

Contents

I Introduction

<i>by: Ingmar GRENTHE and Ignasi PUIGDOMENECH</i>	1
I.1 Models and modelling	1
I.1.1 The need for models	3
I.1.2 Verification and validation of models	3
I.1.3 Modelling stages for complex systems	4
I.2 Laboratory systems <i>vs.</i> complex systems encountered in nature and in science/technology	5
I.3 Modelling methodologies for complex systems	8
I.4 Some simple physical and chemical models	12
I.5 Under what circumstances can we make predictions of the time evolution of chemical systems?	13
I.6 Some additional considerations on chemical modelling	18
I.6.1 Sources of thermodynamic data	19
I.6.2 Using tabulated thermodynamic data	21
I.7 Chapitre I : Introduction (French translation of Chapter I)	22

II Symbols, Standards, and Conventions

<i>by: Ingmar GRENTHE and Ignasi PUIGDOMENECH</i>	35
II.1 Symbols, terminology and nomenclature	35
II.1.1 Symbols and terminology	35
II.1.2 Reference codes	35
II.1.3 Chemical formulae and nomenclature	38
II.1.4 Phase designators	38
II.1.5 Systems and their components	40
II.1.5.1 Components in redox reactions	41
II.1.6 Processes	41
II.1.7 Thermodynamic data	41
II.1.8 Equilibrium constants	43
II.1.8.1 Protonation of a ligand	44
II.1.8.2 Formation of metal ion complexes	44
II.1.8.3 Solubility constants	46
II.1.8.4 Equilibria involving the addition of a gaseous ligand	46
II.1.8.5 Surface coordination reactions	47
II.1.8.6 Redox equilibria	48
II.1.9 pH	53
II.2 Units and conversion factors	54
II.3 Standard and reference conditions	56
II.3.1 Standard state	56
II.3.2 Standard state pressure	58

II.3.3	Reference temperature	58
II.4	Fundamental physical constants	58
II.5	Graphical representations of equilibrium systems	58
III	Chemical Background for the Modelling of Reactions in Aqueous Systems	
	<i>by: Ingmar GRENTHE, Wolfgang HUMMEL and Ignasi PUIGDOMENECH</i>	69
III.1	Introduction	69
III.2	Factors that influence the equilibrium properties of chemical reactions in aqueous systems	72
III.2.1	Chemical characteristics of metal ions	72
III.2.2	Water as a solvent	75
III.2.2.1	Solvation and complex formation, ion-ion and ion-dipole interactions	75
III.2.2.2	Ion-ion and ion-dipole interactions	77
III.2.2.3	Ligands and their chemical characteristics	79
III.2.2.4	Qualitative features of complex formation reactions	82
III.3	Classification of metal complexes	85
III.4	The thermodynamics of complex formation reactions	88
III.5	Complex formation, a competitive process	89
III.5.1	The pH dependence of complex formation reactions	91
III.5.2	Polynuclear complex formation	91
III.5.3	The stoichiometry of hydroxide complexes	91
III.5.4	Competition between different metal ions for the same ligand	94
III.6	Theoretical framework for the estimation of equilibrium constants	96
III.6.1	On the magnitude of equilibrium constants and the ratios between equilibrium constants for successive complex formation reactions	96
III.6.2	Estimation of equilibrium constants for ternary complexes	98
III.6.3	On the use of correlations for the prediction of equilibrium constants	103
III.6.3.1	Correlations based on the size and charge of the metal ion	104
III.6.3.2	Ligand field theory and Irving and Williams series	107
III.6.4	Correlations based on properties of the ligand	108
III.6.5	Correlations between equilibrium constants, $\log_{10} K$, of different metal ions	109
III.6.6	Correlations between successive equilibrium constants	113
III.6.7	An example of the use of estimation methods for the modelling of a complex aquatic system, the influence of oxalate on U(VI) speciation	114
III.7	Some aspects of chemical kinetics	124
III.7.1	Reactions in homogeneous aqueous systems	125
III.7.2	The temperature dependence of rate constants	126
III.7.2.1	Dynamics of acid/base and complex formation reactions	126
III.7.2.2	Dynamics of electron transfer reactions	127
III.7.2.3	Catalysis and biologically mediated reactions	128
III.7.2.4	Photochemical reactions	128
III.7.3	The steady-state concept for flow systems	128
III.7.4	Rates and mechanisms of heterogeneous equilibria	129
IV	Solubility Limitations: An “Old Timer’s” View	
	<i>by: Rolf GRAUER</i>	131
IV.1	Einleitung	131
IV.2	Über Inhalt und Qualität von geochemischen Datenbasen	133
IV.2.1	“The Law of Mythical Numbers”	133
IV.2.2	. . . and “The Handbook of Unstable, Exotic and Nonexistent Compounds”	135
IV.2.3	Der Vergleich von Datenbasen: Ein Weg zu besseren Werten ?	135

IV.3	Löslichkeitslimiten im Nahfeld: Das Beispiel Americium	136
IV.3.1	Löslichkeitsbestimmende Phasen	136
IV.3.2	Die Rolle der Lanthaniden	137
IV.3.3	Verglaste Abfälle	138
IV.3.4	Löslichkeitslimiten im Nahfeld: welche Festphasen ?	138
IV.4	Löslichkeitslimiten im Fernfeld: Das Beispiel Nickel	138
IV.4.1	Die Modellierung der Nickel-Löslichkeit	139
IV.4.2	Zur Geochemie des Nickels	140
IV.4.3	Löslichkeitslimiten im Fernfeld ?	141
IV.5	Schlussbemerkungen	141
IV.6	Solubility limitations: An “old timer’s” view (English translation of Chapter IV)	144
V	Binding Models for Humic Substances	
	<i>by: Wolfgang HUMMEL</i>	153
V.1	Introduction	153
V.2	What are humic substances ?	154
V.3	Metal ion binding of humic substances	155
V.3.1	The experimental data	155
V.3.2	Variations in component concentration	157
V.3.2.1	The simplest model	157
V.3.2.2	Mixed-ligand models	161
V.3.2.3	Variable stoichiometry models	163
V.3.2.4	The multi-site models	166
V.3.2.5	The continuous distribution models	169
V.3.3	Variations in pH	174
V.3.3.1	Empirical functions	174
V.3.3.2	Proton exchange reactions	175
V.3.3.3	Electrostatic effects	179
V.3.4	Variations in ionic strength	185
V.3.4.1	Empirical functions	186
V.3.4.2	Electrostatic effects	186
V.3.5	What is the best humic binding model?	188
V.4	Problem solving strategies	190
V.4.1	Models used as research tools	190
V.4.2	Models used as assessment tools	191
V.4.2.1	The “conservative roof” approach for performance assessment	191
V.4.2.2	Competition of other complexes	195
V.4.2.3	Application of laboratory data in performance assessment	201
VI	Metal Ion Binding by Humic Substances	
	<i>by: James H. EPHRAIM and Bert ALLARD</i>	207
VI.1	Introduction	207
VI.2	General overview	208
VI.2.1	Isolation and extraction of humic substances	209
VI.2.2	Characterisation methods	209
VI.2.3	Redox properties of humic substances	212
VI.3	Solution chemistry of humic substances	213
VI.3.1	Proton interactions with humic substances	213
VI.3.1.1	Discrete ligand models	213
VI.3.1.2	Continuous distribution models	221
VI.3.1.3	Discrete models versus continuous distribution models	222
VI.3.2	Models for the interaction of metals with humic/fulvic acids	223

VI.3.2.1	Discrete ligand models	225
VI.3.2.2	Continuous distribution models	226
VI.3.2.3	Factors affecting the overall complex formation function	226
VI.3.2.4	Competitive binding of various metal ions to humic substances	227
VI.3.3	Data needs for modelling the role of humic substances	228
VI.3.3.1	Review of studies on interactions between humic substances and metal ions	231
VI.4	Modelling example: speciation of Eu^{3+} in the environment in presence of humic substances and Ca^{2+}	232
VI.4.1	Relevance of the exercise	241
VI.5	Summary	241
VII	Aqueous Speciation at the Interface Between Geological Solids and Groundwater	
	<i>by: Steven A. BANWART</i>	245
VII.1	Introduction	245
VII.2	Theoretical background	246
VII.2.1	Intermolecular forces at the solid-solution interface	246
VII.2.2	Mass balances for adsorbing substances: The concept of surface excess	246
VII.2.3	Stoichiometric adsorption reactions and the thermodynamic law of mass action	249
VII.2.4	Combining mass balances and thermodynamic mass laws: The adsorption isotherm	252
VII.2.4.1	The Langmuir adsorption isotherm	252
VII.2.4.2	A linear adsorption isotherm: The distribution coefficient	253
VII.2.5	The influence of solution speciation on adsorption	253
VII.3	Surface complexation	254
VII.3.1	Chemisorption of water: Formation of variable charged surfaces	254
VII.3.2	Adsorption of ligands and metals at the hydrated surface	254
VII.3.3	The pH dependence of adsorption	258
VII.3.4	Competitive adsorption	264
VII.3.5	Non-ideal behaviour: Activity corrections for surface coverage	267
VII.3.6	Charged surfaces and ion exchange	272
VII.3.6.1	Origins of surface charge	272
VII.3.6.2	The electrical double layer	275
VII.3.6.3	Ion exchange reactions	275
VII.3.7	Thermodynamic descriptions of complex adsorption systems	280
VII.4	Surface precipitation	281
VII.4.1	The transition from adsorption to surface precipitation	281
VII.4.2	The conditional solubility constant for surface precipitation/co-precipitation	282
VII.5	Implications for contaminant hydrogeology	283
VII.5.1	Reversible partitioning of contaminants	283
VII.5.2	Irreversible adsorption	286
VII.5.3	Coupling geochemistry and hydrogeology	287
VIII	Systematization and Estimation of Thermochemical Data on Silicates	
	<i>by: Surendra K. SAXENA</i>	289
VIII.1	Introduction	289
VIII.2	A systematized data base	291
VIII.2.1	Thermodynamics	292
VIII.2.1.1	Temperature dependence of the Gibbs free energy	292
VIII.2.1.2	Heat capacity at high temperature	292

VIII.2.2	The regression technique	295
VIII.2.3	The optimization technique	296
VIII.2.4	Data base	300
VIII.3	Estimation of enthalpy of silicates	300
VIII.3.1	Principles underlying empirical correlation	300
VIII.3.2	Tardy's method	300
VIII.3.3	The polyhedral approach	314
VIII.3.3.1	Chermak-Rimstidt method	314
VIII.3.3.2	A new polyhedral method	316
VIII.4	Estimation of entropy	320
VIII.4.1	Example of a calculation	321
VIII.5	Estimation of heat capacities of solids	322
VIII.6	Conclusions	322
IX	Estimations of Medium Effects on Thermodynamic Data	
	<i>by: Ingmar GRENTHE, Andrey V. PLYASUNOV and Kastriot SPAHIU</i>	325
IX.1	Introduction	325
IX.2	On the estimation of activity coefficients in electrolyte systems	327
IX.3	The Brønsted-Guggenheim-Scatchard model (SIT)	331
IX.3.1	Determination of ion interaction coefficients	341
IX.4	Other equations, approximately equivalent with the SIT model	345
IX.5	On the magnitude of the specific ion interaction coefficients	347
IX.5.1	Correlations among specific ion interaction parameters for cations	347
IX.5.2	Correlations among specific ion interaction parameters for complexes	350
IX.5.3	Correlations between $\Delta\varepsilon$ -values for chemical reactions	352
IX.6	The Pitzer equations	352
IX.7	Comparison of the SIT and the Pitzer models for the description of concentration-dependence of equilibrium constants of complex formation reactions in ionic media	355
IX.7.1	The determination of the Pitzer and the SIT parameters from the $\log_{10} K$ data	366
IX.8	The relationship between the SIT $\varepsilon(i, j)$ and the Pitzer $\beta_{ij}^{(0)}$ and $\beta_{ij}^{(1)}$ parameters for mean-activity coefficients	378
IX.8.1	The relationship between the $\Delta\varepsilon$ values in the SIT model and the $\Delta\beta^{(0)}$ and $\Delta\beta^{(1)}$ values in the Pitzer models for complex formation reactions at "trace" concentrations of reactants/products	383
IX.9	The use of the SIT at elevated temperatures	397
IX.9.1	Osmotic coefficient	397
IX.9.2	The analytical statements for partial and apparent molar properties of single electrolytes on the basis of the SIT model	398
IX.9.3	The Debye-Hückel limiting law slopes	400
IX.10	The concentration dependence of heats of reactions	406
IX.10.1	The calculation of the standard enthalpy of reaction from experimental $\Delta_r H_m$ data using the Pitzer equation	410
IX.10.2	The calculation of the standard enthalpy of a reaction from experimental $\Delta_r H_m$ data using the SIT model	412
IX.10.3	The extrapolation equations for the determination of the standard enthalpy of reaction from the experimental $\Delta_r H_m$ data based on the Pitzer and the SIT models	417
IX.11	Conclusions	424

