

TH-N59
ID 13

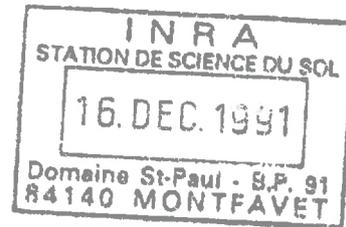
Ministère de l'Agriculture
Ecole Nationale de Ingénieurs
des Travaux Ruraux
et des Techniques Sanitaires
Strasbourg

Ministère de l'Agriculture
Ministère de la Recherche
et de la Technologie
Institut National de la
Recherche Agronomique

mémoire présenté par

Christine HAYOT

en vue de l'obtention
du Diplôme d'Ingénieur des Techniques
de l'Equipement Rural
et
du Diplôme d'Etudes Approfondies
en "Sciences et Techniques de l'Eau"



MODELISATION DU TRANSFERT DE SOLUTES
EN MILIEU STRUCTURE :
EXPERIMENTATION ET ANALYSE COMPARATIVE
DE TROIS MODELES

Stage effectué au sein de la
Station de Science du Sol de l'I.N.R.A
Centre de Recherches d'Avignon

soutenu le 12 septembre 1989

SOMMAIRE

Remerciements
Résumé
Summary
Liste des symboles utilisés
Liste des figures
Liste des tableaux

INTRODUCTION

CHAPITRE 1 : RAPPELS THEORIQUES

1. Le sol
 - 1.1. Caractérisation
 - 1.2. Les paramètres physiques
 - 1.2.1 Densités
 - 1.2.2 Porosités
 - 1.3. Les teneurs en eau
2. Le transfert de solutés dans le sol
 - 2.1. Les composantes du transfert
 - 2.1.1 Transport diffusif
 - 2.1.2 Transport dispersif-convectif
 - 2.2 Mise en oeuvre expérimentale pour l'étude des transferts
 - 2.2.1 Introduction de soluté dans le milieu
 - 2.2.2 Courbes d'élution

CHAPITRE 2 : MODELISATION DU TRANSFERT DE SOLUTE EN MILIEU POREUX

1. L'équation de convection-dispersion
 - 1.1. Théorie
 - 1.2. Confrontation à des résultats expérimentaux
2. Les modèles mathématiques à deux phases
 - 2.1. Hypothèses de base
 - 2.2. Le modèle du premier ordre de van GENUCHTEN
 - 2.3. Problème posé par le coefficient de transfert de masse
 - 2.4. Conclusion
3. Les modèles à fonction de forme
 - 3.1. Equations du transfert
 - 3.1.1 Equation pour la phase mobile
 - 3.1.2 Equation pour la phase immobile
 - 3.1.3 Conditions initiales et aux limites
 - 3.1.4 Couplage des deux équations
 - 3.2. Résolution du système. Notion de fonction de forme
 - 3.2.1 Transformation en système homogène
 - 3.2.2 Résolution à l'aide d'une fonction de forme
 - 3.2.3 Equation globale du transfert dans l'espace de Laplace

- 3.3. BGF et modèle QSS
- 3.4. BGF et modèles géométriques simples
- 3.5. Techniques de résolution
- 3.6. Conclusion

CHAPITRE 3 : EXPERIMENTATION

- 1. Un bref aperçu sur les protocoles expérimentaux
 - 1.1. Taille de l'échantillon
 - 1.2. Prélèvement et préparation de l'échantillon
 - 1.3. Problèmes engendrés par l'appareillage
- 2. Notre approche expérimentale
 - 2.1. Prélèvement et préparation du monolithe
 - 2.2. Mode opératoire
 - 2.2.1 Description du dispositif expérimental
 - 2.2.2 Obtention des courbes d'éluion
 - 2.2.3 Obtention du profil de concentration

CHAPITRE 3 : EXPLOITATION DES DONNEES EXPERIMENTALES

- 1. Analyse qualitative des résultats
 - 1.1. Allure des courbes d'éluion
 - 1.2. Etude du cycle apport-lessivages
 - 1.3. Influence du débit d'alimentation
 - 1.4. Influence de la structure et de la densité du sol
- 2. Analyse des résultats expérimentaux à l'aide de modèles
 - 2.1. Modèle à Block-Geometry Function
 - 2.1.1 Les paramètres estimés à priori
 - 2.1.2 Les paramètres de calage
 - 2.1.3 Analyse des ajustements
 - 2.2. Modèle LEA
 - 2.2.1 Paramètres de calage
 - 2.2.2 Analyse des ajustements
 - 2.3. Modèle du premier ordre
 - 2.3.1 Paramètres de calage
 - 2.3.2 Analyse des ajustements

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES :

- Annexe 1 : Figures
- Annexe 2 : Tableaux
- Annexe 3 : Dosage du nitrate à l'électrode spécifique

REMERCIEMENTS

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au sein de la Station de Science du Sol du Centre de Recherche I.N.R.A d'Avignon, dans le cadre du stage de troisième année de l'Ecole Nationale des Ingénieurs des Travaux Ruraux et des Techniques Sanitaires et du Diplôme d'Etudes Approfondies en "Sciences et Techniques de l'Eau".

Je remercie vivement Monsieur STENGEL, Directeur de la Station de Science du Sol pour m'avoir accueillie dans son service.

