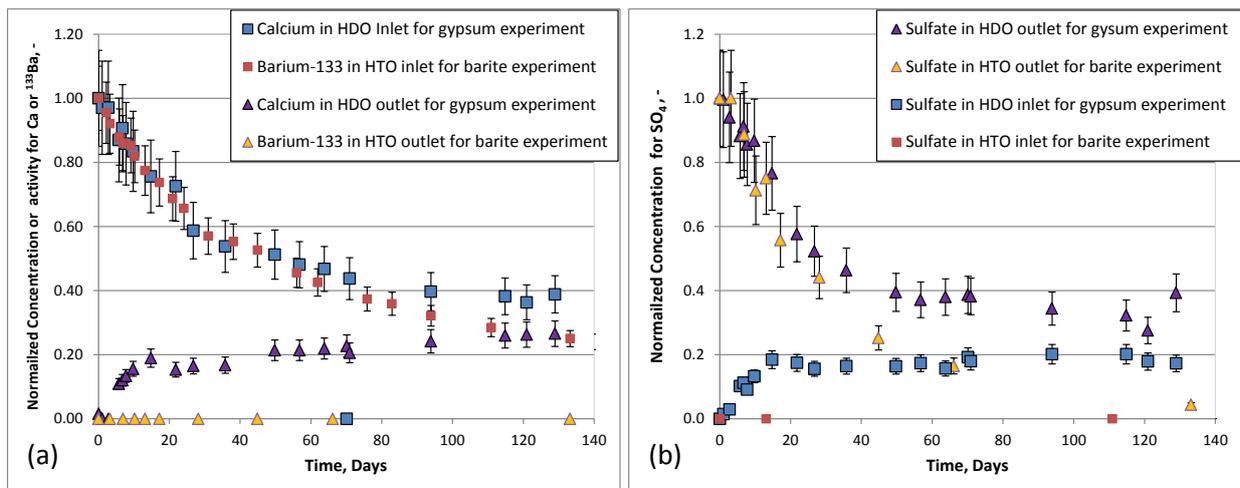


Figure 3

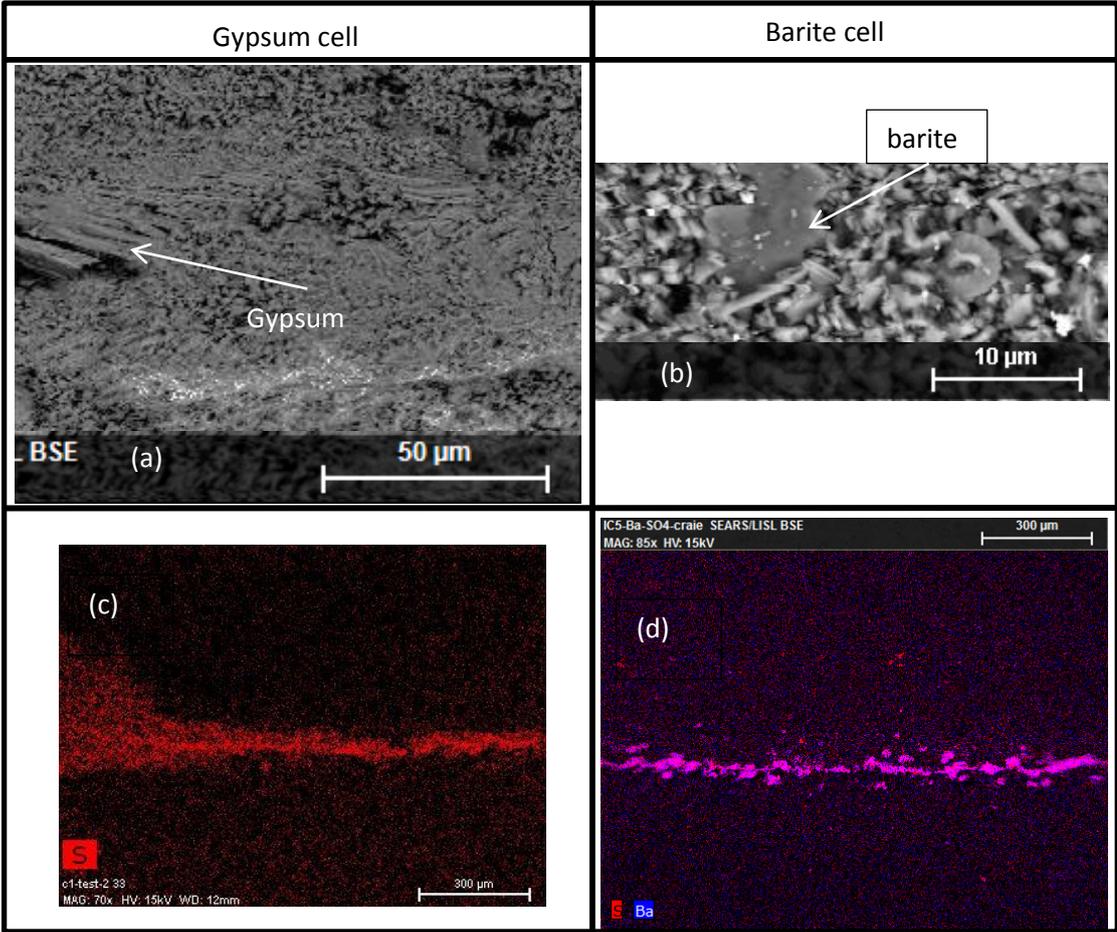


Figure 4

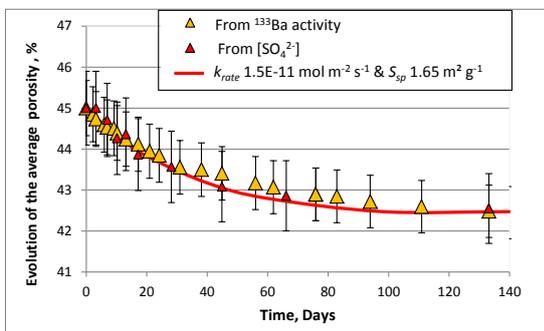
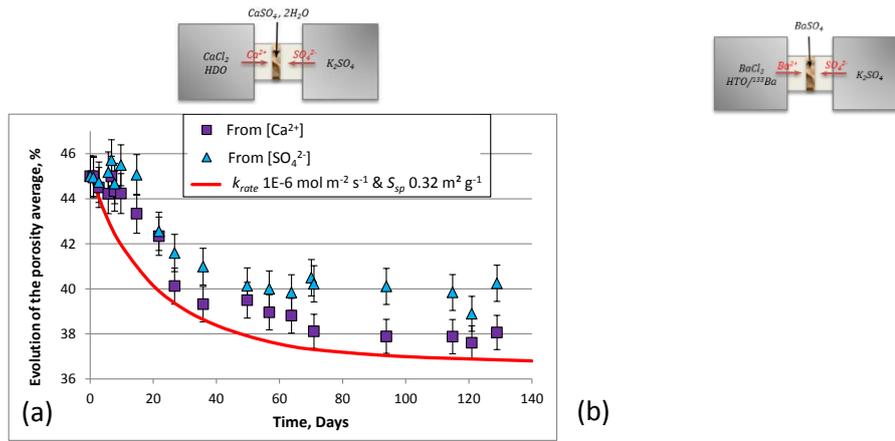