X	Temperature Corrections to Thermodynamic Data and Enthalpy Calculations	427
	<i>by: Ignasi PUIGDOMENECH, Joseph A. RARD, Andrey V. PLYASUNOV and Ingmar GRENTHE</i>	
X.1	Introduction	427
X.2	Second-law extrapolations	429
X.2.1	The hydrogen ion convention	432
X.2.2	Approximations	434
X.2.2.1	Constant enthalpy of reaction	434
X.2.2.2	Constant heat capacity of reaction	434
X.2.2.3	Isoelectric and isocoulombic reactions	437
X.2.3	Calculation of $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}$ from temperature dependence of solubility	444
X.2.4	Alternative heat capacity expressions for aqueous species	447
X.2.4.1	DQUANT Equation	447
X.2.4.2	The revised Helgeson–Kirkham–Flowers model	448
X.2.4.3	The Ryzhenko–Bryzgalin model	455
X.2.4.4	The density or “complete equilibrium constant” model	465
X.3	Third-law method	469
X.3.1	Evaluation from high and low-temperature calorimetric data	470
X.3.2	Evaluation from high-temperature data	473
X.3.3	A brief comparison of enthalpies derived from the second and third-law methods	475
X.4	Estimation methods	476
X.4.1	Estimation methods for heat capacities	476
X.4.1.1	Heat capacity estimations for solid phases	476
X.4.1.2	Heat capacity estimations for aqueous species	477
X.4.1.3	Heat capacity estimation methods for reactions in aqueous solutions	482
X.4.2	Entropy estimation methods	483
X.4.2.1	Entropy estimation methods for solid phases	483
X.4.2.2	Entropy estimation methods for aqueous species	485
X.4.3	Examples	490
X.5	Concluding remarks	492
X.6	Acknowledgements	493
XI	Cellular Automaton Models of Reaction-Transport Processes	495
	<i>by: Theo KARAPIPERIS</i>	
XI.1	Introduction	495
XI.2	Cellular automata	498
XI.2.1	Historical development	498
XI.2.2	Elementary examples	499
XI.3	Cellular automata for transport with chemical reactions	503
XI.3.1	Models	503
XI.3.1.1	Transport	503
XI.3.1.2	Chemical reactions	507
XI.3.2	Applications	510
XI.3.2.1	$a + b \rightarrow c$	510
XI.3.2.2	Autocatalytic reactions	511
XI.3.2.3	Reactions with mineral surfaces	514
XI.4	Conclusion	522
XI.5	Acknowledgements	524

XII Modelling Solute Transport Using the Double Porous Medium Approach	525
<i>by: Andreas JAKOB</i>	
XII.1 Introduction	525
XII.2 Classification of transport phenomena	527
XII.3 Mass transport due to a concentration gradient	529
XII.3.1 Fickian dispersion	529
XII.3.2 Scale dependent dispersivity	537
XII.3.3 The problem of local averaging	538
XII.3.4 Sorption equations used in transport modelling	539
XII.3.5 The double porosity medium concept	545
XII.3.6 Effects of matrix diffusion and the effective surface sorption approximation	554
XII.3.7 Modelling methodology and further examples	564
XII.4 Acknowledgments	574
XII.5 Glossary	574
XIII The Pillars of Safety	577
<i>by: Jörg HADERMANN</i>	
XIII.1 Introduction	577
XIII.2 Reduction of release rate at the source	584
XIII.3 Retardation during transport	585
XIII.4 Dilution	588
XIV Trace Element Modelling	593
<i>by: Jordi BRUNO</i>	
XIV.1 Why are we concerned about trace metals ?	593
XIV.2 Some general aspects of (geo)chemical modelling	594
XIV.2.1 How did all this start ?	594
XIV.3 The methodology of geochemical modelling	596
XIV.3.1 The building blocks	596
XIV.3.2 The system data	596
XIV.3.3 The chemical and physical variability of subsurface environments	597
XIV.3.3.1 Physical conditions	597
XIV.3.3.2 Biological conditions	597
XIV.3.3.3 Variability of chemical conditions	597
XIV.3.4 Getting a feeling for the system. The conceptual model	599
XIV.3.4.1 The geological setting	600
XIV.3.4.2 The hydrogeological condition	603
XIV.3.4.3 A quantitative description of local disequilibrium. The Peclet, Damkohler and Lichtner parameters	605
XIV.3.4.4 The interaction of trace metals with major component solid phases	607
XIV.4 The objective of geochemical modelling efforts. Interpretation <i>vs.</i> prediction	612
XIV.4.1 An example of assessing the potential impact of an anthropogenic disturbance on a high-level nuclear waste repository. The effects of acid rain in the granitic geosphere	612
XIV.4.2 An example of calculating the maximum release concentrations of critical radionuclides from spent fuel disposal. How information from natural system studies can be used to narrow down unrealistic predictions.	615
XIV.5 Acknowledgments	621
XV Authors List	623
XVI Reference List	655

Table des matières

I	Introduction	
	<i>par : Ingmar GRENTHE et Ignasi PUIGDOMENECH</i>	1
I.1	Modèles et modélisation	1
I.1.1	Le besoin des modèles	3
I.1.2	Vérification et validation des modèles	3
I.1.3	Étapes de la modélisation de systèmes complexes	4
I.2	Systèmes de laboratoire <i>vs.</i> systèmes complexes rencontrés dans la nature et en science/technologie	5
I.3	Méthodologies de modélisation pour systèmes complexes	8
I.4	Quelques modèles physiques et chimiques simples	12
I.5	Sous quelles conditions pouvons-nous faire des prévisions sur l'évolution des systèmes chimiques au cours du temps ?	13
I.6	Considérations supplémentaires sur la modélisation	18
I.6.1	Sources de données thermodynamiques	19
I.6.2	Utilisation de données thermodynamiques présentées en tableaux	21
I.7	Chapitre I : Introduction (version française)	22
II	Symboles, normes et conventions	
	<i>par : Ingmar GRENTHE et Ignasi PUIGDOMENECH</i>	35
II.1	Symboles, terminologie et nomenclature	35
II.1.1	Symboles et terminologie	35
II.1.2	Codes des références	35
II.1.3	Formules chimiques et nomenclature	38
II.1.4	Désignation des phases	38
II.1.5	Les systèmes et leurs constituants	40
II.1.5.1	Les constituants dans les réactions d'oxydoréduction	41
II.1.6	Processus	41
II.1.7	Données thermodynamiques	41
II.1.8	Constantes d'équilibre	43
II.1.8.1	Capture d'un proton par un ligand	44
II.1.8.2	Formation de complexes d'ions métalliques	44
II.1.8.3	Constantes de solubilité	46
II.1.8.4	Équilibre faisant intervenir l'addition d'un ligand gazeux	46
II.1.8.5	Réactions de coordination en surface	47
II.1.8.6	Équilibres redox	48
II.1.9	pH	53
II.2	Unités et facteurs de conversion	54
II.3	Conditions standards et de référence	56
II.3.1	État standard	56
II.3.2	Pression de l'état standard	58
II.3.3	Température de référence	58
II.4	Constantes physiques fondamentales	58

II.5	Représentations graphiques de systèmes d'équilibre	58
III	Notions chimiques pour la modélisation de réactions dans des systèmes aqueux <i>par : Ingmar GRENTHE, Wolfgang HUMMEL et Ignasi PUIGDOMENECH</i>	69
III.1	Introduction	69
III.2	Facteurs affectant les propriétés d'équilibre des réactions chimiques dans les systèmes aqueux	72
III.2.1	Caractéristiques chimiques des ions métalliques	72
III.2.2	L'eau en tant que solvant	75
III.2.2.1	Solvatation et formation de complexes, interactions ion-ion et dipôle-ion	75
III.2.2.2	Interactions ion-ion et dipôle-ion	77
III.2.2.3	Les ligands et leurs caractéristiques	79
III.2.2.4	Caractéristiques qualitatives des réactions de complexation	82
III.3	Classification des complexes métalliques	85
III.4	Thermodynamique des réactions de complexation	88
III.5	La complexation, un processus de compétitions	89
III.5.1	Dépendance en fonction du pH des réactions de complexation	91
III.5.2	Formations de complexes polynucléaires	91
III.5.3	Stoichiométrie des complexes hydroxydes	91
III.5.4	Compétition entre différents ions métalliques pour le même ligand	94
III.6	Cadre théorique pour l'estimation des constantes d'équilibre	96
III.6.1	À propos des valeurs des constantes d'équilibre et de leurs rapports pour des réactions de complexation successives	96
III.6.2	Estimation de constantes d'équilibre pour des complexes ternaires	98
III.6.3	À propos de l'utilisation de corrélations pour la prévision de constantes d'équilibre	103
III.6.3.1	Corrélations basées sur la taille et la charge de l'ion métallique	104
III.6.3.2	Théorie du champ de ligands et séries d'Irving et de Williams	107
III.6.4	Corrélations basées sur les propriétés des ligands	108
III.6.5	Corrélations entre constantes d'équilibre, $\log_{10} K$, de différents ions métalliques	109
III.6.6	Corrélations entre constantes d'équilibre successives	113
III.6.7	Exemple d'utilisation de méthode d'estimation pour la modélisation d'un système aquatique complexe, influence de l'ion oxalate sur les formes chimiques de l'U(VI)	114
III.7	Quelques aspects de la cinétique chimique	124
III.7.1	Réactions en systèmes aqueux homogènes	125
III.7.2	Dépendance des constantes de vitesse en fonction de la température	126
III.7.2.1	Dynamique des réactions acido/basique et de complexation	126
III.7.2.2	Dynamique des réactions de transfert d'électrons	127
III.7.2.3	Réactions par voies catalytiques et biochimiques	128
III.7.2.4	Réactions photochimiques	128
III.7.3	Le concept du régime permanent pour les systèmes d'écoulements	128
III.7.4	Vitesses et mécanismes d'équilibres hétérogènes	129
IV	Les limitations de la solubilité : l'opinion d'un "vieux briscard" <i>par : Rolf GRAUER</i>	131
IV.1	Einleitung	131