Qu'il me soit aussi permis d'adresser mes respectueux remerciements à Monsieur DESMARTIN, Directeur de l'ENITRRTS, qui m'a donné la possibilité d'effectuer mon stage de troisième année dans la recherche scientifique.

Un grand merci à Monsieur GUINAUDEAU, directeur de la recherche à l'ENITRRTS, qui a tout mis en oeuvre pour, par l'intermédiaire de ce stage, ouvrir l'Ecole sur de nouveaux horizons (la Chine, c'est pour bientôt!).

Je ne remercierai jamais assez François LAFOLIE, Chargé de Recherches à l'I.N.R.A, pour son étroite collaboration, sa gentillesse et sa patience tout au long de mon travail.

Merci à A.M. de COCKBORNE pour son encadrement au laboratoire et ses judicieux conseils.

Un grand merci aussi à Mr Roger GUENNELON, Directeur de Recherches à l'I.N.R.A, pour sa disponibilité et nos fructueuses discussions.

Ma gratitude va aussi aux courageux premiers lecteurs de ce rapport : Laurent BRUCKLER, Bernard CABIBEL, Pierre RENAULT, Roger GUENNELON.

Merci de tout coeur à ceux qui m'ont initiée au joies de la pétanque, du pastis et de la verve Provençale. Je ne vous en dirai pas plus.

Merci à TOTO.

Gros Bisous Argileux à l'HOMME de CROMAGNON.

RESUME

Ce rapport présente la comparaison de trois modèles déterministes de transfert de solutés en milieu structuré. Les données expérimentales ont été obtenues en laboratoire sur des monolithes de sol non remanié provenant de deux horizons de structures très différentes.

Deux des modèles étudiés sont des modèles classiques de la littérature. Il s'agit de l'équation de convection—dispersion et du modèle à deux phases de van Genuchten. A la suite de nombreux auteurs, nous avons constaté qu'ils ne semblent pas toujours aptes à modéliser correctement le transfert de solutés dans un tel milieu.

Le troisième modèle est plus détaillé au niveau des mécanismes élémentaires et repose sur de meilleurs fondements physiques. Nous l'avons utilisé en ajustant un paramètre, une surface d'échange par unité de volume. Dans certains cas, l'ajustement de ce seul paramètre ne permet pas d'avoir une restitution des courbes d'élution d'aussi bonne qualité que celle fournie par les deux autres modèles.

Les paramètres de ce dernier modèle ont l'avantage d'avoir un sens physique. Ils pourraient, par inversion du modèle, permettre de caractériser plus finement un milieu poreux structuré vis—à—vis des transferts.

SUMMARY

Three deterministic approaches for modelling solute transport through aggregated media are presented and compared. Laboratory experiments are carried out on large undisturbed soil samples. Two cubic cores with edges of 30 centimeters were sampled from two layers with markedly different structures. Breakthrough curves were obtained at various input rates. Soil concentration profiles were also measured at the end of the experiments.

In a first time, the breakthrough curves are analyzed through the classical LEA (*Local Equilibrium Assumption*) model and the F.O. (*First Order Physical Nonequilibrium*) model proposed by van GENUCHTEN. A good fit between measured and simulated breakthrough curves is obtained for the experiments carried out on the weakly structured soil sample. For the strongly structured sample, the LEA model is unable to reproduce the data, while quite poor a fit is obtained with the F.O. model.

The third model used in this study is based on the concept of Block-Geometry Function. The exchange area per unit volume of soil between the mobile and immobile phases is the only parameter fitted when analyzing the data. Reasonable agreement is observed for the various runs and the two soil structures. Although in some cases not as good a fit as the one given with one of the first two models is obtained, the parameter fitted as a physical meaning and its variations with the flux applied at the surface are in agreement with data from the literature. Therefore, a modelling approach based on the concept of Block-Geometry Function could lead to a better understanding of phenomena controlling solute transport in aggregated media.

NOMENCLATURE

Symboles

a	Rayon des particules sphériques
$a(.)$	Fonction intervenant dans la définition de la BGF.
B	Nombre de Brenner
$B(.)$	Block–Geometry Function
C	Concentration (kg.m^{-3})
C_f	Concentration dans le film liquide (kg.m^{-3})
C_i	Concentration initiale pour le modèle LEA (kg.m^{-3})
c_{im}	Concentration réduite dans la phase immobile
C_{im}	Concentration dans la phase immobile (kg.m^{-3})
c_m	Concentration réduite dans la phase mobile
C_m	Concentration dans la phase mobile (kg.m^{-3})
C_{mb}	Concentration de la solution d'apport pour le modèle BGF (kg.m^{-3})
C_o	Concentration de l'apport (kg.m^{-3})
D	Coefficient de dispersion pour le modèle du premier ordre ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_0	Coefficeint de diffusion moléculaire ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_a	Coefficient de dispersion effectif ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_e	Coefficient de diffusion effectif ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
D_m	Coefficient de diffusion dans les blocs poreux pour le modèle BGF ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
d_p	Diamètre de particule (m)
H_p	Humidité pondérale (kg.kg^{-1})
k_f	Constante pour le transfert entre la phase mobile et le film liquide (s^{-1})
K	Constante d'équilibre de l'isotherme de Freundlich
L	Longueur de la colonne (m)
M_d	Masse de sol sec (kg)
M_s	Masse de solide (kg)
M_w	Masse d'eau (kg)
\vec{n}	Normale extérieure
n_T	Porosité totale ($\text{m}^3.\text{m}^{-3}$)
n_t	Porosité texturale ($\text{m}^3.\text{m}^{-3}$)
n_s	Porosité structurale ($\text{m}^3.\text{m}^{-3}$)
P_{ed}	Nombre de Peclet de dispersion