Figure 5.

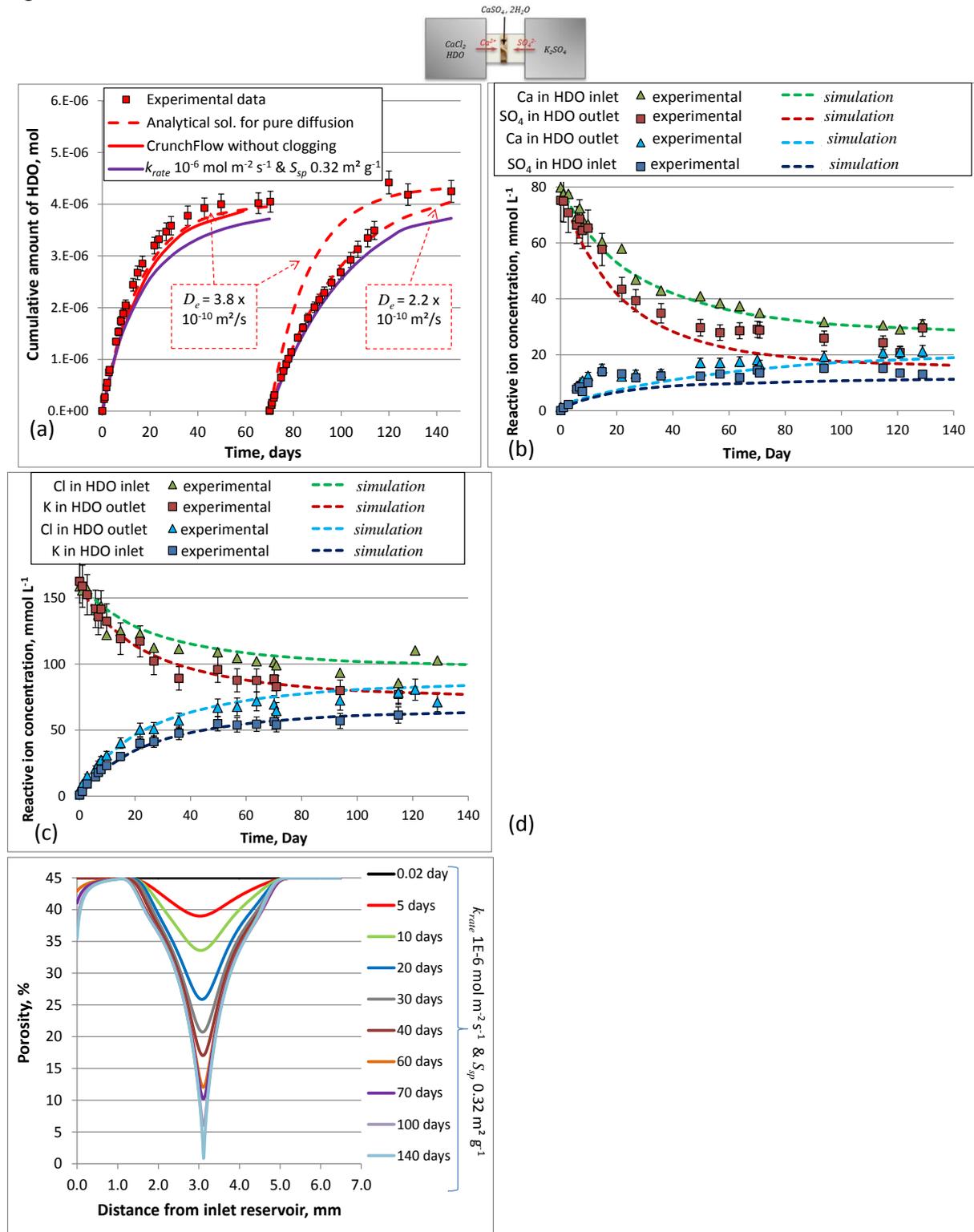
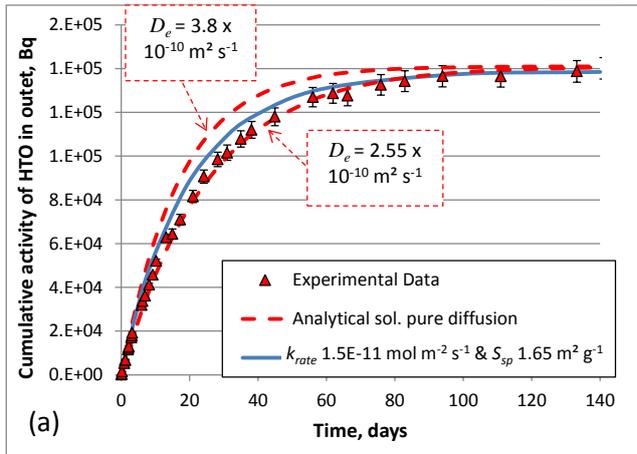
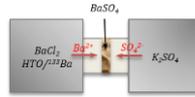


Figure 6.