IV.2	Über Inhalt und Qualität von geochemischen Datenbasen	133
IV.2.1	“The Law of Mythical Numbers”	133
IV.2.2	... and “The Handbook of Unstable, Exotic and Nonexistent Compounds”	135
IV.2.3	Der Vergleich von Datenbasen : Ein Weg zu besseren Werten ?	135
IV.3	Löslichkeitslimiten im Nahfeld : Das Beispiel Americium	136
IV.3.1	Löslichkeitsbestimmende Phasen	136
IV.3.2	Die Rolle der Lanthaniden	137
IV.3.3	Verglaste Abfälle	138
IV.3.4	Löslichkeitslimiten im Nahfeld : welche Festphasen ?	138
IV.4	Löslichkeitslimiten im Fernfeld : Das Beispiel Nickel	138
IV.4.1	Die Modellierung der Nickel-Löslichkeit	139
IV.4.2	Zur Geochemie des Nickels	140
IV.4.3	Löslichkeitslimiten im Fernfeld	141
IV.5	Schlussbemerkungen	141
IV.6	Les limitations de la solubilité : l’opinion d’un “vieux briscard” (version anglaise)	144
V	Modèles pour liaisons avec des substances humiques	
	<i>par : Wolfgang HUMMEL</i>	153
V.1	Introduction	153
V.2	Que sont les substances humiques	154
V.3	Liaisons d’un ion métallique avec des substances humiques	155
V.3.1	Les données expérimentales	155
V.3.2	Variations des concentrations des constituants	157
V.3.2.1	Le modèle le plus simple	157
V.3.2.2	Modèles à mélange de ligands	161
V.3.2.3	Modèles à stochiométrie variable	163
V.3.2.4	Modèles multi-sites	166
V.3.2.5	Modèles à distribution continue	169
V.3.3	Variations de pH	174
V.3.3.1	Fonctions empiriques	174
V.3.3.2	Réactions d’échanges de protons	175
V.3.3.3	Effets électrostatiques	179
V.3.4	Variations de force ionique	185
V.3.4.1	Fonctions empiriques	186
V.3.4.2	Effets électrostatiques	186
V.3.5	Quel est le meilleur modèle pour les liaisons humiques ?	188
V.4	Stratégies de résolutions de problèmes	190
V.4.1	Modèles en tant qu’outils de recherche	190
V.4.2	Modèles en tant qu’outils d’évaluation	191
V.4.2.1	L’approche conservative dans l’évaluation de la performance ..	191
V.4.2.2	Compétition d’autres complexes	195
V.4.2.3	Application des données de laboratoire dans l’évaluation de la performance	201
VI	Liaisons d’un ion métallique avec des substances humiques	
	<i>par : James H. EPHRAIM et Bert ALLARD</i>	207
VI.1	Introduction	207
VI.2	Vue d’ensemble générale	208
VI.2.1	Isolation et extraction des substances humiques	209

VI.2.2	Méthodes de caractérisation	209
VI.2.3	Propriétés d'oxydoréduction des substances humiques	212
VI.3	Chimie des solutions des substances humiques	213
VI.3.1	Interactions des protons avec les substances humiques	213
VI.3.1.1	Modèles à ligands discrétisés	213
VI.3.1.2	Modèles à distribution continue	221
VI.3.1.3	Modèles discrétisés contre modèles à distribution continue ..	222
VI.3.2	Modèles pour l'interaction des métaux avec les acides humiques/ fulviques	223
VI.3.2.1	Modèles à ligands discrétisés	225
VI.3.2.2	Modèles à distribution continue	226
VI.3.2.3	Facteurs affectant le mécanisme général de complexation ..	226
VI.3.2.4	Compétition entre différents ions métalliques pour la formation de liaisons avec les substances humiques	227
VI.3.3	Les besoins en données pour modéliser le rôle des composés humiques	228
VI.3.3.1	Examen critique d'études sur les interactions entre substances humiques et ions métalliques	231
VI.4	Exemple de modélisation : détermination des formes chimiques de l'Eu ³⁺ présentes dans un milieu contenant des substances humiques et Ca ²⁺	232
VI.4.1	Intérêt de l'exercice	241
VI.5	Résumé	241
VII	Espèces chimiques en solution à l'interface entre solides géologiques et eaux souterraines par : Steven A. BANWART	245
VII.1	Introduction	245
VII.2	Contexte théorique	246
VII.2.1	Forces intermoléculaires à l'interface solide-solution	246
VII.2.2	Bilans massiques des composés adsorbés : Le concept d'excès de surface	246
VII.2.3	Réactions d'adsorption stochiométrique et la loi thermodynamique d'action de masse	249
VII.2.4	Combinaisons des bilans massiques et des lois d'actions de masse : L'isotherme d'adsorption	252
VII.2.4.1	L'isotherme d'adsorption de Langmuir	252
VII.2.4.2	Une isotherme d'adsorption linéaire : Le coefficient de distribution	253
VII.2.5	Influence des espèces chimiques en solution sur l'adsorption	253
VII.3	Complexation en surface	254
VII.3.1	Chimisorption de l'eau : Formation de surfaces chargées de façon variable	254
VII.3.2	Adsorption de ligands et de métaux à la surface hydratée	254
VII.3.3	Dépendance de l'adsorption en fonction du pH	258
VII.3.4	Adsorption compétitive	264
VII.3.5	Comportement non-idéal : Corrections d'activité dues au recouvrement de la surface	267
VII.3.6	Surfaces chargées et échange ionique	272
VII.3.6.1	Origines de la charge de la surface	272
VII.3.6.2	La double couche électrique	275
VII.3.6.3	Réactions d'échange ionique	275

	VII.3.7	Descriptions thermodynamiques des systèmes d'adsorption complexes	280
VII.4		Précipitation en surface	281
	VII.4.1	La transition de l'adsorption à la précipitation en surface	281
	VII.4.2	La constante conditionnelle de solubilité pour la précipitation/ coprécipitation en surface	282
VII.5		Implications pour l'hydrogéologie des polluants	283
	VII.5.1	Partage réversible des polluants	283
	VII.5.2	Adsorption irréversible	286
	VII.5.3	Combinaison de la géochimie et de l'hydrogéologie	287
VIII		Systématisation et estimation de données thermochimiques de silicates	
		<i>par : Surendra K. SAXENA</i>	289
VIII.1		Introduction	289
VIII.2		Une banque de données systématisée	291
	VIII.2.1	Thermodynamique	292
		VIII.2.1.1 Dépendance en fonction de la température de l'énergie libre de Gibbs	292
		VIII.2.1.2 Capacité calorifique à hautes températures	292
	VIII.2.2	La technique de régression	295
	VIII.2.3	La technique d'optimisation	296
	VIII.2.4	Banque de données	300
VIII.3		Estimation d'enthalpie de silicates	300
	VIII.3.1	Principes sous-jacents de la corrélation empirique	300
	VIII.3.2	Méthode de Tardy	300
	VIII.3.3	L'approche polyédrique	314
		VIII.3.3.1 Méthode de Chermak-Rimstidt	314
		VIII.3.3.2 Nouvelle méthode polyédrique	316
VIII.4		Estimation d'entropie	320
	VIII.4.1	Exemple de calcul	321
VIII.5		Estimation de capacités calorifiques de solides	322
VIII.6		Conclusions	322
IX		Estimation de l'influence du milieu sur les données thermodynamiques	
		<i>par : Ingmar GRENTHE, Andrey V. PLYASUNOV et Kastriot SPAHIU</i>	325
IX.1		Introduction	325
IX.2		À propos de l'estimation des coefficients d'activité dans les systèmes	327
IX.3		Le modèle de Brønsted-Guggenheim-Scatchard (SIT)	331
	IX.3.1	Détermination des coefficients d'interaction ionique	341
IX.4		Autres équations, à peu près équivalentes au modèle SIT	345
IX.5		À propos de l'ordre de grandeur des coefficients spécifiques d'interaction ionique	347
	IX.5.1	Corrélations entre paramètres spécifiques d'interaction ionique pour cations	347
	IX.5.2	Corrélations entre paramètres spécifiques d'interaction ionique pour complexes	350
	IX.5.3	Corrélations entre valeurs de $\Delta\varepsilon$ pour réactions chimiques	352
IX.6		Les équations de Pitzer	352
IX.7		Comparaison entre les modèles de Pitzer et SIT pour la description de la dépendance en fonction de la concentration des constantes d'équilibre des réactions de complexation en milieu ionique	355

IX.7.1	Détermination des paramètres de Pitzer et SIT à partir des valeurs des $\log_{10} K$	366
IX.8	Relations entre les paramètres $\varepsilon_{(i,j)}$ du SIT et $\beta_{ij}^{(0)}$ $\beta_{ij}^{(1)}$ pour des coefficients d'activité moyenne	378
IX.8.1	Relations entre les valeurs de $\Delta\varepsilon$ du modèle SIT et celles de $\Delta\beta^{(0)}$ et $\Delta\beta^{(1)}$ du modèle de Pitzer pour les réactions de complexation avec des "traces" de réactifs/produits	383
IX.9	Utilisation du SIT à températures élevées	397
IX.9.1	Coefficient osmotique	397
IX.9.2	Expressions analytiques pour les propriétés molaires apparentes et partielles d'électrolytes seuls basés sur le modèle SIT	398
IX.9.3	Pentes des lois-limite de Debye-Hückel	400
IX.10	Dépendance en fonction de la concentration des chaleurs de réaction	406
IX.10.1	Calcul de l'enthalpie standard de réaction à partir des données expérimentales de $\Delta_r H_m$ en utilisant l'équation de Pitzer	410
IX.10.2	Calcul de l'enthalpie standard de réaction à partir des données expérimentales de $\Delta_r H_m$ en utilisant le modèle SIT	412
IX.10.3	Equations d'extrapolation pour la détermination de l'enthalpie standard de réaction à partir des données expérimentales de $\Delta_r H_m$ basées sur les modèles de Pitzer et SIT	417
IX.11	Conclusions	424
X	Corrections de température sur les données thermodynamiques et les calculs d'enthalpies par : Ignasi PUIGDOMENECH, Joseph A. RARD, Andrey V. PLYASUNOV et Ingmar GRENTHE	427
X.1	Introduction	427
X.2	Extrapolations de la deuxième loi de la thermodynamique.....	429
X.2.1	La convention de l'ion hydrogène	432
X.2.2	Approximations	434
X.2.2.1	Enthalpie constante de réaction	434
X.2.2.2	Capacité calorifique constante de réaction	434
X.2.2.3	Réactions isoélectrique et isocoulombique	437
X.2.3	Calcul de $\Delta_{sol} H_m$ à partir de la dépendance de la solubilité en fonction de la température	444
X.2.4	Autres possibilités d'expression de la capacité calorifique pour composés aqueux	447
X.2.4.1	Équation de DQUANT.....	447
X.2.4.2	Le modèle de Helgeson-Kirkham-Flowers révisé	448
X.2.4.3	Le modèle de Ryzhenko-Bryzgalin	455
X.2.4.4	Le modèle de densité ou de "constante d'équilibre atteint" ..	465
X.3	La méthode de la troisième loi de la thermodynamique	469
X.3.1	Évaluation à partir de données calorimétriques hautes et basses températures	470
X.3.2	Évaluation à partir de données hautes températures	473
X.3.3	Brève comparaison entre enthalpies tirées des méthodes des deuxième et troisième lois de la thermodynamique	475
X.4	Méthodes d'estimation	476
X.4.1	Méthodes d'estimation pour capacités calorifiques	476
X.4.1.1	Estimations de capacités calorifiques de phases solides	476
X.4.1.2	Estimations de capacités calorifiques de composés aqueux ..	477

	X.4.1.3	Méthodes d'estimations de capacités calorifiques pour réactions en solution aqueuse	482
	X.4.2	Méthodes d'estimation d'entropies	483
	X.4.2.1	Méthodes d'estimation d'entropies de phases solides ...	483
	X.4.2.2	Méthodes d'estimation d'entropies de composés aqueux	485
	X.4.3	Exemples	490
X.5		Conclusions	492
X.6		Remerciements	493
XI		Modèles d'automates cellulaires pour les processus de réaction-transport	
		<i>par : Theo KARAPIPERIS</i>	495
XI.1		Introduction	495
XI.2		Les automates cellulaires	498
	XI.2.1	Développement historique	498
	XI.2.2	Exemples élémentaires	499
XI.3		Automates cellulaires pour le transport avec réactions chimiques	503
	XI.3.1	Modèles	503
	XI.3.1.1	Transport	503
	XI.3.1.2	Réactions chimiques	507
	XI.3.2	Applications	510
	XI.3.2.1	$a + b \rightarrow c$	510
	XI.3.2.2	Réactions autocatalytiques	511
	XI.3.2.3	Réactions avec les surfaces minérales	514
XI.4		Conclusions	522
XI.5		Remerciements	524
XII		Modélisation du transport de solutés avec l'approche du milieu	
		doublement poreux <i>par : Andreas JAKOB</i>	525
XII.1		Introduction	525
XII.2		Classification des phénomènes de transport	527
XII.3		Transport de matière causé par un gradient de concentration	529
	XII.3.1	Dispersion de Fickian	529
	XII.3.2	Dispersivité en fonction des échelles	537
	XII.3.3	Le problème des moyennes locales	538
	XII.3.4	Équations de sorption utilisées dans la modélisation du transport	539
	XII.3.5	Le concept du milieu à double porosité	545
	XII.3.6	Effets de la diffusion dans la matrice et l'approximation de la surface effective de sorption	554
	XII.3.7	Méthodologie de la modélisation et exemples supplémentaires ...	564
XII.4		Remerciements	574
XII.5		Glossaire	574
XIII		Les piliers de la sûreté	
		<i>par : Jörg HADERMANN</i>	577
XIII.1		Introduction	577
XIII.2		Réduction des vitesses de rejets à la source	584
XIII.3		Retard pendant le transport	585
XIII.4		Dilution	588