P_{em}	Nombre de Peclet moléculaire
Q	Flux de soluté ($kg.m^{-2}.s^{-1}$)
R	Facteur retard
Re	Nombre de Reynolds de particule
S'	Rapport surface/volume des blocs poreux ($m^2.m^{-3}$)
t	Temps (s)
T	Temps réduit
v	Vitesse de l'écoulement ($m.s^{-1}$)
v_m	Vitesse dans la phase mobile ($m.s^{-1}$)
V	Volume d'eau apporté (m^3)
V_a	Volume occupé par le sol (m^3)
V_p	Volume de pore (m^3)
V_s	Volume de solide (m^3)
V_t	Volume correspondant à l'arrangement textural (m^3)
V_w	Volume d'eau (m^3)
x	Distance (m)
X	Distance réduite

Symboles Grecs

α	Coefficient d'échange entre phases pour le modèle du premier ordre (s^{-1})
$\bar{\alpha}$	$\bar{\alpha}=aL/(v_m\theta_m)$
β	Paramètre d'impédance pour la couche limite
Γ	Terme puits-source dans le modèle BGF ($kg.s^{-1}.m^{-3}$)
Δ	Laplacien
λ	Dispersivité (m)
λ_m	Terme de décroissance ou de réaction du premier ordre
ϵ_{im}	Porosité texturale dans le modèle BGF ($m^3.m^{-3}$)
ϵ_m	Porosité structurale effective dans le modèle BGF ($m^3.m^{-3}$)
Φ	Rapport θ/θ_m .
ρ_d	Densité apparente sèche ($kg.m^{-3}$)
ρ_s	Densité de solide ($kg.m^{-3}$)
σ	Paramètre pour l'option QSS du modèle BGF
θ	Teneur en eau volumique ($m^3.m^{-3}$)

- $\mu(.)$ Fonction de la variable complexe
- ν Viscosité dynamique ($m^2.s^{-1}$)
- $\nu(.)$ Fonction de la variable complexe

Divers

- Ω Bloc poreux
- $\partial\Omega$ Frontière d'un bloc poreux
- $\mu(\partial\Omega)$ Mesure de $\partial\Omega$
- ∇ Opérateur gradient

LISTE DES FIGURES

- Figure 1.** Représentation des différents régimes d'un déplacement miscible.
(Tiré de PFANNKUCH, 1963.)
- Figure 2.** Apports de type "Impulsion" (a) et de type "Echelon" (b).
(Tiré de CALVET et al., 1974.)
- Figure 3.** Allure classiques de la courbe d'élution en fonction du nombre de volumes de pore appliqués. (a) Convection pure, (b) Convection plus dispersion en milieu homogène, (c) Forte hétérogénéité des vitesses, (d) Présence d'une phase immobile échangeant du soluté avec la phase mobile, (e) Retard à l'élution engendré par une adsorption du traceur sur la phase solide.
- Figure 4.** Courbes d'élution à l'apport et au lessivage révélant l'existence d'une phase liquide immobile. Injection de 620 ml d'une solution de chlorure dans une colonne de teneur en eau volumique totale 588 ml. (Tiré de NIELSEN et BIGGAR, 1962.)
- Figure 5.** Courbes d'élution obtenues sur un sable à trois teneur en eau. La vitesse moyenne est de 0.3 cm/h. (Tiré de NIELSEN et BIGGAR, 1962)
- Figure 6.** Evolution du coefficient de transfert de masse adimensionnel, $\bar{\alpha}$, en fonction du temps réduit pour différentes valeurs de la proportion d'eau mobile. (Tiré de RAO et al., 1980b.)
- Figure 7.** Block-Geometry Functions pour des géométries simples. (Tiré de BARKER, 1985.)
- Figure 8.** Schéma du dispositif utilisé par GRISAK et PICKENS, (a) vue oblique, (b) section verticale. (Tiré de GRISAK et PICKENS, 1980.)

- Figure 9.** Schéma du montage utilisé par SCOTTER et KANCHANASUT. (Tiré de SCOTTER et KANCHANASUT, 1981)
- Figure 10.** Schéma du montage utilisé durant nos expérimentations.
- Figure 11.** Photo du dispositif.
- Figure 12.** NIVEAU 1. Courbes d'élution obtenues sur un cycle apport-lessivages pour les flux : 0.73 cm/h, 1.86 cm/h et 5.74 cm/h.
- Figure 13.** NIVEAU 2. Courbes d'élution obtenues sur un cycle apport-lessivages pour les flux : 1.61 cm/h, 3.33 cm/h et 5.74 cm/h.
- Figure 14.** NIVEAU 1. Courbes d'élution représentées en fonction du nombre de volumes de pore apportés.
- Figure 15.** NIVEAU 2. Courbes d'élution représentées en fonction du nombre de volumes de pore apportés.
- Figure 16.** Comparaison des courbes d'élution obtenues pour le flux 5.74 cm/h sur les deux niveaux.
- Figure 17.** NIVEAU 1. Flux : 0.73 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle BGF.
- Figure 18.** NIVEAU 1. Flux : 1.86 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle BGF.
- Figure 19.** NIVEAU 1. Flux : 5.74 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle BGF.
- Figure 20.** NIVEAU 1. Flux : 5.74 cm/h. Courbe d'élution observée et courbe ajustée avec l'option : "Sphère et Film Liquide" du modèle BGF.
- Figure 21.** NIVEAU 2. Flux : 1.61 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle BGF.