(b)

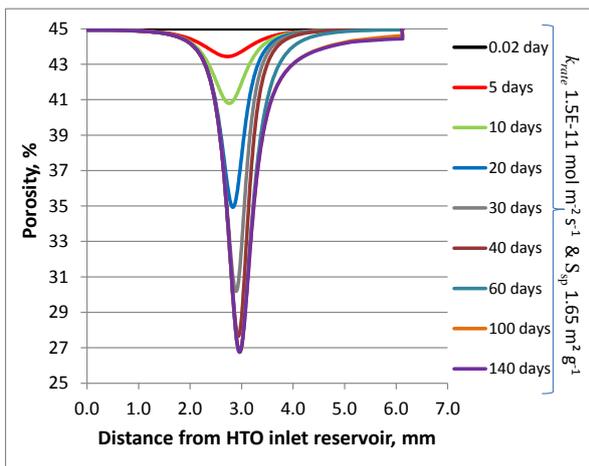
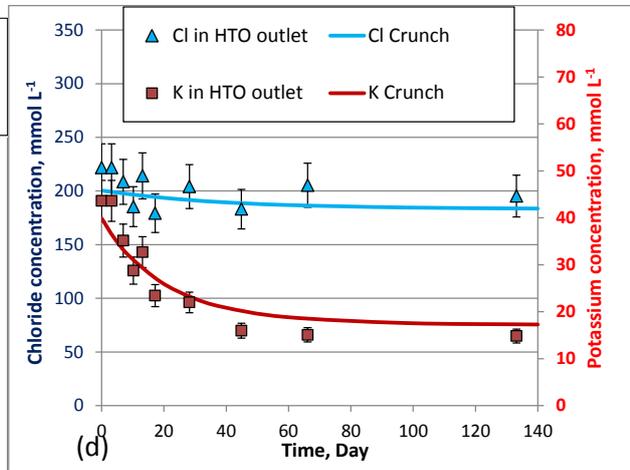
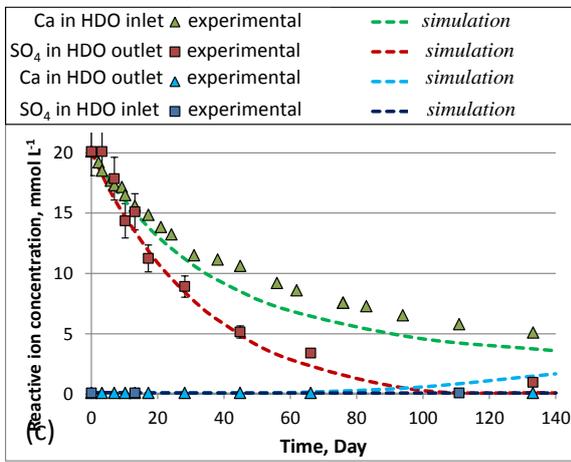


Table 1

|             | experiment |           |            | experiment |            |
|-------------|------------|-----------|------------|------------|------------|
|             |            | HDO inlet | HDO outlet | HTO inlet  | HTO outlet |
| <b>Na</b>   | 159.40     | 0.50      | 0.89       | 119.40     | 159.40     |
| <b>K</b>    | -          | -         | 160.20     | -          | 40.00      |
| <b>Ca</b>   | 20.62      | 80.50     | 1.25       | 20.62      | 20.62      |
| <b>Mg</b>   | 0.07       | 0.07      | 0.07       | 0.07       | 0.07       |
| <b>Ba</b>   | -          | -         | -          | 20.00      | -          |
| <b>Cl</b>   | 200.20     | 161.30    | 1.34       | 200.39     | 200.20     |
| <b>SO4</b>  | -          | -         | 80.10      | -          | 20.00      |
| <b>HCO3</b> | 0.39       | 0.23      | 2.12       | 0.39       | 0.39       |

## Supplementary Material

I. Fatnassi, S. Savoye, C. Wittebroodt, O. Bildstein, W. Ezzouhri, P. Arnoux, V. Dettleux, P. Guze

Experimental characterization and Modeling of coupled diffusion reaction mechanisms in  
low-permeability rocks

- 1. Fluid composition at the inlet and outlet reservoirs**
- 2. Calculation of the saturation index for gypsum**
- 3. Post-mortem observations**
- 4. Multicomponent diffusion calculations versus « unique diffusion » calculations**
- 5. Sensitivity analysis of the specific surface area parameter**

## 1. Fluid composition at the inlet and outlet reservoirs

The evolution of the major ion concentrations in the inlet and outlet reservoirs is reported in Tables S1 and S2 for the gypsum experiment and in Tables S3 and S4 for the barite experiment.