XIV	Modélisation des éléments présents sous forme de traces	593
	<i>par : Jordi BRUNO</i>	
XIV.1	En quoi les métaux présents sous forme de traces nous concernent-ils ? ...	593
XIV.2	Quelques aspects généraux de la modélisation (géo)chimique	594
	XIV.2.1 Comment tout cela a-t-il commencé ?	594
XIV.3	Méthodologie de la modélisation géochimique	596
	XIV.3.1 Les pierres de l'édifice	596
	XIV.3.2 Les données du système	596
	XIV.3.3 Variabilité chimique et physique des environnements souterrains	597
	XIV.3.3.1 Conditions physiques	597
	XIV.3.3.2 Conditions biologiques	597
	XIV.3.3.3 Variabilité des conditions chimiques	597
	XIV.3.4 Ressentir le système. Le modèle conceptuel	599
	XIV.3.4.1 Le cadre géologique	600
	XIV.3.4.2 La condition hydrogéologique	603
	XIV.3.4.3 Description quantitative du déséquilibre local. Les	
	paramètres de Peclét, Damkohler et Lichtner	605
	XIV.3.4.4 Interaction des métaux présents sous forme de traces	
	avec les constituants majeurs des phases solides	607
XIV.4	L'objectif des efforts de modélisation géochimique. Interprétations <i>vs.</i>	
	prévisions	612
	XIV.4.1 Exemple de l'évaluation de l'impact potentiel d'une perturbation	
	anthropogénique sur un dépôt de déchets hautement radioactifs.	
	Effets des pluies acides sur la géosphère granitique	612
	XIV.4.2 Exemple de calcul des concentrations maximales de rejet de	
	radioéléments critiques provenant d'un dépôt de combustible	
	usagé. Comment utiliser des informations tirées d'études sur des	
	systèmes naturels pour limiter les prévisions irréalistes	615
XIV.5	Remerciements	621
XV	Liste des auteurs	623
XVI	Listes des références	655

List of Tables

I.1	Processes affecting the stability of metal containers	17
II.1	Symbols and terminology	36
II.2	Abbreviations for chemical processes	42
II.3	Unit conversion factors	54
II.4	Conversion factors of molarity to molality	55
II.5	Reference states for the elements	57
II.6	Fundamental physical constants	59
III.1	Coordination numbers and geometry for some metal ions and their complexes	74
III.2	Thermodynamic data for complex formation reactions	90
V.1	List of model assumptions	158
VI.1	Comparison of experimentally based overall degree of dissociation of Laurentide fulvic acid with the summation of computed contributions of five different acid sites to overall degree of dissociation	224
VI.2	Concentrations and equilibrium constants used in the calculation of the speciation of Eu(III) in ground and surface waters	235
VI.3	Parameters used in describing/modelling metal ion binding by humic substances	243
VII.1	Functional groups at the solid-water interface	256
VII.2	Stoichiometry, thermodynamic laws of mass action and capacity factors for solution and surface coordination reactions	259
VII.3	Cr ³⁺ and CrO ₄ ²⁻ adsorption on iron hydroxide	261
VII.4	Adsorption competition between sulfate and carbonate ions	265
VII.5	Non-ideal behaviour for sulphate adsorption on soil	270
VII.6	The relationship between surface charge and electrical double-layer potential	276
VII.7	Ion-exchange equilibria during dilution of saline groundwaters	279
VII.8	Comparison of reversible and irreversible adsorption effects on contaminant retardation	285
VIII.1	A thermochemical data base on silicates standard state enthalpy of formation from elements and molar entropy at 298.15 K	301
VIII.2	Results of regressed data on lattice energy and fictive polyhedral parameters	310
VIII.3	Regressed lattice enthalpy of the polyhedral units	319
VIII.4	Some estimated results	320
VIII.5	Data for use with Holland's entropy model	321
VIII.6	Coefficients for calculating the heat capacity of a solid	323
IX.1	Ion interaction coefficients, ϵ , for cations	335

IX.2	Ion interaction coefficients, ε , for anions	339
IX.3	Equilibrium constants for $\text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Cl}^+$	342
IX.4	Equilibrium constants for the dissociation of water in KCl solutions	369
IX.5	Regression results of data in Table IX.4	371
IX.6	Equilibrium constants for $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$ in NaClO_4 solutions	373
IX.7	Regression results for data in Table IX.6	374
IX.8	Quantitative relationship between the Pitzer parameters $\beta^{(0)}$ and $\beta^{(1)}$ and the SIT ε_γ parameters for different ion combinations	379
IX.9	Relation between the Pitzer and the SIT parameters for the complex formation reaction studied in different 1-1 supporting electrolytes	384
IX.10	Equilibrium constants for reaction $\text{Cd}^{2+} + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{CdNO}_2^+$ in NaClO_4 solutions	387
IX.11	Equilibrium constants for reaction $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$ in HClO_4 solutions	389
IX.12	Equilibrium constants for reaction $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+$ in NaClO_4 , LiClO_4 and $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ media	393
IX.13	Test of the SIT approach for some reactions at elevated temperatures in NaCl media	405
IX.14	Values of L_1 for some common electrolytes	409
IX.15	Results of the calculation of the $\Delta_r H_m^\circ$ value for $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ in NaCl medium	418
IX.16	Results of the experimental determinations of the $\Delta_r H_m$ for $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ in NaClO_4 medium	420
IX.17	Results of the least square determination of unknowns in fitting equations	421
IX.18	Experimental values of the enthalpy change for $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$ in NaClO_4 ionic medium	423
X.1	Temperature contributions in Eq. (X.20)	437
X.2	Equilibrium constants for the ionisation of carbonic acid	444
X.3	Ionic polarisabilities	456
X.4	T and p variation of the density and dielectric constant of liquid water	460
X.5	The calculated and experimental values of $\Delta_r S_m^\circ$, $\Delta_r C_{p,m}^\circ$ and $\Delta_r V_m^\circ$ for reaction $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$ at 298.15 K and 1 bar	463
X.6	Sublimation data of ruthenium	472
X.7	Third-law extrapolation of ruthenium data	472
X.8	Thermodynamic values for the reanalysis of sublimation data for ruthenium	474
X.9	Third-law extrapolation of ruthenium data without fixing entropies	474
X.10	Heat capacity parameters	479
X.11	Parameters for Khodakovskiy's equations	482
X.12	Contributions to entropies of solids	484
X.13	Magnetic (electronic) contributions to entropies at 298.15 K	486
XII.1	Table of coupled processes	528
XII.2	Values for some transport parameters used in the double porosity medium approximation (see text)	563
XII.3	Comparison of the volume-based sorption equilibrium distribution coefficient, K_d , for strontium from different laboratory experiments and from the Grimsel migration experiment	569
XII.4	Values of the best-fitting parameters and the minimum value for the χ^2 -merit function for two alternative calculations for iodide breakthrough in the Finnsjön migration experiment assuming either one or two preferential flow path(s)	574

XIII.1	Example compilation of features, events and processes for a deep geological repository	579
XIII.2	Maximum release rates from the near-field for some isotopes	585
XIII.3	Comparison of different sorption distribution constants as measured in the field and in the laboratory	589
XIII.4	Dose conversion factors for a hypothetical release	590
XIV.1	Ranges of physical, biological and chemical variables in subsurface environments	598
XIV.2	Characteristic reaction times for geochemical processes derived from primary data	604
XIV.3	Average residence times of water in main reservoirs	605
XIV.4	Characteristic reaction times for the processes describing the interaction of trace metals with major component solid phases	608
XIV.5	Comparison of the surface complexation model by [90DZO/MOR] and the conditional solubility constant approach	610
XIV.6	Modelling the effect of soil acidification on the stability of a granitic nuclear waste repository	614

Liste des tableaux

I.1	Processus affectant la stabilité des conteneurs métalliques	17
II.1	Symboles et terminologie	36
II.2	Abréviations pour les processus chimiques	42
II.3	Facteurs de conversions d'unités	54
II.4	Facteurs de conversion de molarité en molalité	55
II.5	États de références pour les éléments	57
II.6	Constantes physiques fondamentales	59
III.1	Nombres de coordination et géométrie de quelques ions métalliques et de leurs complexes	74
III.2	Données thermodynamiques pour des réactions de complexation	90
V.1	Liste des hypothèses des modèles	158
VI.1	Comparaison du degré global de dissociation de l'acide fulvique Laurentide obtenu expérimentalement, avec la somme des contributions calculées par ordinateur de cinq sites acides différents à leurs degrés globaux de dissociation	224
VI.2	Concentrations et constantes d'équilibre utilisées dans la détermination des espèces chimiques de l'Eu(III) dans les eaux souterraines et de surface	235
VI.3	Paramètres utilisés dans la description/modélisation de la liaison entre ions métalliques et substances humiques	243
VII.1	Groupes fonctionnels à l'interface eau-solide	256
VII.2	Stoichiométrie, lois thermodynamiques d'action de masse et facteurs de capacité pour les réactions de coordination en solution et en surface	259
VII.3	Adsorption de Cr^{3+} et CrO_4^{2-} sur l'hydroxyde de fer	261
VII.4	Compétition entre l'adsorption des ions sulfate et carbonate	265
VII.5	Comportement non idéal de l'adsorption de sulfates sur la terre	270
VII.6	Relations entre la charge de surface et le potentiel électrique de double couche	276
VII.7	Échange ionique pendant la dilution des eaux souterraines salines	279
VII.8	Comparaison des effets d'adsorption réversibles et irréversibles sur le retard à la contamination	285
VIII.1	Une banque de données d'enthalpies standards de formation de silicates à partir des éléments et d'entropies molaires à 298.15 K	301
VIII.2	Résultats d'une régression sur des données d'énergies de maille et des paramètres des polyèdres fictifs	310
VIII.3	Enthalpies de maille des unités polyédriques obtenues par régression	319
VIII.4	Quelques résultats d'estimations	320
VIII.5	Données pour l'utilisation du modèle de l'entropie de Holland	321

VIII.6	Coefficients pour calculer la capacité calorifique d'un solide	323
IX.1	Coefficients d'interaction ionique, ε , pour cations	335
IX.2	Coefficients d'interaction ionique, ε , pour anions	339
IX.3	Constantes d'équilibre de $\text{UO}_2^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{Cl}^+$	342
IX.4	Constantes d'équilibre de la dissociation de l'eau dans des solutions de KCl	369
IX.5	Résultats d'une régression sur des données du Tableau IX.4	371
IX.6	Constantes d'équilibre de $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$ dans des solutions de NaClO_4	373
IX.7	Résultats d'une régression sur des données du Tableau IX.6	374
IX.8	Relation quantitative entre les paramètres de Pitzer, $\beta^{(0)}$ et $\beta^{(1)}$, et ceux du SIT, ε_γ , pour différentes combinaisons d'ions	379
IX.9	Relation entre les paramètres de Pitzer et du SIT de la réaction de complexation étudiée dans différents électrolytes-support 1-1	384
IX.10	Constantes d'équilibre de la réaction $\text{Cd}^{2+} + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{CdNO}_2^+$ dans des solutions de NaClO_4	387
IX.11	Constantes d'équilibre de la réaction $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$ dans des solutions de HClO_4	389
IX.12	Constantes d'équilibre de la réaction $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+$ en milieux NaClO_4 , LiClO_4 et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	393
IX.13	Test de l'approche SIT pour quelques réactions à températures élevées en milieu NaCl	405
IX.14	Valeurs de L_1 pour quelques électrolytes courants	409
IX.15	Résultats des calculs des valeurs de $\Delta_r H_m^\circ$ de $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ en milieu NaCl	418
IX.16	Résultats des déterminations expérimentales des $\Delta_r H_m^\circ$ de $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ en milieu NaCl	420
IX.17	Résultats obtenus par la méthode des moindres carrés sur les inconnues dans les équations paramétrées	421
IX.18	Valeurs expérimentales de la variation d'enthalpie au cours de $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$ en milieu NaClO_4 ionique	423
X.1	Contributions de la température dans l'Eq. (X.20)	437
X.2	Constantes d'équilibre pour l'ionisation de l'acide carbonique	444
X.3	Polarisabilités ioniques	456
X.4	Variation en fonction de T et p de la densité et de la constante diélectrique de l'eau liquide	460
X.5	Valeurs expérimentales et calculées de $\Delta_r S_m^\circ$, $\Delta_r C_{p,m}^\circ$, et $\Delta_r V_m^\circ$ pour la réaction $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_4^-$ à 298.15 K et 1 bar	463
X.6	Données sur la sublimation du ruthénium	472
X.7	Extrapolation de la troisième loi de la thermodynamique pour des données sur le ruthénium	472
X.8	Valeurs thermodynamiques pour une nouvelle analyse des données sur la sublimation du ruthénium	474
X.9	Extrapolation de la troisième loi de la thermodynamique pour des données sur le ruthénium sans fixer les entropies	474
X.10	Paramètres pour les capacités calorifiques	479
X.11	Paramètres pour les équations de Khodakovskiy	482
X.12	Contributions aux entropies de solides	484
X.13	Contributions magnétiques (électroniques) aux entropies à 298.15 K	486
XII.1	Tableau des processus couplés	528