- Figure 22.** NIVEAU 2. Flux : 3.33 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle **BGF**.
- Figure 23.** NIVEAU 2. Flux : 5.74 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle **BGF**.
- Figure 24.** NIVEAU 2. Courbes d'élution observées et courbes simulées avec l'option **QSS** du modèle **BGF** pour les débits : 1.61 cm/h, 3.33 cm/h et 5.74 cm/h.
- Figure 25.** NIVEAU 2. Courbes d'élution observées et courbes simulées avec les options "Sphère" et "Slab" du modèle **BGF** sans film liquide pour les débits : 1.61 cm/h, 3.33 cm/h et 5.74 cm/h.
- Figure 26.** NIVEAU 1. Courbes d'élution observées et courbes simulées à l'aide du modèle **LEA** pour les débits : 0.73 cm/h, 1.86 cm/h et 5.74 cm/h.
- Figure 27.** NIVEAU 2. Flux : 3.33 cm/h. Courbe d'élution observée et courbe ajustée à l'aide du modèle **LEA**.
- Figure 28.** NIVEAU 2. Courbes d'élution observées et courbes simulées à l'aide du modèle du premier ordre (**van GENUCHTEN**) pour les débits : 1.61 cm/h, 3.33 cm/h et 5.74 cm/h.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1. Principales caractéristiques du sol utilisé durant les expérimentations.

ρ : densité sèche apparente

n_t : porosité totale

n_s : porosité structurale

n_T : porosité texturale

Tableau 2. NIVEAU 1. Masse d'Iode retenue par couche de sol.

Tableau 3. NIVEAU 2. Masse d'Iode retenue par couche de sol.

Tableau 4. NIVEAU 1. Termes du bilan de masse en mg NO_3^- et en pourcentage de la masse apportée, pour la phase d'apport et les deux premiers lessivages.

Tableau 5. NIVEAU 2. Termes du bilan de masse en mg NO_3^- et en pourcentage de la masse apportée, pour la phase d'apport et les deux premiers lessivages.

Tableau 6. NIVEAUX 1 et 2. Volumes drainés pour les phases d'apport et de lessivage aux différents débits.

Tableau 7. NIVEAU 1. Valeurs des paramètres ajustés et intervalles de confiance pour le modèle BGF. Surface d'échange par unité de volume (S), épaisseur des films liquides (e) et coefficient de transfert de masse (α).

Option sans film liquide : S (cm^2/cm^3)

Option avec film liquide : S (cm^2/cm^3) et e (cm)

Option modèle QSS : α (sans dimension)

Tableau 8. NIVEAU 2. Valeurs des paramètres ajustés et intervalles de confiance pour le modèle BGF. Surface d'échange par unité de volume (S), épaisseur des films liquides (e) et coefficient de transfert de masse (α)

Option sans film liquide : S (cm^2/cm^3)

Option avec film liquide : S (cm^2/cm^3) et e (cm)

Option modèle QSS : α (sans dimension)

Tableau 9. NIVEAU 1. Valeurs des paramètres ajustés, λ et v , et intervalles de confiance pour le modèle LEA. Pente de la droite de régression (a), ordonnée à l'origine (b) et coefficient de corrélation (r).

Tableau 10. NIVEAU 1. Valeurs des paramètres ajustés, θ_n/θ , a et λ , et intervalles de confiance pour le modèle du premier ordre. Pente de la droite de régression (a), ordonnée à l'origine (b) et coefficient de corrélation (r).

INTRODUCTION

Thus one can think of the unsaturated zone as a pollutant-filled time bomb, which ticks slowly, but which will eventually explode (GOLDSHMID, 1984). Ce problème dont on commence à entrevoir actuellement les conséquences dramatiques, pollution des nappes phréatiques, contamination du sol et de l'écosystème par les fertilisants, pesticides, métaux lourds, éléments radioactifs, pour ne citer que les principaux, a longtemps été ignoré. Très concernée par la préservation de l'environnement, sujet conjoncturel par excellence, j'ai eu la joie, tout au long de ce stage, d'approfondir mes connaissances dans ce domaine et d'apporter ma contribution modeste à cette passionnante recherche que constitue l'étude du transfert de soluté. Le travail que j'ai réalisé, pour ce stage de D.E.A, s'inscrit dans une activité de recherche importante pour la station de science du sol d'Avignon : l'étude des transferts de solutés en milieu structuré. Cette activité a donné lieu dans le passé à des expérimentations au champ, PAUL (1984), et des expérimentations sur monolithe non remanié, MARSHALL (1985). Elles ont permis de suivre et de quantifier le déplacement du nitrate et de l'ion orthophosphate dans un sol argilo-calcaire structuré. Parallèlement aux études expérimentales, une approche par modélisation s'est développée pour la simulation des transferts d'eau, de solutés et des transferts couplés. Le laboratoire est actuellement engagé dans une action de recherche pluridisciplinaire ayant pour objectif de cerner et de quantifier les sources de pollution azotée dans l'aquifère de la plaine de Maugio-Lunel et de Marsillargues (Hérault). L'objectif à long terme de ce travail est de quantifier les flux de nitrate entraîné vers la nappe en fonction des contraintes climatiques et des techniques culturales. C'est dans ce cadre plus précis que se déroule mon stage lié, lui, à l'expérimentation de laboratoire et à la modélisation.