*Table S1. Concentration measured for the fluid sampled in the HDO inlet reservoir of the gypsum experiment.*

| Sampling time<br>Day | [Na <sup>+</sup> ]<br>mmol/L | [K <sup>+</sup> ]<br>mmol/L | [Mg <sup>2+</sup> ]<br>mmol/L | [Ca <sup>2+</sup> ]<br>mmol/L | [Cl <sup>-</sup> ]<br>mmol/L | [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]<br>mmol/L |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--|
| 0.06                 | 4.5                          | 0.8                         |                               | 79.8                          | 158.8                        | 0  |
| 1.05                 | 4.7                          | 3.5                         |                               | 77.5                          | 155.7                        | 1.1  |
| 2.77                 | 4.8                          | 9.2                         |                               | 77.5                          | 156.5                        | 2.2  |
| 5.77                 | 1.3                          | 14.5                        | 0.5                           | 69.5                          | 140.7                        | 7.7  |
| 6.77                 | 1.5                          | 17.8                        | 0.5                           | 72.4                          | 137.2                        | 8.4  |
| 7.76                 | 4.7                          | 20.0                        |                               | 68.5                          | 143.7                        | 6.8  |
| 9.77                 | 1.4                          | 23.0                        | 0.5                           | 66.6                          | 122.0                        | 10.0                                       |
| 14.77                | 1.3                          | 30.0                        | 0.5                           | 60.4                          | 124.8                        | 13.9                                       |
| 21.81                | 4.7                          | 40.0                        |                               | 57.9                          | 122.8                        | 13.1                                       |
| 26.78                | 1.4                          | 41.1                        | 0.4                           | 46.9                          | 112.2                        | 11.7                                       |
| 35.80                | 1.4                          | 47.5                        | 0.4                           | 42.9                          | 111.2                        | 12.4                                       |
| 49.80                | 4.9                          | 54.9                        |                               | 40.9                          | 108.8                        | 12.3                                       |
| 56.77                | 3.2                          | 53.9                        | 0.1                           | 38.4                          | 104.4                        | 13.1                                       |
| 63.79                | 3.2                          | 54.4                        | 0.1                           | 37.3                          | 102.0                        | 11.8                                       |
| 70.11                | 1.6                          | 56.2                        | 0.4                           | 37.3                          | 101.4                        | 14.5                                       |
| 70.93                | 0.5                          | 54.0                        | 0.3                           | 34.9                          | 98.9                         | 13.5                                       |
| 93.88                | 0.3                          | 56.9                        | 0.3                           | 31.7                          | 93.3                         | 15.2                                       |
| 114.86               | 0.4                          | 61.4                        | 0.3                           | 30.5                          | 85.6                         | 15.2                                       |
| 120.93               |                              |                             |                               |                               | 110.2                        | 13.5                                       |
| 128.92               |                              |                             |                               |                               | 102.6                        | 13.0                                       |

Table S2. Concentration measured for the fluid sampled in the HDO outlet reservoir of the gypsum experiment.

| Sampling time<br>Day | [Na <sup>+</sup> ]<br>mmol/L | [K <sup>+</sup> ]<br>mmol/L | [Mg <sup>2+</sup> ]<br>mmol/L | [Ca <sup>2+</sup> ]<br>mmol/L | [Cl <sup>-</sup> ]<br>mmol/L | [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]<br>mmol/L |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|--|
| 0.06                 | 6.4                          | 162.4                       | 0.0                           | 1.3                           | 5.1                          | 75.2                                       |
| 1.05                 | 7.1                          | 158.9                       | 0.0                           |                               | 8.9                          | 74.9                                       |
| 2.77                 | 7.1                          | 152.4                       | 0.0                           |                               | 15.1                         | 70.8                                       |
| 5.77                 | 2.8                          | 141.7                       | 0.1                           | 8.7                           | 20.7                         | 66.4                                       |
| 6.77                 | 3.2                          | 135.7                       | 0.1                           | 9.6                           | 24.2                         | 68.6                                       |
| 7.76                 | 7.0                          | 141.4                       | 0.0                           | 10.7                          | 27.3                         | 64.4                                       |
| 9.77                 | 2.8                          | 132.3                       | 0.1                           | 12.5                          | 30.9                         | 65.3                                       |
| 14.77                | 3.4                          | 119.1                       | 0.2                           | 15.1                          | 40.1                         | 57.6                                       |
| 21.81                | 7.7                          | 117.1                       | 0.0                           | 12.2                          | 50.3                         | 43.4                                       |
| 26.78                | 3.0                          | 102.1                       | 0.2                           | 13.1                          | 50.6                         | 39.3                                       |
| 35.80                | 2.8                          | 89.1                        | 0.2                           | 13.4                          | 57.1                         | 34.8                                       |
| 49.80                | 7.1                          | 95.7                        | 0.0                           | 17.1                          | 66.9                         | 29.7                                       |
| 56.77                | 4.7                          | 87.7                        |                               | 17.1                          | 67.5                         | 27.9                                       |
| 63.79                | 4.7                          | 87.5                        |                               | 17.5                          | 71.7                         | 28.6                                       |
| 70.11                | 2.6                          | 88.6                        | 0.3                           | 18.2                          | 69.3                         | 29.1                                       |
| 70.93                | 0.4                          | 82.8                        | 0.1                           | 16.4                          | 64.3                         | 28.7                                       |
| 93.88                | 0.5                          | 79.8                        | 0.2                           | 19.3                          | 72.3                         | 25.9                                       |
| 114.86               | 0.5                          | 76.9                        | 0.2                           | 20.7                          | 78.2                         | 24.3                                       |
| 120.93               |                              |                             |                               |                               | 80.6                         | 20.7                                       |
| 128.92               |                              |                             |                               |                               | 71.0                         | 29.6                                       |

Figure S1 shows the evolution of the inert counter ion concentrations, i.e. chloride for calcium and potassium for sulfate for the gypsum experiment. One can notice a regular evolution until the concentration reach an asymptotic value corresponding to the quasi-equilibrium of concentrations between the two reservoirs.