XII.2	Valeurs de quelques paramètres de transport utilisés dans l'approximation du milieu doublement poreux (voir texte)	563
XII.3	Comparaison des coefficients de distribution des équilibres de sorption basés sur le volume, K_d , pour le strontium dans différentes expériences de laboratoire et dans l'expérience de migration de Grimsel	569
XII.4	Valeurs des paramètres optimisés et valeur minimum de la fonction χ^2 -merit pour deux calculs possibles du passage des iodures dans l'expérience de migration de Finnsjön en considérant un ou deux chemin(s) préférentiel(s)	574
XIII.1	Compilation d'exemple de caractéristiques, d'événements et de processus pour un dépôt géologique profond	579
XIII.2	Vitesses maximales de rejets provenant du champ proche pour quelques isotopes ...	585
XIII.3	Comparaison de différentes constantes de distribution de sorption mesurées sur le terrain et en laboratoire	589
XIII.4	Facteurs de conversion de doses pour une hypothétique émission	590
XIV.1	Ordres de grandeur de variables physiques, biologiques et chimiques dans un environnement souterrain	598
XIV.2	Temps de réaction caractéristiques pour processus géologiques tirés de données primaires	604
XIV.3	Temps de séjour moyen de l'eau dans les principaux réservoirs	605
XIV.4	Temps de réaction caractéristiques pour les processus décrivant les interactions des traces de métaux avec les composants principaux des phases solides	608
XIV.5	Comparaison du modèle de complexation en surface de [90DZO/MOR] et de l'approche de la constante de solubilité conditionnelle	610
XIV.6	Modélisation de l'effet de l'acidification de la terre sur la stabilité d'un dépôt de déchets nucléaires granitique	614

List of Figures

I.1	Schematic features of the modelling and validation of a simple (laboratory) system . . .	2
I.2	Outline of the procedures used for describing properties/functioning of complex systems	4
I.3	The characteristic features of laboratory systems and more complex systems encountered in nature and in the scientific/technological world	6
I.4	Standard fault tree	9
I.5	Simplified process influence diagram	10
I.6	Construction of interaction diagrams of the “RES”-type	11
I.7	Example of a phase diagram	14
I.8	Schematic outline of an underground waste repository	15
I.9	Pourbaix diagrams for iron and copper	16
II.1	Distribution functions	60
II.2	Ligand average curve	61
II.3	Logarithmic diagram for copper(II)	62
II.4	Pourbaix diagram for iron	63
II.5	Predominance diagram	67
III.1	Solvation of cations in (a) protic, and (b) polar aprotic solvents	76
III.2	Distribution diagram of the various species formed in the Co(II)-edta ⁴⁻ system	80
III.3	Some less common coordination geometries for UO ₂ ²⁺	82
III.4	Some less common coordination geometries: Fe(III)-edta	83
III.5	Some less common coordination geometries: Ho(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄ ⁻	84
III.6	Common bonding geometries for the carbonate ion	85
III.7	The distribution of acceptor ions in the periodic table	86
III.8	Relative stability of chloride and fluoride complexes for hard and soft acceptors	87
III.9	Distribution diagram for Hg(II) <i>versus</i> total chloride concentration	88
III.10	Uranium(VI) phosphate complexes	92
III.11	Isomorphic substitution in (UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁶⁻	93
III.12	The structures of (UO ₂) ₃ (O)(OH) ₃ ⁺ and (UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺ in the solid state	94
III.13	Distribution diagrams for lead(II) hydrolysis	95
III.14	The stability of the carbonate complexes of calcium(II) and cerium(III)	97
III.15	Statistically expected equilibrium constant K_{stat} for MA ₂ + MB ₂ ⇌ 2MAB	100
III.16	Compositions of complexes formed in the Al ³⁺ -Cl ⁻ -dimethylformamide system	102
III.17	The coordination geometry of uranyl oxalate complexes. I. UO ₂ (oxalate)F ₃ ³⁻	103
III.18	The coordination geometry of uranyl oxalate complexes. II. UO ₂ (oxalate) ₂ H ₂ O ²⁻	104
III.19	The coordination geometry of uranyl oxalate complexes. III. UO ₂ (oxalate) ₃ ⁴⁻	105
III.20	Dependence of log ₁₀ K ₁ for the formation of hydroxide complexes on z _i /d _{M-O}	106
III.21	Dependence of log ₁₀ K ₁ for fluoride complexation on z _i /d _{M-F}	107
III.22	The constancy of the equilibrium constant for Reaction (III.4)	108

III.23	$\log_{10} K_1$ of some glycine complexes <i>versus</i> the ionisation potential of the metal	109
III.24	$\log_{10} K_1$ of some glycine complexes <i>versus</i> electronegativities of metal cations	110
III.25	$\log_{10} \beta_2$ for complexes of bivalent transition metal cations with several ligands	110
III.26	Correlation plot of Fe(III)-phenolate and -salicylate complexes	111
III.27	$\log_{10} K_{CuL}$ <i>versus</i> $\log_{10} K_{NiL}$	112
III.28	Correlation of $\log_{10} K$ for organic complexes of Ca and Sr	113
III.29	Correlation between $\log_{10} K$ for edta and dcta	114
III.30	Correlation of stability constants for nta- and edta-complexes	115
III.31	Coordination geometry of $Ni(nta)_2^{4-}$	116
III.32	Coordination geometry of $Fe(nta)_2^{3-}$	116
III.33	Coordination geometry of $Zr(nta)_2^{2-}$	117
III.34	Coordination geometry of $Nd(nta)_2H_2O^{3-}$	117
III.35	Coordination geometry of VO_2edta^{3-}	118
III.36	The structure of the dinuclear complex $(UO_2)_2edtaF_4^{4-}$	119
III.37	Correlations between $\log_{10} K_n$ and $\log_{10} K_{(n-1)}$ for oxalate, citrate and nta complexes	120
III.38	3D-plot of the oxalate concentration necessary to bind 50% of $[U(VI)]_{total}$ as oxalate complexes (including estimated ternary complexes)	121
III.39	Contour plot of the oxalate concentration necessary to bind 50% of $[U(VI)]_{total}$ as oxalate complexes (including estimated ternary complexes)	122
III.40	3D-plot of the oxalate concentration necessary to bind 50% of $[U(VI)]_{total}$ as oxalate complexes (excluding ternary complexes)	123
III.41	Effect of excluding ternary UO_2 -OH-oxalate complexes on the contour plot of the oxalate concentration necessary to bind 50% of $[U(VI)]_{total}$ as oxalate complexes	124
V.1	Metal concentration dependence of humic complexation. Eu, Am and Cm complexation with humic and fulvic acids (single and two site models)	167
V.2	Metal concentration dependence of humic complexation. Eu, Am and Cm complexation with humic and fulvic acids (continuous distribution model)	172
V.3	The pH dependence of humic complexation. Eu, Am and Cm complexation with humic and fulvic acids	177
V.4	A synopsis of experimental data of Eu, Am and Cm complexation with humic and fulvic acids at ionic strength 0.1 M	193
V.5	The “conservative roof” approach for performance assessment	194
V.6	Schematic representation of competitive effects in metal-humic binding models: cation and anion competition	198
V.7	Schematic representation of competitive effects in metal-humic binding models: ternary complexes	199
V.8	Schematic representation of competitive effects in metal-humic binding models: competition of mineral surface sites	200
V.9	Complete sketch of mutual interactions of toxic metals, humic substances, other cations and anions, and mineral surface sites	201
V.10	Scoping calculations of humic complexation with Eu at trace concentration level	204
V.11	Contour plot of the concentration of humic substance (\log_{10} g/l) necessary to bind 90% of the total dissolved Eu	206
VI.1	Structure of fulvic acid as proposed by Schnitzer and Kahn	210
VI.2	Structure of Bersbo fulvic acid	211
VI.3	One-electron step reactions	212
VI.4	Stages of the program	218
VI.5	Examples of site heterogeneity assignments to a number of fulvic acid samples	220
VI.6	pK_a^{app} <i>vs.</i> α for Laurentide fulvic acid	222

VI.7	δpK vs. α for Laurentite fulvic acid	223
VI.8	Effect of ionic strength on metal-humate interaction	228
VI.9	pK_a^{app} vs. α for 12 fulvic acids	230
VI.10	Speciation of Eu(III) in surface water	236
VI.11	Speciation of Eu(III) in surface water	236
VI.12	Speciation of Eu(III) in surface water	237
VI.13	Speciation of Eu(III) in groundwater	238
VI.14	Speciation of Eu(III) in groundwater	239
VI.15	Speciation of Eu(III) in groundwater	239
VI.16	Speciation of Eu(III) with low concentration of humics	240
VI.17	Speciation of Eu(III) with low concentration of humics	240
VI.18	Speciation of Eu(III) with low concentration of humics	241
VII.1	Adsorption reactions depend on the chemical nature of the adsorbing solute (adsorbate) and of the solid surface (adsorbent)	247
VII.2	Schematic diagram of a flow-through reactor system used to study adsorption on mineral surfaces	249
VII.3	Breakthrough of total dissolved Cr with time for Cr(VI) adsorption on iron oxide	250
VII.4	Surface excess of Cr on colloidal goethite	251
VII.5	Hydroxide ions chemically bound to terminal Fe(III) sites on the surface of iron oxide	255
VII.6	The pH dependence of Cr^{3+} and CrO_4^{2-} adsorption on iron oxide	263
VII.7	The dependence of surface carbonate and sulphate species on $p\text{CO}_2$	267
VII.8	Non-ideal behaviour for sulphate adsorption on soil	271
VII.9	The origins of surface charge	273
VII.10	Qualitative diagrams for titration of hydroxyl groups at mineral surfaces	274
VII.11	The relation between interfacial charge and potential distribution through the electrical double-layer	277
VII.12	The ratio of sodium and calcium activity in solution, plotted according to the thermodynamic mass law given in Table VII.7	278
VII.13	Thermodynamic modelling of the sodium and calcium ion-exchange reaction during groundwater dilution at the Äspö Hard Rock Laboratory	280
VII.14	A conceptual isotherm describing the transition between adsorption equilibrium and surface-precipitation equilibrium at the mineral-water interface	282
VIII.1	The experimental data and extrapolations on C_p and C_V of corundum	294
VIII.2	Comparison of phase equilibrium computations with experimental data for $\text{Br} \rightleftharpoons \text{Per} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	296
VIII.3	Comparison of phase equilibrium computations with experimental data for $\text{Ms} \rightleftharpoons \text{Cor} + \text{San} + \text{H}_2\text{O}(\text{f})$	298
VIII.4	Comparison of phase equilibrium computations with experimental data for $\text{Ms} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{San} + \text{Sill} + \text{H}_2\text{O}(\text{f})$	299
VIII.5	Comparison of phase equilibrium computations with experimental data for $\text{Ms} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{San} + \text{And} + \text{H}_2\text{O}(\text{f})$	299
VIII.6	The pyroxene structure showing the silicon tetrahedral chain and the M1 and M2 octahedra	317
IX.1	Variation of $\log_{10} \gamma_{\pm}$ for some 1:1 electrolytes	328
IX.2	Plot of $(\log_{10} \gamma_{\pm} - Z_M Z_X D)$ vs. I_m	329
IX.3	Concentration dependence of the SIT coefficient for a number of electrolytes	333
IX.4	Determination of the SIT coefficient from the mean activity coefficients for HCl	341
IX.5	Extrapolation to $I = 0$: An example	343