En clair, l'objectif de ce travail est d'analyser des expériences de laboratoire sur monolithes de sol non remanié avec différents modèles de transfert de solutés dont un modèle mécaniste (LAFOLIE, 1988), brièvement présenté dans ce rapport. La première partie de ce mémoire est donc consacrée à des rappels théoriques. Le deuxième chapitre est une brève étude des principaux modèles déterministes de transfert de solutés de la littérature. Après la description de l'expérimentation, elle aussi confrontée à des travaux déjà réalisés, (chapitre 3), les résultats ont été analysés qualitativement puis quantitativement, (chapitre 4), à l'aide du modèle mentionné ci-dessus mais également à l'aide de deux autres modèles classiquement utilisés : l'équation de convection-dispersion et le modèle du premier ordre de van GENUCHTEN (1976).

CHAPITRE 1 : RAPPELS THEORIQUES

1. LE SOL

1.1. Caractérisation

Le sol est considéré ici comme un **milieu triphasique** : solide, liquide et gaz, **hétérogène à différentes échelles**. Les propriétés des phases liquide et gazeuse et leurs relations avec la phase solide, dépendent des caractéristiques physico-chimiques de cette dernière et de son mode d'arrangement (GUENNELON, 1990). Classiquement, on décrit le sol à l'aide des deux caractéristiques fondamentales que sont **la texture** et **la structure**.

La **texture** correspond à la répartition des minéraux par catégorie de grosseur (en fait, diamètre, les particules étant supposées sphériques) indépendamment de la nature et de la composition de ces minéraux.

La **structure** désigne le mode d'assemblage des particules telles que les agrégats. Elle détermine la répartition dans l'espace de la matière solide et des vides (ou pores) dont certains sont occupés par de l'eau, d'autres, les plus grossiers, par de l'air. Cette répartition conditionne l'ensemble des propriétés physiques fondamentales du sol ainsi que les transferts dont il est le siège.

1.2. Les paramètres physiques

1.2.1 Densités

– **Densité de solide :**

Elle est le rapport de la masse de solide M_s sur le volume V_s qu'il occuperait s'il n'y avait pas de vide.

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s}$$

– **Densité apparente sèche :**

Elle est le rapport de la masse de solide M_s sur le volume V_a qu'il occupe.

$$\rho_d = \frac{M_s}{V_a}$$

– **Densité texturale :**

Elle est le rapport de la masse de solide M_s sur le volume V_t correspondant à l'arrangement textural c'est-à-dire l'arrangement minimum des particules.

$$\rho_d^t = \frac{M_s}{V_t}$$

1.2.2 Porosités

– **Porosité totale :**

La porosité totale est la fraction du volume unitaire de sol, non occupée par le solide. Elle correspond à la fraction de volume offerte aux fluides.

$$n_T = \frac{V_a - V_s}{V_a} = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s}$$

– **Porosité texturale :**

A l'échelle locale, on définit une porosité liée à l'arrangement des particules entre elles (sables et limons, enrobages ou amas d'argile). Cette porosité fine représente un système où prédominent les phénomènes de transfert de type "diffusifs". L'interaction de la phase liquide avec la matrice y est prépondérante. Les vitesses lentes de transferts ne peuvent concurrencer les cinétiques des réactions physico-chimiques qui sont susceptibles de s'y produire (adsorption, précipitation). En milieu non réactif, elle joue le rôle d'une capacité qui soustrait les solutés aux voies de transferts par convection, plus rapides ; elle peut ensuite les remettre en circulation avec un certain retard (GUENNELON, 1990). La porosité texturale est mesurée par saturation partielle, dans le pétrole, d'agglomérats obtenus par tamisage entre 2 et 3 mm et mesure de la poussée d'Archimède dans le même liquide (STENGEL, 1979).

$$n_t = \frac{V_t - V_s}{V_t} = 1 - \frac{\rho_t}{\rho_s}$$

– **Porosité structurale :**

A une autre échelle d'examen, il existe un réseau de fissures délimitant les agrégats. Ces accidents, dits structuraux, jouent un rôle prépondérant dans les transferts rapides, principalement verticaux et souvent jusqu'à une grande profondeur. Quantitativement, cette porosité est la différence entre la porosité totale et la porosité texturale.

$$n_s = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_d^t}$$

1.3. Les teneurs en eau

1.3.1 Teneur en eau pondérale

C'est le rapport de la masse d'eau M_w sur la masse de sol sec M_d exprimée en pourcentage.

$$H_p = \frac{M_w}{M_d} \times 100$$

1.3.2 Teneur en eau volumique

L'humidité du milieu est généralement caractérisée par la teneur en eau volumique, rapport du volume d'eau V_w au volume unitaire du milieu V_a le contenant.

$$\theta = \frac{V_w}{V_a}$$

On a la relation suivante entre la teneur en eau pondérale et la teneur en eau volumique :

$$\theta = \rho_d \times H_p$$

2. LE TRANSFERT DE SOLUTES DANS LE SOL

Le déplacement des sels dans un milieu poreux, l'eau étant le fluide vecteur, est affecté par :

- Les phénomènes physiques liés au déplacement propre de la solution saline dans le milieu, à savoir : la convection, la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique ; ces deux derniers phénomènes sont regroupés dans la dispersion hydrodynamique.
- Les propriétés physico–chimiques relatives à la solution saline
- Les interactions sol–solution saline, entre autre diffusion dans la matrice, précipitation, adsorption
- L'état physique du sol : densités, porosités, teneurs en eau, connectivité du réseau poral, distribution du diamètre de pore, tortuosité, etc...