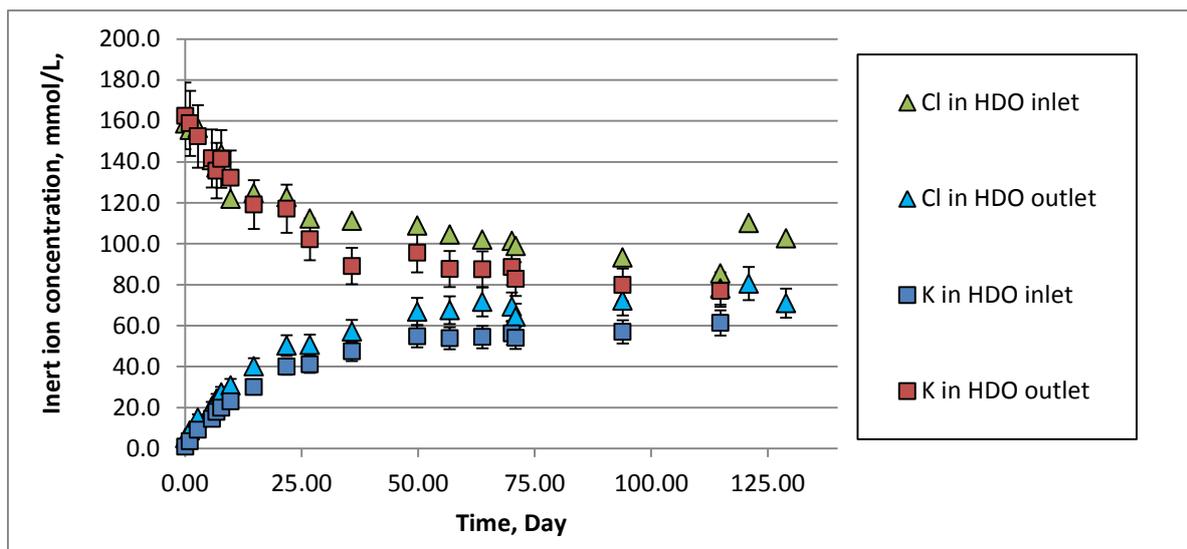


Figure S1. Evolution of Cl and K concentrations as a function of time in the gypsum cell.

Note that it was possible to interpret the potassium diffusion using the semi-analytical solution for through-diffusion (Figure S2) because there was no potassium initially both in chalk and the HDO inlet reservoirs.

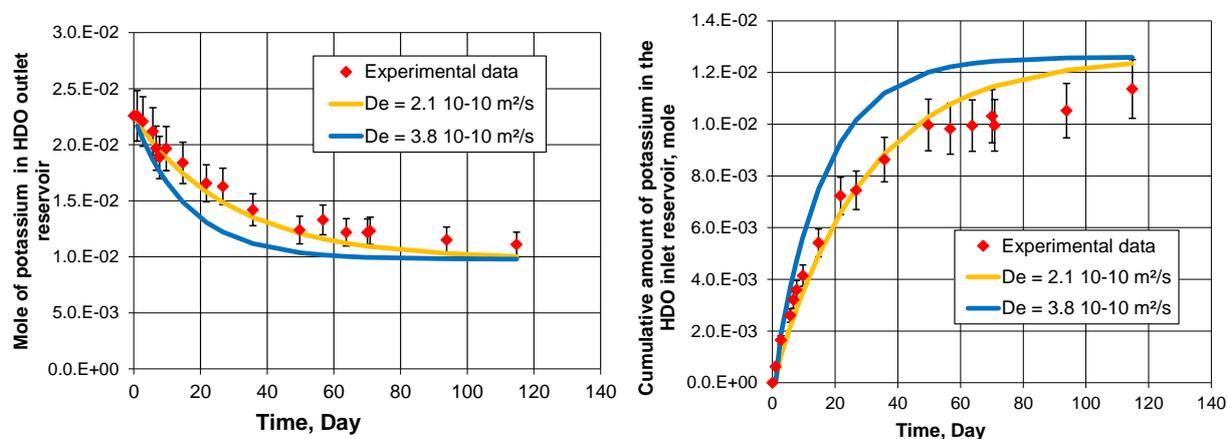


Figure S2. Computed potassium diffusion in the HDO inlet and outlet reservoirs using the semi-analytical solution for pure diffusion without clogging.

The data were better reproduced with a  $D_e$  value equal to half of the water tracer  $D_e$  determined in the raw chalk samples. This tendency can be accounted for by the fact that potassium co-diffused with sulfate in the experiment. Therefore, because the diffusion coefficient of sulfate in pure water ( $D_{w(SO_4^{2-})} = 1.07 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ ) is half of water tracer  $D_w$ , the species slowed down potassium.

Table S3.  $[Ba^{2+}]$  and  $[SO_4^{2-}]$  concentration measured in the HTO Inlet reservoir of the barite experiment.

| Sampling time Day | $[Ba^{2+}]$ from $^{133}Ba$ mmol/L | $[SO_4^{2-}]$ mmol/L |
|-------------------|------------------------------------|----------------------|
| 0.02              | 20.0                               | < 0.01               |
| 2.22              | 19.1                               |                      |
| 3.22              | 18.4                               |                      |
| 5.93              | 17.6                               |                      |
| 6.95              | 17.2                               |                      |
| 9.19              | 17.1                               |                      |
| 10.22             | 16.4                               |                      |
| 13.14             | 15.5                               | < 0.01               |
| 17.20             | 14.7                               |                      |
| 20.95             | 13.7                               |                      |
| 24.13             | 13.1                               |                      |
| 30.98             | 11.4                               |                      |
| 38.10             | 11.1                               |                      |
| 44.90             | 10.5                               |                      |
| 56.00             | 9.1                                |                      |
| 61.90             | 8.5                                |                      |
| 75.90             | 7.5                                |                      |
| 82.90             | 7.5                                |                      |
| 93.93             | 7.2                                |                      |
| 110.94            | 6.4                                | < 0.01               |
| 133.20            | 5.7                                |                      |
| 140.98            | 5.0                                | < 0.01               |

Potassium and sulfate concentrations in  $mEq.L^{-1}$  measured in the HTO outlet reservoir is given in

Figure S3.