IX.6	Correlations between interaction coefficients for monovalent cations	348
IX.7	Correlations between interaction coefficients for monovalent cations	348
IX.8	Correlations between interaction coefficients for divalent cations	349
IX.9	Correlations between interaction coefficients for trivalent cations	349
IX.10	Correlations between interaction coefficients and the ion potential Z/r	350
IX.11	Correlations between interaction coefficients and the ion potential Z/r	351
IX.12	Correlations between interaction coefficients and the ion potential Z/r	351
IX.13	Concentration dependence of $\log_{10} \gamma$ of $\text{CO}_2(\text{aq})$ in NaCl solutions	359
IX.14	Comparison of the experimental and calculated values of $\log_{10} K$ using the Pitzer approach and the SIT model for $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	360
IX.15	Comparison of the experimental and calculated values of $\log_{10} K$ using the Pitzer approach and the SIT model for $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	362
IX.16	Comparison of the experimental and predicted values of $\log_{10} K$ using the Pitzer approach with the available from the literature values of the mixing terms and the SIT model for $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	364
IX.17	Comparison of the experimental and predicted values of $\log_{10} K$ using the Pitzer approach with the available data from the literature values of the mixing terms and the SIT model for $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	365
IX.18	Parametrization of the SIT and different variants of the Pitzer models for $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	370
IX.19	Parametrization of the SIT and different variants of the Pitzer models for $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	373
IX.20	Relative contributions of the Debye-Hückel term to $\ln \gamma_{\pm}$ for the SIT and the Pitzer models	376
IX.21	Concentration dependence of function Y for the typical 1-1 and 2-1 electrolytes	376
IX.22	The comparison of the quality of the reproduction of experimental data of mean activity coefficients for different electrolytes	377
IX.23	Relationship between parameters for the Pitzer and SIT models for 1-1 electrolytes	380
IX.24	Relationship between parameters for the Pitzer and SIT models for 2-1 and 1-2 electrolytes	380
IX.25	Relationship between parameters for the Pitzer and SIT models for 3-1 and 1-3 electrolytes	381
IX.26	The comparison of “predicted” and “experimental” values of the $\beta^{(1)}$ parameter as a function of temperature	382
IX.27	Relationship between parameters for the Pitzer and SIT models from $\log_{10} K$ in 1-1 background electrolytes	384
IX.28	Comparison of experimental and calculated values of the $\log_{10} K$ obtained using the SIT and the simplified Pitzer models for $\text{Cd}^{2+} + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{CdNO}_2^+$ in NaClO_4 solutions	388
IX.29	Comparison of experimental and calculated values of $\log_{10} K$ for $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$ in HClO_4 solutions	390
IX.30	Comparison of experimental and predicted values of the difference in $\log_{10} K$ values for $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$ in pure HClO_4 and mixed HClO_4 - NaClO_4 media	391
IX.31	The values of function Y calculated from the $\log_{10} K$ data for $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+$ in NaClO_4 , LiClO_4 and $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ media based on the SIT model	394
IX.32	The values of function Y calculated from the $\log_{10} K$ data for $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+$ in NaClO_4 , LiClO_4 and $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ media based on the Pitzer model	395
IX.33	Comparison of experimental and smoothed values of activity coefficients for NaCl solutions on the basis of the SIT model	402

IX.34	Comparison of experimental and smoothed values of relative apparent molar enthalpies for NaCl solutions on the basis of the SIT model	403
IX.35	Comparison of experimental and smoothed values of apparent molar volumes for NaCl solutions on the basis of the SIT model	403
IX.36	Comparison of experimental and smoothed values of the apparent molar heat capacities for NaCl solutions on the basis of the SIT model	404
IX.37	Differences between experimental and smoothed using the SIT values of $\log_{10} K$ for $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	406
IX.38	Differences between experimental and smoothed using the SIT values of $\log_{10} K$ for $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	407
IX.39	Differences between experimental and smoothed using the SIT values of $\log_{10} K$ for $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	407
IX.40	Parametrization of the SIT and different variants of the Pitzer models from the experimental values of $\Delta_r H_m$ for $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ in NaClO_4 medium	422
IX.41	Concentration dependence of the fitting function Y for $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$ in NaClO_4 solutions based on the Pitzer model	424
IX.42	Concentration dependence of the fitting function Y for $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$ in NaClO_4 solutions based on the SIT model	425
X.1	Equilibrium constants for $\text{CO}_3^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	436
X.2	Temperature dependence for the dielectric constant of water	438
X.3	Equilibrium constants for reaction $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{UO}_2\text{OH}^+$	441
X.4	Equilibrium constants for reaction $\text{CO}_3^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	441
X.5	Equilibrium constants for $\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + 2 \text{H}^+$	443
X.6	Equilibrium constants for $\text{CO}_3^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	443
X.7	Equilibrium constants for $\text{CO}_3^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	449
X.8	Comparison of experimental equilibrium constants for calcite dissolution	453
X.9	Equilibrium constants for $\text{ZnO}(\text{cr}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+$	454
X.10	Equilibrium constants for the hydrolysis of $\text{CO}_2(\text{aq})$	455
X.11	Comparison of experimental formation constants of AlOH^{2+} with the the Ryzhenko-Bryzgalin model	461
X.12	Comparison of experimental formation constants of $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ with the Ryzhenko-Bryzgalin model	462
X.13	Comparison of experimental equilibrium constants for $\text{Al}(\text{OH})_4^- \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + 3 \text{OH}^-$ with the Ryzhenko-Bryzgalin model	462
X.14	Comparison of experimental equilibrium constants for $\text{Fe}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{FeCH}_3\text{COO}^+$ with the Ryzhenko-Bryzgalin model	464
X.15	Comparison of experimental equilibrium constants for $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{aq})$ with the Ryzhenko-Bryzgalin model	465
X.16	The temperature dependence of parameter $k(T)$ of Eq. (X.52) for $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ and $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$	467
X.17	Equilibrium constants for $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	468
X.18	Experimental equilibrium constants for reaction $\text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{UOH}^{3+} + \text{H}^+$	492
XI.1	Initial random distribution of 50% live cells and distribution after 10, 100 and 1000 iterations of “Life”	501
XI.2	(a) Updating rule for CA implementation of “billiard-ball” model of computation; (b) Propagation and collision of particles according to this rule	502
XI.3	One- and two-armed spirals evolving out of isolated lines of activated cells (white) buffered by lines of quiescent cells (grey)	503
XI.4	a -density for a one-dimensional, homogeneous system reacting via $a + b \rightarrow c$, as a function of time	512

XI.5	Spatial concentration pattern obtained from two-dimensional simulation of the Schnackenberg model	514
XI.6	Turing pattern reorganisation (from four to three stripes) caused by density fluctuations	515
XI.7	Profile of solute concentration and the “concentration” of solid per m^3 of rock	518
XI.8	Oscillations in CO surface density obtained from two-dimensional simulation of CO catalytic oxidation on the Pt(100) plane	521
XII.1	Sections through a drillcore of granite from the Grimsel underground laboratory (Switzerland)	530
XII.2	Spreading and shape of the peak due to mechanical dispersion for a short tracer pulse with initial release time T	534
XII.3	Longitudinal dispersivity <i>vs.</i> scale with data classified by reliability	537
XII.4	Schematic $S(C)$ <i>vs.</i> C diagrams for the linear, Freundlich and (one site) Langmuir isotherm	542
XII.5	Sketch of the influence of a possible fracture infill in the water-conducting zone to matrix diffusion	548
XII.6	The (x,z) -geometry for transport in a fractured rock	549
XII.7	The qualitative behaviour of the retardation functions $R(C)$ for three often used isotherms as depicted in the diagrams	552
XII.8	Effects of matrix diffusion in a 1D-advection model and neglecting (longitudinal) dispersion for a non-decaying solute migrating in a semi-infinite medium	558
XII.9	The influence of (limited) matrix diffusion for a migrating stable solute taking into account only 1D-advection, 1D-matrix diffusion, neglecting dispersion, and including sorption onto fracture surfaces and onto inner surfaces of the porous rock matrix	559
XII.10	The effect of limited matrix diffusion on ^{237}Np breakthrough	562
XII.11	Comparison of the effective surface sorption approximation essa with calculations assuming matrix diffusion for various penetration depths d	565
XII.12	Schematic overview of the Grimsel migration experiment showing the laboratory drift, some of the boreholes drilled for the hydrogeological characterisation and the tracer experiments	566
XII.13	Effect of matrix diffusion on tracer breakthrough for a conservative (uranine) and for a weakly sorbing tracer (strontium)	567
XII.14	Prediction of uranine and cesium breakthrough in the Grimsel migration experiment using the double-porosity medium concept for a smaller and faster dipole flow field	570
XII.15	Plot of a best-fit curve for iodide breakthrough in a Finnsjön migration experiment in the frame of a single-porosity medium approximation	572
XII.16	A calculation using the same experimental data as in Figure XII.15 but including a second preferential flow path	573
XIII.1	Typical model chain for the groundwater scenario	582
XIII.2	Radiotoxicity index (RTI) for vitrified high-level wastes	583
XIII.3	Typical effect of physical retardation by matrix diffusion	586
XIV.1	Periodic table of trace elements considered to be biologically interesting elements	594
XIV.2	Concentration of dissolved solids as a function of mean annual runoff for different rock types	601
XIV.3	A Piper plot of European bottled waters and their relationship to the parent rock type	602
XIV.4	Plot of $\log_{10} K_{\text{int}}$ for the surface complexation reactions of trace elements with various solid surfaces	609

XIV.5	Measured <i>vs.</i> calculated U concentrations from a 3% in mole U(VI)-Fe(III) oxyhydroxide coprecipitate, comparison between surface complexation and conditional solubility constant approach from [95BRU/PAB]	611
XIV.6	Idealised view of the time dependence of the formation of solid phases under granitic groundwater conditions	616
XIV.7	Calculated U concentrations by assuming equilibrium with U_3O_8 <i>versus</i> measured U content in the selected groundwaters at Poços de Caldas [91BRU/CRO]	619
XIV.8	Calculated U concentrations by assuming U(VI)/Fe(OH) ₃ coprecipitation of <i>versus</i> measured U content in the selected groundwaters at Poços de Caldas	620
XIV.9	El Berrocal. Calculated solubilities by using individual (schoepite/autunite) solid phases and by assuming U(VI)/Fe(OH) ₃ coprecipitation compared with the measured U concentrations	620