Il est donc essentiel de définir les paramètres régissant les transferts pour mieux caractériser son comportement.

2.1. Les composantes du transfert

On distingue globalement deux types de transfert d'un soluté en milieu poreux : d'une part, le transfert par diffusion, d'autre part, le transfert par convection et dispersion.

2.1.1 Transport diffusif

On assimile généralement le milieu poreux à un milieu pseudo–homogène, caractérisé par sa porosité et par un coefficient de tortuosité. Ce dernier rend compte de la géométrie interne du sol. Il faut cependant remarquer que la structure du réseau de pores : interconnexions, culs–de–sac, obturations, n'est pas prise en compte dans la caractérisation du milieu poreux. Ces considérations étant faites, on en est réduit à définir un coefficient de proportionnalité, D_e , entre le flux de soluté \vec{Q} et le gradient de concentration $\vec{\text{grad}} C$ par :

$$\vec{Q} = -D_e \vec{\text{grad}} C \quad (1)$$

D_e est appelé le coefficient de diffusion effectif. Son unité est une surface par unité de temps. Soulignons en passant que, suivant les protocoles expérimentaux (processus stationnaires ou transitoires) et la structure du réseau de pores (les porosités étant les mêmes), des valeurs très différentes de D_e peuvent être obtenues.

En combinant l'équation (1), aussi appelée loi de Fick, à l'équation de conservation de la masse, on obtient l'équation générale de la diffusion :

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

2.1.2 Transport dispersif–convectif

En présence d'un écoulement, la dispersion d'un pic de soluté est lié d'une part à la diffusion moléculaire, mais surtout à la dispersion mécanique ou hydrodynamique. Comme précédemment, on définit un coefficient de dispersion apparent. Il modélise deux phénomènes :

- **La dispersion mécanique ou hydrodynamique** dont les trois facteurs principaux sont :
 - L'existence d'un profil de vitesse dans les pores
 - La variabilité des sections des pores
 - La fluctuation des lignes de courant par rapport à la direction principale de l'écoulement.

- **La diffusion moléculaire** qui se produit dans un fluide mobile ou immobile

Un des facteurs importants de la dispersion est le régime d'écoulement. Pour caractériser ce dernier, on utilise divers paramètres :

a) **Nombre de REYNOLDS** : L'écoulement est dit "laminaire" pour des vitesses faibles (Re faible, le terme de viscosité du fluide n'est pas négligeable). Lorsqu'elles augmentent, l'écoulement devient turbulent (Re élevé, le terme de viscosité peut être négligé).

$$Re = \frac{d_p \cdot v}{\nu}$$

ν : viscosité dynamique
 d_p : diamètre moyen des particules du milieu
 v : vitesse moyenne d'écoulement

b) **Nombre de PECLET de diffusion moléculaire** : il exprime l'importance du terme convectif par rapport au terme diffusif.

$$P_{em} = \frac{d_p \cdot v}{D_0}$$

D_0 : coefficient de diffusion moléculaire

c) **Nombre de PECLET de diffusion dynamique** : il traduit l'importance du terme convectif par rapport au terme dispersif.

$$P_{ed} = \frac{d_p \cdot v}{D_a}$$

D_a : coefficient de dispersion apparent

d) **Nombre de BRENNER** : il est l'équivalent du nombre de PECLET pour une colonne.

$$B = \frac{v \cdot L}{D_a}$$

L : longueur du milieu poreux

Ces quatre nombres adimensionnels interviendront par la suite dans les équations des différents modèles. A l'aide des deux nombres de PECLET, PFANNKUCH (1963) a pu définir cinq régimes d'écoulement, comme le montre la figure ci-dessous.