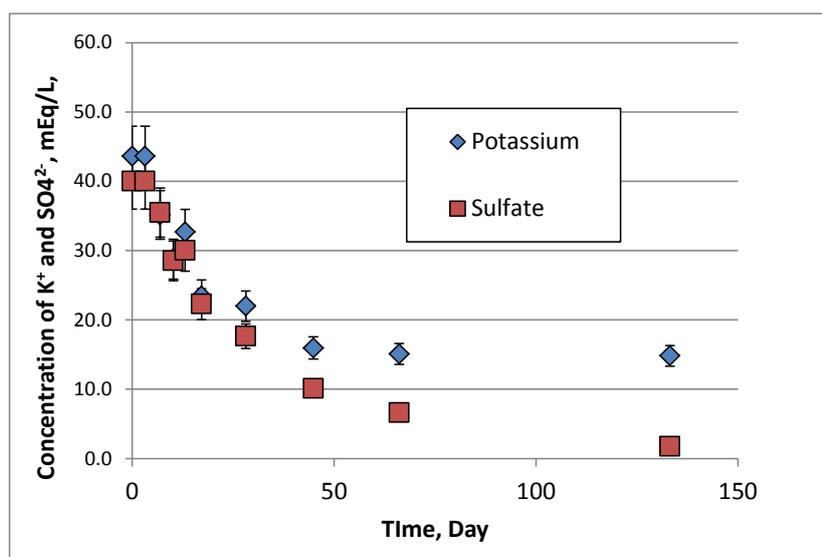


Figure S3. Comparison of K and SO<sub>4</sub> concentration versus time in the HTO outlet reservoir for the barite experiment.

It is noteworthy that, while the sulfate concentration continued to decrease regularly, the potassium concentration stopped decreasing after less than 50 days. Indeed, potassium concentration reached the equilibrium between the inlet and outlet reservoirs, while sulfate continued to react with barium.

Table S4. Composition of the fluid recurrently sampled in the HTO outlet reservoir during the barite experiment. Note that the <sup>133</sup>Ba concentration in all the samples was below the detection limit (< 0.01 mmol L<sup>-1</sup>).

| Sampling time<br>Day | [Na <sup>+</sup> ]<br>mmol/L | [K <sup>+</sup> ]<br>mmol/L | [Ca <sup>2+</sup> ]<br>mmol/L | [Cl]<br>mmol/L | [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]<br>mmol/L |
|----------------------|------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|----------------|--|
| 0.02                 | 165.4                        | 43.6                        | 27.3                          | 221.8          | 20.0                                       |
| 3.22                 | 165.4                        | 43.6                        | 27.3                          | 221.8          | 20.0                                       |
| 6.95                 | 145.3                        | 35.1                        | 23.8                          | 208.5          | 17.7                                       |
| 10.22                | 129.3                        | 28.7                        | 21.0                          | 185.4          | 14.3                                       |
| 13.14                | 157.0                        | 32.7                        | 25.5                          | 214.1          | 15.0                                       |
| 17.20                | 122.7                        | 23.4                        | 19.7                          | 179.3          | 11.1                                       |
| 28.17                | 144.0                        | 22.0                        | 23.3                          | 204.1          | 8.8  |
| 44.90                | 127.5                        | 16.0                        | 19.8                          | 183.0          | 5.5  |
| 66.13                | 132.6                        | 15.1                        | 21.3                          | 205.3          | 3.3  |
| 133.20               | 129.0                        | 14.8                        | 21.4                          | 195.3          | 0.9  |

## 2. Calculation of the saturation index for gypsum

The gypsum saturation index was calculated using the Phreeqc software for each of the sampled volume of fluid in the inlet and outlet reservoirs. Figure S4 shows that the saturation is rapidly achieved in both reservoirs for  $t > 10$  days.

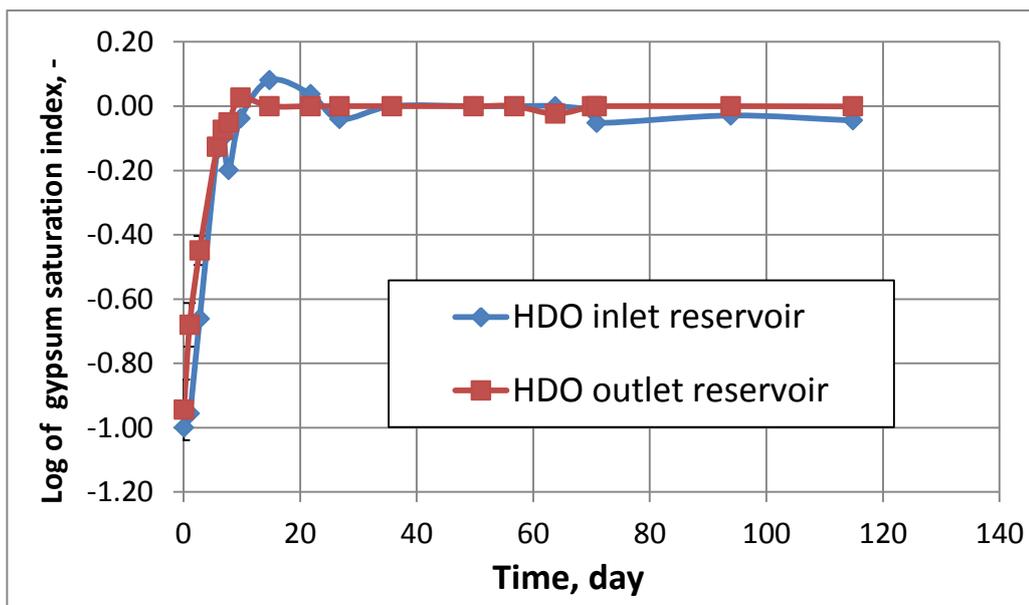


Figure S4. Gypsum saturation versus time measured in the inlet and outlet reservoir.