Liste des figures

I.1	Caractéristiques schématiques de la modélisation et de la validation d'un système simple (de laboratoire)	2
I.2	Schéma des procédures utilisées pour la description des propriétés/fonctionnements de systèmes complexes	4
I.3	Les caractéristiques de systèmes de laboratoire et d'autres, plus complexes, rencontrés dans la nature et dans le monde scientifique/technologique	6
I.4	Arbre des erreurs type	9
I.5	Diagramme simplifié d'influence de processus	10
I.6	Construction des diagrammes d'interactions du type "RES"	11
I.7	Exemple d'un diagramme de phases	14
I.8	Croquis schématique d'un dépôt de déchets souterrain	15
I.9	Diagrammes de Pourbaix du cuivre et du fer	16
II.1	Fonctions de distribution	60
II.2	Courbe des ligands moyens	61
II.3	Diagramme logarithmique pour le cuivre(II)	62
II.4	Diagramme de Pourbaix du fer	63
II.5	Diagramme de prédominance	67
III.1	Solvatation de cations par des solvants (a) protiques (b) polaires aprotiques	76
III.2	Diagramme de distribution des différentes espèces formées dans le système Co(II)-edta ⁴⁻	80
III.3	Quelques géométries de coordinations peu courantes de UO ₂ ²⁺	82
III.4	Quelques géométries de coordinations peu courantes : Fe(III)-edta	83
III.5	Quelques géométries de coordinations peu courantes : Ho(SO ₄) ₂ (H ₂ O) ₄ ⁻	84
III.6	Géométries courantes de liaison de l'ion carbonate	85
III.7	La répartition des ions accepteurs dans le tableau périodique	86
III.8	Stabilité relative des complexes chlorés et fluorés pour des accepteurs durs et mous ..	87
III.9	Diagramme de distribution de Hg(II) vs. la concentration totale en chlore	88
III.10	Complexes phosphatés d'uranium(VI)	92
III.11	Substitution isomorphique dans (UO ₂) ₃ (CO ₃) ₆ ⁻	93
III.12	Les structures à l'état solide de (UO ₂) ₃ (O)(OH) ₃ ⁺ et (UO ₂) ₂ (OH) ₂ ²⁺	94
III.13	Diagrammes de distribution de l'hydrolyse du plomb(II)	95
III.14	Stabilité des complexes carbonatés du calcium(II) et du cerium(III)	97
III.15	Constante d'équilibre statistiquement prévue K_{stat} pour $\text{MA}_2 + \text{MB}_2 \rightleftharpoons 2\text{MAB}$	100

III.16	Compositions des complexes formés dans le système $\text{Al}^{3+}\text{-Cl}^{-}\text{-diméthylformamide}$.	102
III.17	Géométrie de coordination des complexes oxalates d'uranyle. I. $\text{UO}_2(\text{oxalate})\text{F}_3^{3-}$.	103
III.18	Géométrie de coordination des complexes oxalates d'uranyle. II. $\text{UO}_2(\text{oxalate})_2\text{H}_2\text{O}^{2-}$.	104
III.19	Géométrie de coordination des complexes oxalates d'uranyle. III. $\text{UO}_2(\text{oxalate})_3^{4-}$.	105
III.20	Dépendance de $\log_{10} K_1$ pour la formation de complexes hydroxydes en fonction de $z_i/d_{\text{M-O}}$.	106
III.21	Dépendance de $\log_{10} K_1$ pour la complexation par fluorures en fonction de $z_i/d_{\text{M-F}}$	107
III.22	L'invariabilité de la constante d'équilibre de la réaction (III.4) .	108
III.23	$\log_{10} K_1$ de quelques complexes de glycine <i>vs.</i> potentiel d'ionisation du métal .	109
III.24	$\log_{10} K_1$ de quelques complexes de glycine <i>vs.</i> électronégativité des cations métalliques .	110
III.25	$\log_{10} \beta_2$ de complexes de cations métalliques de transition bivalents avec plusieurs ligands .	110
III.26	Courbe de corrélation des complexes Fe(III)-phénolate et -salicylate .	111
III.27	$\log_{10} K_{\text{CuL}}$ <i>vs.</i> $\log_{10} K_{\text{NiL}}$.	112
III.28	Corrélation de $\log_{10} K$ pour des complexes organiques de Ca et de Sr .	113
III.29	Corrélation entre $\log_{10} K$ pour l'edta et la dcta .	114
III.30	Corrélation de constantes de stabilité pour des complexes de nta et d'edta .	115
III.31	Géométrie de coordination de $\text{Ni}(\text{nta})_2^{4-}$.	116
III.32	Géométrie de coordination de $\text{Fe}(\text{nta})_2^{3-}$.	116
III.33	Géométrie de coordination de $\text{Zr}(\text{nta})_2^{2-}$.	117
III.34	Géométrie de coordination de $\text{Nd}(\text{nta})_2\text{H}_2\text{O}^{3-}$.	117
III.35	Géométrie de coordination de $\text{VO}_2\text{edta}^{3-}$.	118
III.36	Structure du complexe dinucléaire $(\text{UO}_2)_2\text{eddttaF}_4^{4-}$.	119
III.37	Corrélations entre $\log_{10} K_n$ et $\log_{10} K_{(n-1)}$ pour des complexes avec des ligands oxalate, citrate et nta .	120
III.38	Courbe 3-D de la concentration en ion oxalate nécessaire pour complexer 50% de $[\text{U(VI)}]_{\text{totale}}$ (en tenant compte des complexes ternaires estimés) en complexes de ligands oxalate .	121
III.39	Courbe de niveau de la concentration en ion oxalate nécessaire pour complexer 50% de $[\text{U(VI)}]_{\text{totale}}$ (en tenant compte des complexes ternaires estimés) en complexes de ligands oxalate .	122
III.40	Courbe 3-D de la concentration en ion oxalate nécessaire pour complexer 50% de $[\text{U(VI)}]_{\text{totale}}$ (sans tenir compte des complexes ternaires) en complexes de ligands oxalate .	123
III.41	Effet de la non prise en compte des complexes ternaires $\text{UO}_2\text{-OH-oxalate}$ sur la courbe de niveau de la concentration nécessaire à la complexation de 50% de $[\text{U(VI)}]_{\text{totale}}$ en complexes de ligands oxalate .	124
V.1	Dépendance de la complexation humique en fonction de la concentration du métal. Complexation de Eu, Am et Cm avec des acides fulviques et humiques (modèles à un et deux sites) .	167
V.2	Dépendance de la complexation humique en fonction de la concentration du métal. Complexation de Eu, Am et Cm avec des acides fulviques et humiques (modèles à distribution continue) .	172
V.3	Dépendance de la complexation humique en fonction du pH. Complexation de Eu, Am et Cm avec des acides fulviques et humiques .	177
V.4	Résumé des données expérimentales sur la complexation de l'Eu, l'Am et du Cm avec des acides humiques et fulviques à une force ionique de 0.1 M .	193

V.5	L'approche conservative pour l'évaluation de la performance	194
V.6	Représentation schématique d'effets compétitifs sur les modèles de liaison métallique-humique : compétition entre cations et anions	198
V.7	Représentation schématique d'effets compétitifs sur les modèles de liaison métallique-humique : complexes ternaires	199
V.8	Représentation schématique d'effets compétitifs sur les modèles de liaison métallique-humique : compétition entre sites de surface minérale	200
V.9	Croquis complet des interactions mutuelles entre métaux toxiques, substances humiques, autres cations et anions, et sites de surface minérale	201
V.10	Diagrammes 3-D de la complexation humique de traces d'Eu	204
V.11	Courbe de niveau de la concentration en substances humiques (\log_{10} g/l) nécessaire à la complexation de 90% de la totalité de l'Eu dissous	206
VI.1	Structure d'acide fulvique proposée par Schnitzer et Kahn	210
VI.2	Structure de l'acide fulvique de Berbso	211
VI.3	Réactions d'échange mono-électronique	212
VI.4	Étapes du programme	218
VI.5	Exemples d'affectations d'hétérogénéité dans les sites à quelques échantillons d'acides fulviques	220
VI.6	pK_a^{app} vs. α pour l'acide fulvique Laurentide	222
VI.7	δpK vs. α pour l'acide fulvique Laurentide	223
VI.8	Effet de la force ionique sur l'interaction métallique-humique	228
VI.9	pK_a^{app} vs. α pour 12 acides fulviques	230
VI.10	Espèces chimiques de l'Eu(III) dans les eaux de surface	236
VI.11	Espèces chimiques de l'Eu(III) dans les eaux de surface	236
VI.12	Espèces chimiques de l'Eu(III) dans les eaux de surface	237
VI.13	Espèces chimiques de l'Eu(III) dans les eaux souterraines	238
VI.14	Espèces chimiques de l'Eu(III) dans les eaux souterraines	239
VI.15	Espèces chimiques de l'Eu(III) dans les eaux souterraines	239
VI.16	Espèces chimiques de l'Eu(III) avec une faible concentration en produits humiques ..	240
VI.17	Espèces chimiques de l'Eu(III) avec une faible concentration en produits humiques ..	240
VI.18	Espèces chimiques de l'Eu(III) avec une faible concentration en produits humiques ..	241
VII.1	Les réactions d'adsorption dépendent de la nature chimique du soluté (adsorbé) et de la surface solide (adsorbant)	247
VII.2	Diagramme schématique d'un système de réacteur à flux continu utilisé pour étudier l'adsorption sur surfaces minérales	249
VII.3	Passage de la totalité du Cr dissous au cours du temps pour l'adsorption du Cr(VI) sur de l'oxyde de fer	250
VII.4	Excès de surface de Cr sur de la goethite colloïdale	251
VII.5	Ions hydroxydes chimiquement liés à des sites terminaux de Fe(III) à la surface d'oxyde de fer	255
VII.6	Dépendance de l'adsorption de Cr^{3+} et de CrO_4^{2-} sur oxyde de fer en fonction du pH	263
VII.7	Dépendance des espèces carbonatés et sulfatés en surface en fonction de p_{CO_2}	267
VII.8	Comportement non-ideal de l'adsorption de sulfates sur la terre	271
VII.9	Origines de la charge de surface	273
VII.10	Diagrammes qualitatifs pour le titrage des groupes hydroxyles sur les surfaces minérales	274
VII.11	Relation entre la charge interfaciale et la distribution de potentiel au travers de la double couche électrique	277

VII.12	Rapport des activités du sodium et du calcium en solution, tracé selon la loi thermodynamique d'action de masse donnée dans le Tableau VII.7	278
VII.13	Modélisation thermodynamique de la réaction d'échange ionique entre le sodium et le calcium pendant la dilution des eaux souterraines au laboratoire d'Äspö Hard Rock	280
VII.14	Isotherme conceptuelle décrivant la transition entre les équilibres d'adsorption et de précipitation en surface à l'interface eau-minéral	282
VIII.1	Données expérimentales et extrapolations sur le C_p et le C_V du corindon	294
VIII.2	Comparaison entre données expérimentales et calculées par ordinateur pour $\text{Br} \rightleftharpoons \text{Per} + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	296
VIII.3	Comparaison entre données expérimentales et calculées par ordinateur pour $\text{Ms} \rightleftharpoons \text{Cor} + \text{San} + \text{H}_2\text{O}(\text{f})$	298
VIII.4	Comparaison entre données expérimentales et calculées par ordinateur pour $\text{Ms} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{San} + \text{Sill} + \text{H}_2\text{O}(\text{f})$	299
VIII.5	Comparaison entre données expérimentales et calculées par ordinateur pour $\text{Ms} + \text{Q} \rightleftharpoons \text{San} + \text{And} + \text{H}_2\text{O}(\text{f})$	299
VIII.6	Structure du pyroxène montrant la chaîne de silicium tétraédrique et les octaèdres M1 et M2	317
IX.1	Variation de $\log_{10} \gamma_{\pm}$ pour quelques électrolytes 1:1	328
IX.2	Représentation graphique de $(\log_{10} \gamma_{\pm} - Z_M Z_X D)$ vs. I_m	329
IX.3	Dépendance du coefficient de SIT en fonction des concentrations pour quelques électrolytes	333
IX.4	Détermination du coefficient de SIT à partir des coefficients moyens d'activité pour HCl	341
IX.5	Extrapolation à $I = 0$: un exemple	343
IX.6	Corrélations entre coefficients d'interaction pour cations monovalents	348
IX.7	Corrélations entre coefficients d'interaction pour cations monovalents	348
IX.8	Corrélations entre coefficients d'interaction pour cations divalents	349
IX.9	Corrélations entre coefficients d'interaction pour cations trivalents	349
IX.10	Corrélations entre coefficients d'interaction et le potentiel ionique Z/r	350
IX.11	Corrélations entre coefficients d'interaction et le potentiel ionique Z/r	351
IX.12	Corrélations entre coefficients d'interaction et le potentiel ionique Z/r	351
IX.13	Dépendance en fonction de la concentration de $\log_{10} \gamma$ de $\text{CO}_2(\text{aq})$ dans des solutions de NaCl	359
IX.14	Comparaison des valeurs expérimentales et calculées de $\log_{10} K$ utilisant l'approche de Pitzer et le modèle SIT pour $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	360
IX.15	Comparaison des valeurs expérimentales et calculées de $\log_{10} K$ utilisant l'approche de Pitzer et le modèle SIT pour $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	362
IX.16	Comparaison des valeurs expérimentales et prévues de $\log_{10} K$ utilisant l'approche de Pitzer avec les valeurs disponibles dans la littérature sur les termes de mélanges et le modèle SIT pour $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	364
IX.17	Comparaison des valeurs expérimentales et prévues de $\log_{10} K$ utilisant l'approche de Pitzer avec les valeurs disponibles dans la littérature sur les termes de mélanges et le modèle SIT pour $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	365
IX.18	Paramétrisation du modèle SIT et de différentes variantes du modèle de Pitzer pour $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	370
IX.19	Paramétrisation du modèle SIT et de différentes variantes du modèle de Pitzer pour $\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	373