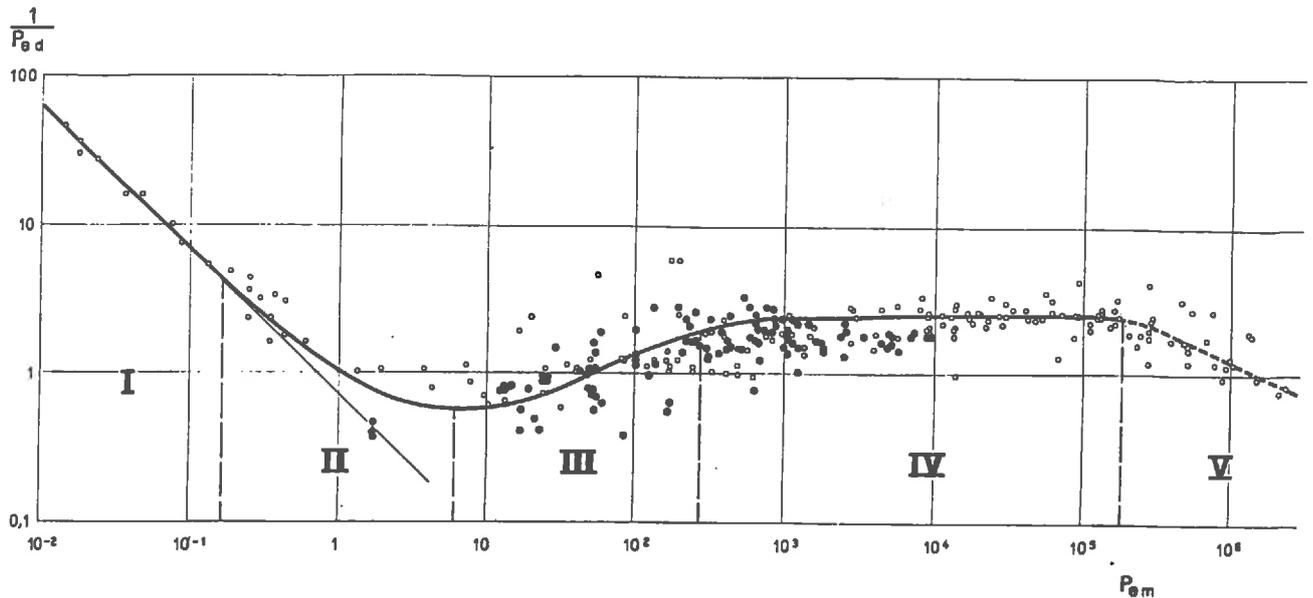


Fig. 1. Représentation des différents régimes d'un déplacement miscible.
(Tiré de PFANNKUCH, 1963)

Pour un milieu poreux et des fluides miscibles donnés, cinq régimes sont mis en évidence en fonction de la vitesse d'écoulement.

I— Le régime de diffusion moléculaire pur : pour des vitesses très faibles, la zone de mélange est engendrée uniquement par la diffusion.

II— Le régime de superposition : la vitesse augmentant, la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique qui sont du même ordre d'importance, s'additionnent.

III— Le régime d'interférence : la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique se superposent toujours mais cette dernière devient prépondérante.

IV— Le régime de dispersion mécanique pur en écoulement laminaire : la diffusion moléculaire est négligeable devant la dispersion mécanique. On se situe dans le domaine de validité de la loi de Darcy.

V— Le régime de dispersion mécanique pur en écoulement turbulent : Les effets d'inertie ne sont pas négligeables. La loi de Darcy n'est plus applicable.

2.2. Mise en oeuvre expérimentale pour l'étude des transferts

2.2.1 Introduction du soluté dans le milieu

Que l'on travaille sur des colonnes de laboratoire ou sur des blocs de sol, il existe au moins deux types d'introduction de soluté.

– *L'impulsion (pulse)* : Le soluté est introduit dans le système à un temps t_0 et son apport est maintenu pendant un intervalle de temps Δt . Au temps $t_0 + \Delta t$, on cesse l'apport de soluté et on poursuit l'alimentation à l'aide d'un liquide identique à celui initialement présent dans le système. Quand Δt est "très petit", on tend vers une excitation de type Dirac. Ce mode opératoire est classiquement utilisé en chromatographie.

– *L'échelon (step)* : Le soluté est introduit au temps t_0 , on cesse l'apport en général lorsque la concentration dans le milieu est proche de la concentration de la solution apportée. Ce type d'apport est plus proche de ce qui se passe sur le terrain.

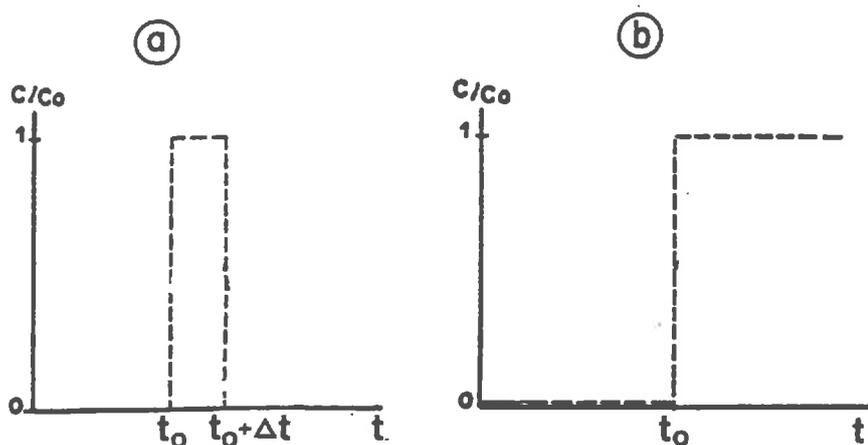


Fig. 2. Apports de type "Impulsion" (a) et de type "Echelon" (b).
(tiré de CALVET et al., 1974)

2.2.2 Courbes d'élution

L'analyse des caractéristiques du transport d'un soluté dans un milieu poreux nécessite à priori la connaissance de la variation de la concentration en fonction de la cote à un temps donné : $C(x,t)_{t=Cte}$ ou la connaissance de la variation de la concentration en un point : $C(x,t)_{x=Cte}$. Dans le premier cas, le résultat de l'expérience est un profil de concentration du milieu étudié. Dans l'autre cas, si x est égal à la longueur du milieu poreux, on mesure la concentration de l'effluent. La courbe obtenue est appelée courbe d'élution (*breakthrough curve*). La théorie des systèmes linéaires indique que toute l'information est contenue dans la réponse à une impulsion de type Dirac (VILLERMAUX, 1982).