### 3. Post-mortem observations

Figure S5 and Figure S6 show optical pictures of the chalk samples after their dismantling.

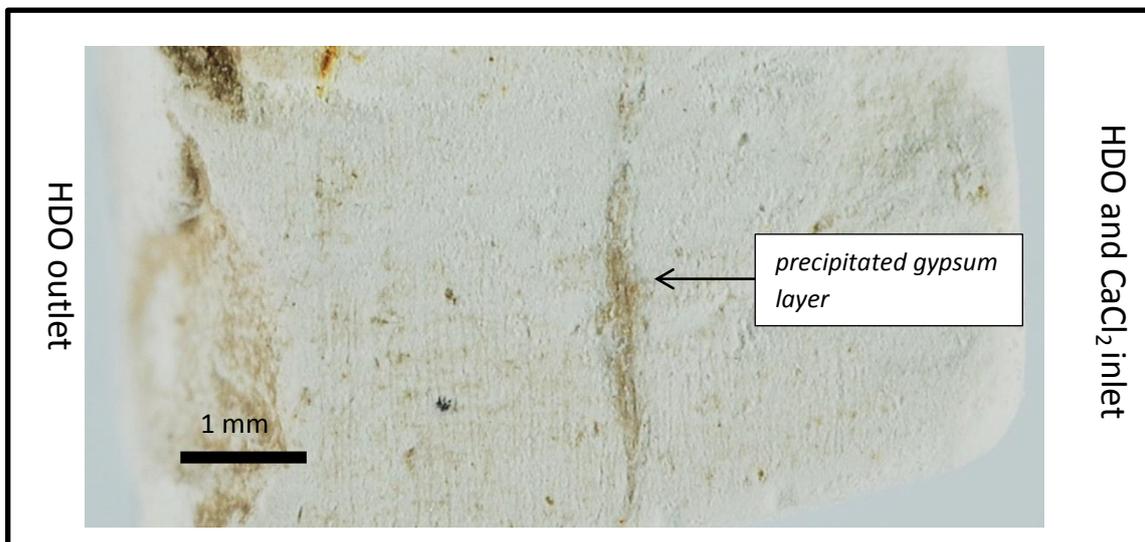


Figure S5. Photograph of the chalk sample displaying the gypsum precipitate.



Figure S6. Photograph of the chalk sample displaying the barite precipitate.

#### 4. Multicomponent diffusion calculations versus « unique diffusion » calculations

Figure S7 shows the evolution of the chemistry composition in solutions for the reactants (A) and the counter ions (B). The multicomponent diffusion calculations better reproduced these data than the calculations made with a unique diffusion coefficient set to  $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

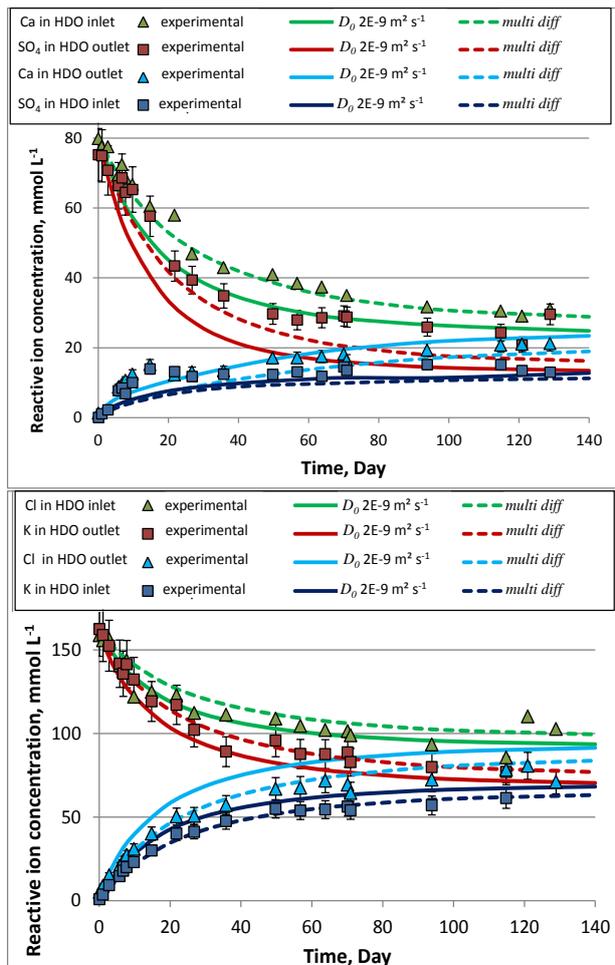


Figure S7. Evolution of the chemistry composition in solutions for the reactants (A) and the counter ions (B). Dashed lines correspond to the simulated data using the multi component diffusion mode, while plain lines a unique  $D_0$ .

The porosity profiles calculated with the two approaches is given in Figure S8. The use of multicomponent diffusion model tends to shift the precipitation front to the HDO inlet reservoir, which is consistent with the fact that  $D_0$  of sulfate is higher than that of calcium.