IX.20	Contributions relatives du terme de Debye-Hückel à $\ln \gamma_{\pm}$ pour les modèles SIT et de Pitzer	376
IX.21	Dépendance en fonction des concentrations de la fonction Y pour les électrolytes-types 1-1 et 1-2	376
IX.22	Comparaison de la qualité de la reproduction de données expérimentales des coefficients moyens d'activité pour différents électrolytes	377
IX.23	Relations entre les paramètres des modèles de Pitzer et SIT pour des électrolytes 1-1 ..	380
IX.24	Relations entre les paramètres des modèles de Pitzer et SIT pour des électrolytes 2-1 et 1-2	380
IX.25	Relations entre les paramètres des modèles de Pitzer et SIT pour des électrolytes 3-1 et 1-3	381
IX.26	Comparaison de valeurs "prévues" et "expérimentales" du paramètre $\beta^{(1)}$ en fonction de la température	382
IX.27	Relations entre paramètres des modèles de Pitzer et SIT d'après $\log_{10} K$ dans des électrolytes de type 1-1	384
IX.28	Comparaisons des valeurs expérimentales et calculées de $\log_{10} K$ obtenues en utilisant les modèles SIT et de Pitzer simplifié pour $\text{Cd}^{2+} + \text{NO}_2^- \rightleftharpoons \text{CdNO}_2^+$ dans des solutions de NaClO_4	388
IX.29	Comparaisons des valeurs expérimentales et calculées de $\log_{10} K$ pour $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$ dans des solutions de HClO_4	390
IX.30	Comparaisons des valeurs expérimentales et prévues de la différence en valeur de $\log_{10} K$ pour $\text{Fe}^{3+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{FeCl}^{2+}$ en milieux HClO_4 pur et $\text{HClO}_4\text{-NaClO}_4$	391
IX.31	Valeurs de la fonction Y calculées à partir des données de $\log_{10} K$ en milieux NaClO_4 , LiClO_4 et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ en utilisant le modèle SIT pour $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+$	394
IX.32	Valeurs de la fonction Y calculées à partir des données de $\log_{10} K$ en milieux NaClO_4 , LiClO_4 et $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ en utilisant le modèle de Pitzer pour $\text{Cd}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CdCl}^+$	395
IX.33	Comparaison entre valeurs expérimentales et lissées des coefficients d'activité dans des solutions de NaCl d'après le modèle SIT	402
IX.34	Comparaison entre valeurs expérimentales et lissées d'enthalpies molaires apparentes relatives dans des solutions de NaCl d'après le modèle SIT	403
IX.35	Comparaison entre valeurs expérimentales et lissées de volumes molaires apparents dans des solutions de NaCl d'après le modèle SIT	403
IX.36	Comparaison entre valeurs expérimentales et lissées de capacités calorifiques apparentes dans des solutions de NaCl d'après le modèle SIT	404
IX.37	Différences entre les valeurs expérimentales et lissées en utilisant SIT de $\log_{10} K$ pour $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	406
IX.38	Différences entre les valeurs expérimentales et lissées en utilisant SIT de $\log_{10} K$ pour $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	407
IX.39	Différences entre les valeurs expérimentales et lissées en utilisant SIT de $\log_{10} K$ pour $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	407
IX.40	Paramétrisation du modèle SIT et de différentes variantes de celui de Pitzer à partir des valeurs expérimentales de $\Delta_r H_m$ pour $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ en milieu NaClO_4 ...	422
IX.41	Dépendance de la fonction d'ajustement Y en fonction des concentrations pour $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$ dans des solutions de NaClO_4 basée sur le modèle de Pitzer	424
IX.42	Dépendance de la fonction d'ajustement Y en fonction des concentrations pour $\text{Hg}^{2+} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{HgCl}^+$ dans des solutions de NaClO_4 basée sur le modèle SIT	425
X.1	Constantes d'équilibre pour $\text{CO}_3^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	436
X.2	Dépendance de la constante diélectrique de l'eau en fonction de la température	438
X.3	Constantes d'équilibre pour la réaction $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{UO}_2\text{OH}^+$	441

X.4	Constantes d'équilibre pour la réaction $\text{CO}_3^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	441
X.5	Constantes d'équilibre pour $\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+$	443
X.6	Constantes d'équilibre pour $\text{CO}_3^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	443
X.7	Constantes d'équilibre pour $\text{CO}_3^{2-} + \text{UO}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	449
X.8	Comparaison de constantes d'équilibre expérimentales pour la dissolution de la calcite	453
X.9	Constantes d'équilibre pour $\text{ZnO}(\text{cr}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ZnOH}^+$	454
X.10	Constantes d'équilibre pour l'hydrolyse de $\text{CO}_2(\text{aq})$	455
X.11	Comparaison de constantes de formation expérimentales d' AlOH^{2+} avec le modèle de Ryzhenko-Bryzgalin	461
X.12	Comparaison de constantes de formation expérimentales d' $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ avec le modèle de Ryzhenko-Bryzgalin	462
X.13	Comparaison de constantes d'équilibre expérimentales avec le modèle de Ryzhenko-Bryzgalin pour $\text{AlOH}_4^- \rightleftharpoons \text{AlOH}^{2+} + 3\text{OH}^-$	462
X.14	Comparaison de constantes d'équilibre expérimentales avec le modèle de Ryzhenko-Bryzgalin pour $\text{Fe}^{2+} + \text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{FeCH}_3\text{COO}^+$	464
X.15	Comparaison de constantes d'équilibre expérimentales avec le modèle de Ryzhenko-Bryzgalin pour $\text{Fe}^{2+} + 2\text{CH}_3\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	465
X.16	Dépendance du paramètre $k(T)$ de l'Eq. (X.52) pour $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ et $\text{NH}_4\text{OH}(\text{aq})$ en fonction de la température	467
X.17	Constantes d'équilibre pour $\text{CO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$	468
X.18	Constantes d'équilibre expérimentales pour la réaction $\text{U}^{4+} + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{UOH}^{3+} + \text{H}^+$	492
XI.1	Distribution initiale aléatoire de 50% des cellules vivantes et distribution après 10, 100 et 1000 itérations de "Life"	501
XI.2	(a) Dernière règle pour la mise en œuvre des CA du modèle de calcul de la "boule de billiard" ; (b) Propagation et collision de particules selon cette règle	502
XI.3	Spirales à un et deux bras évoluant en dehors des lignes isolées des cellules activées (blanches) tamponnées par des lignes de cellules au repos	503
XI.4	Densité- a pour un système homogène à une dimension réagissant selon $a + b \rightarrow c$, en fonction du temps	512
XI.5	Figure spatiale des concentrations obtenues par une simulation à deux dimensions du modèle de Schnackenberg	514
XI.6	Réorganisation des figures de Turing (de quatre à trois rayures) causée par des fluctuations de densité	515
XI.7	Profil de la concentration de soluté et la "concentration" de solide par m^3 de roche ..	518
XI.8	Oscillations de la densité superficielle de CO obtenues par simulation à deux dimensions de l'oxydation catalytique de CO sur le plan Pt(100)	521
XII.1	Sections d'une carotte de granite provenant du laboratoire souterrain de Grimsel (Suisse)	530
XII.2	Propagation et forme du pic dues à la dispersion mécanique pour une brève injection de traceur avec l'instant de début de rejet T	534
XII.3	Dispersivité longitudinale <i>vs.</i> la distance avec classification des données selon leur fiabilité	537
XII.4	Diagrammes schématiques de $S(C)$ <i>vs.</i> C pour l'isotherme linéaire de Freundlich et de Langmuir (à un site)	542
XII.5	Croquis de l'influence d'un possible remplissage de faille dans la zone qui amène l'eau à la matrice de diffusion	548
XII.6	Géométrie selon x et z pour le transport dans une roche fracturée	549
XII.7	Comportement qualitatif des fonctions de retard $R(C)$ pour trois isothermes souvent utilisées comme le représentent les diagrammes	552

XII.8	Effets de la diffusion dans la matrice dans un modèle à advection 1-D et en négligeant la dispersion (longitudinale) pour un soluté qui ne se désintègre pas migrant dans un milieu semi-infini	558
XII.9	Influence d'une diffusion (limitée) dans la matrice pour un soluté stable en migration en ne considérant que l'advection 1-D, la diffusion 1-D dans la matrice, en négligeant la dispersion, et en incluant la sorption sur les surfaces de fracture et sur les surfaces internes de la matrice de la roche poreuse	559
XII.10	Effet de la diffusion limitée dans la matrice sur le passage du ^{237}Np	562
XII.11	Comparaison de l'approximation de la surface effective de sorption (ases) avec des calculs en admettant la diffusion dans la matrice pour plusieurs profondeurs de pénétration d	565
XII.12	Vue d'ensemble schématique de l'expérience de migration de Grimsel montrant la galerie du laboratoire, quelques trous de forages creusés pour la caractérisation hydrogéologique et les expériences avec traceurs	566
XII.13	Effet de la matrice de diffusion sur le passage d'un traceur pour un traceur pénalisant (uranine) et un qui n'est que légèrement absorbé (strontium)	567
XII.14	Prévision du passage de l'uranine et du césium dans l'expérience de migration de Grimsel en utilisant le concept du milieu doublement poreux pour un champ de débits de dipôles plus petit et plus rapide	570
XII.15	Représentation de la courbe la mieux ajustée pour le passage des iodures dans une expérience de migration de Finnsjön dans le cadre de l'approximation du milieu simplement poreux	572
XII.16	Calcul utilisant les mêmes données expérimentales que dans la Figure XII.15 mais qui comprend un second chemin préférentiel de circulation de fluide	573
XIII.1	Chaîne de modèles typiques pour les scénarios des eaux souterraines	582
XIII.2	Index de radiotoxicité (IRT) pour les déchets vitrifiés hautement radioactifs	583
XIII.3	Effet typique du retard physique par la diffusion dans la matrice	586
XIV.1	Tableau périodique des éléments traceurs considérés comme étant biologiquement intéressants	594
XIV.2	Concentration des solides dissous en fonction de la moyenne annuelle du ruissellement pour différents types de roche	601
XIV.3	Représentation graphique de Piper des eaux européennes mises en bouteilles et de leurs relations avec le type de roche d'où elles proviennent	602
XIV.4	Représentation graphique de $\log_{10} K_{\text{int}}$ pour les réactions de complexation en surface d'éléments traceurs avec plusieurs surfaces solides	609
XIV.5	Concentrations en U mesurées <i>vs.</i> des concentrations en U calculées d'un coprécipité oxyhydroxide U(VI)-Fe(III) à 3% en mole, comparaison entre la surface de complexation et l'approche de la constante conditionnelle de solubilité de [95BRU/PAB]	611
XIV.6	Vue idéalisée de la dépendance en fonction du temps de la formation de phases solides dans les conditions des eaux souterraines granitiques	616
XIV.7	Concentrations en U calculées en admettant l'équilibre avec U_3O_8 <i>vs.</i> teneur en U mesurée dans les eaux souterraines sélectionnées de Poços de Caldas [91BRU/CRO] ..	619
XIV.8	Concentrations en U calculées en admettant la coprécipitation U(VI)/Fe(OH)_3 <i>vs.</i> teneur en U mesurée dans les eaux souterraines sélectionnées de Poços de Caldas	620
XIV.9	El Berrocal. Solubilités calculées en utilisant des phases solides particulières (schoepite /autunite) et en supposant la coprécipitation U(VI)/Fe(OH)_3 comparées avec les concentrations en U mesurées	620