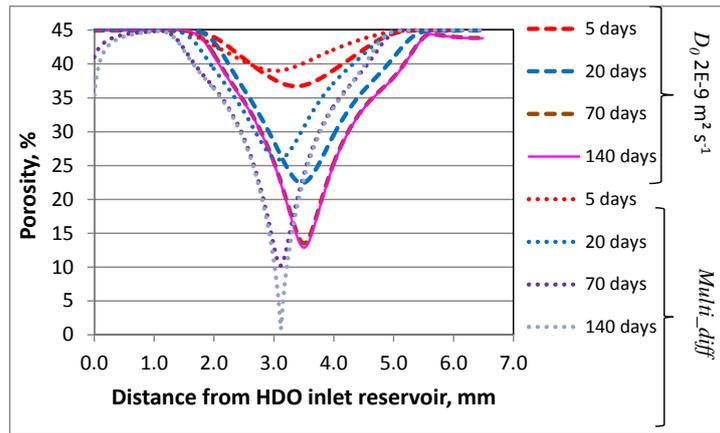


Figure S8. Comparison of the simulated porosity profiles over time derived either from multicomponent diffusion calculations or from “unique diffusion” calculations

### 5. Sensitivity analysis of the specific surface area parameter

The sensitivity of CrunchFlow reactive transport results to the specific surface area value was investigated for the gypsum experiment conditions and using a unique  $D_0$  value set to  $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Starting from the value of  $S_{sp} = 0.32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  corresponding to that already used by, we tested a very high value, certainly unrealistic,  $S_{sp} = 7 \times 10^7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and a lower value of  $0.05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The simulations run with the highest value of  $S_{sp}$  led to a total porosity clogging after less than 40 days (Figure S9), associated with a precipitate thickness remaining far larger than that observed experimentally (Figure S9C). Conversely, the use of a  $S_{sp}$  value about six times lower than our reference value ( $S_{sp} = 0.32 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) resulted in simulated HDO diffusion curve and porosity average data very close to those derived from our reference value, while the thickness of the front tended to broaden. Finally, this sensitivity analysis shows that the specific surface area parameter has a weak influence on the water tracer diffusion, except when a total clogging is achieved.

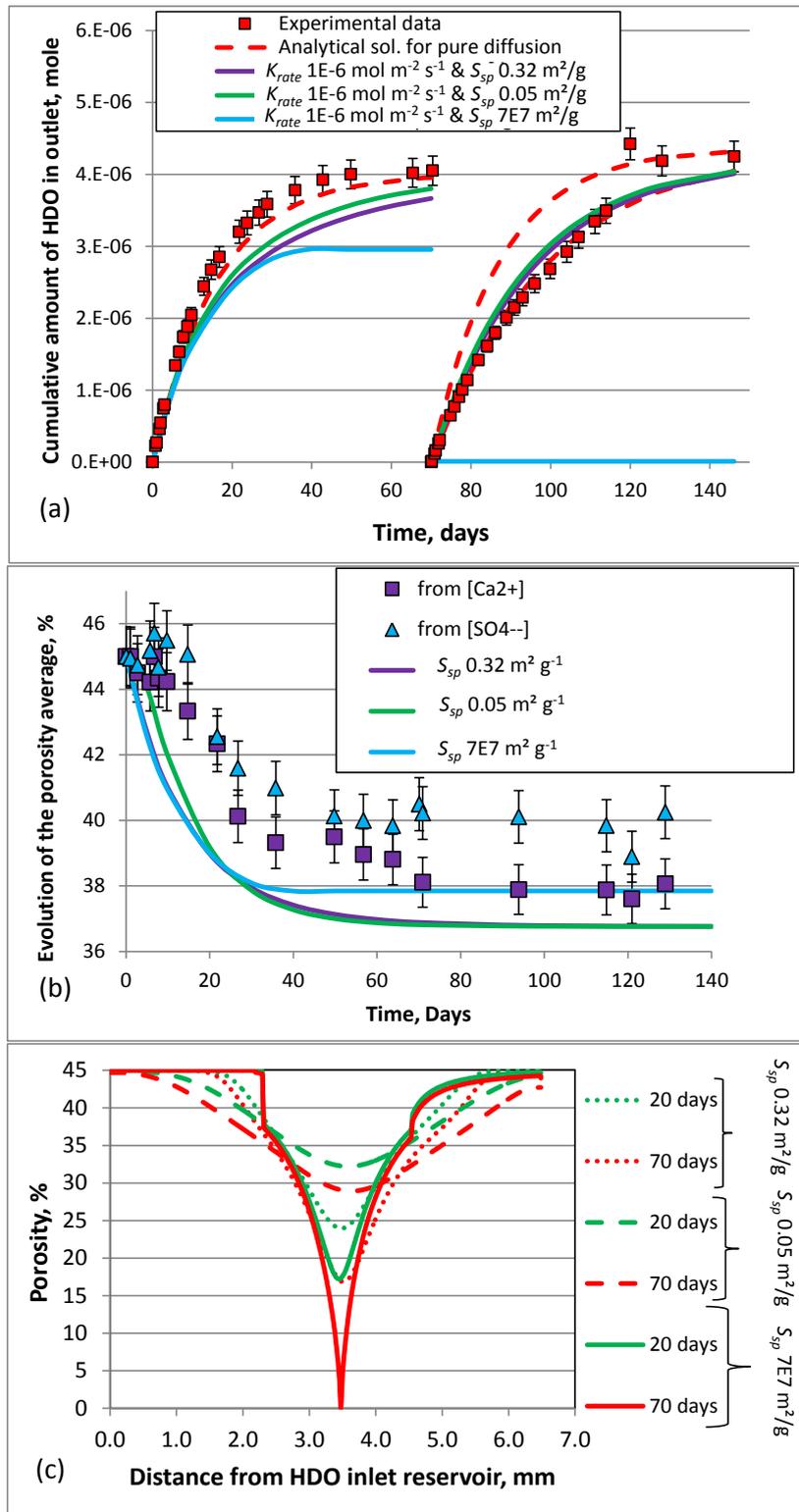


Figure S9. (a) HDO diffusion curve versus time, (b) sample averaged porosity versus time and (c) porosity profile for  $t = 20$  days and 70 days for different values of  $S_{sp}$ .