Les allures types de la courbe d'élution sont données par les courbes (a), (b), (c), (d) et (e) de la figure 3. En général, on représente la courbe d'élution à l'aide de la concentration normalisée, C/C_0 (C_0 étant la concentration de l'apport), en ordonnée et du rapport du volume d'effluent sur le volume poral, V/V_p , en abscisse.

- (a) représente le cas où il n'y a pas de mélange entre la solution apportée et l'eau présente dans le milieu : c'est la convection pure.
- (b) correspond au cas classique de la convection associée à la dispersion dans un milieu homogène. La concentration normalisée 0.5 est obtenue après le passage d'un volume de pore (point C). La courbe est symétrique par rapport à ce point.
- (c) illustre le cas où il existe une large gamme de vitesses.
- (d) dénote l'existence d'une phase immobile ou un phénomène de désorption, les deux induisant une élution plus rapide que dans le cas où toute l'eau participe à l'écoulement.
- (e) illustre le cas d'une adsorption. Il y a retard à l'élution.

CHAPITRE 2 : LA MODELISATION DU TRANSFERT DE SOLUTE EN MILIEU POREUX

Que ce soit pour l'optimisation des irrigations, des fertilisations et du lessivage des sols ou pour estimer les risques de pollution des eaux souterraines par les polluants dissous, la modélisation mathématique des transferts de solutés est un outil d'étude indispensable, que l'on doit utiliser en association avec l'expérimentation. Les premières recherches ont été faites sur des colonnes de laboratoire remplies d'un milieu poreux uniforme. Le transport de solutés à travers ce milieu était modélisé par l'équation de convection–dispersion (C.D.E). Cette approche macroscopique s'est révélée inappropriée au cas des sols non remaniés : structurés, fissurés ou non saturés. C'est pourquoi le mouvement des solutés a été, par la suite, modélisé par un système d'équations aux dérivées partielles essayant de tenir compte de cette spécificité du milieu.

Dans ce bref aperçu, nous avons choisi de décrire quelques modèles déterministes qui montrent bien l'évolution de la recherche en matière de transfert de solutés.

1. L'EQUATION DE CONVECTION–DISPERSION

1.1. Théorie

L'hypothèse forte de ce modèle est l'emploi de variables moyennes rapportées à un élément de volume représentatif du milieu poreux considéré (BEAR, 1972).

Ainsi, les hétérogénéités locales dues à la morphologie de l'espace poral sont rassemblées dans deux paramètres moyens :

- la vitesse moyenne dans les pores : $v = q/\theta$, où q est le flux ; $[v]=[LT^{-1}]$
- le coefficient de dispersion : D_a ; $[D_a]=[L^2T^{-1}]$.

L'équation décrivant le mouvement d'un soluté dans un milieu poreux découle de la combinaison de la loi de Fick et de la loi de conservation de la masse.

On obtient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3)$$

L'équation (3) est généralement mise sous forme adimensionnelle. Pour ce faire, on introduit les variables réduites suivantes :

- Le temps réduit (identique au volume poral) : $T = \frac{v \cdot t}{L} = \frac{q \cdot t}{\theta \cdot L}$
- La distance réduite : $X = \frac{x}{L}$

L'équation (3) devient :

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{B} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} \quad (4)$$

BRENNER (1962) a donné une solution analytique de l'équation (4) pour les conditions initiales et aux limites suivantes :

$$\begin{cases} t = 0 & 0 \leq x \leq L & C = C_i \\ t > 0 & x = 0 & vC - D_a \frac{\partial C}{\partial x} = vC_0 \\ t > 0 & x = L & \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \end{cases} \quad (5)$$

Elles correspondent respectivement à une concentration initiale constante C_0 , un flux de soluté constant de concentration C_i à l'entrée de la colonne et un écoulement libre au bas de celle-ci.

La solution graphique est donnée à la figure 2.b (paragraphe 2.2.2 chapitre 1) : c'est une courbe sigmoïde présentant un point d'inflexion dont l'abscisse est le volume de pore et l'ordonnée, $C/C_0 = 0.5$.

Dans le cas d'un soluté réagissant avec la matrice solide et en supposant qu'il y aie équilibre instantané, l'équation (4) donne :

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{B} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{\partial C}{\partial x} \quad (6)$$

où R est appelé le facteur retard (*retardation factor*). Il regroupe les effets capacitifs liés à la phase liquide et à la phase adsorbée.

$R = 1 + \frac{\rho K}{\theta}$, K étant la constante d'équilibre pour une isotherme linéaire de Freundlich.

En l'absence d'adsorption, $R = 1$, on retrouve alors l'équation (4). Ce modèle est connu sous le nom de modèle LEA (**L**ocal **E**quilibrium **A**ssumption).

1.2. Confrontation à des résultats expérimentaux

Parallèlement, des expériences de laboratoire ont été menées pour vérifier la validité du modèle. Parmi les principaux chercheurs, **BIGGAR** et **NIELSEN** (1961, 1962) ont étudié le déplacement miscible c'est-à-dire le déplacement (dans un milieu poreux) d'un fluide contenant un traceur (ici CaCl_2 0.1N) par le même fluide sans traceur.

Les expériences ont été faites pour différents milieux poreux (sable, limon, billes de verre) à différentes humidités et à différentes vitesses.

Leurs travaux mettent en évidence les faits suivants :

Lorsque le milieu est saturé : le traceur apparaît beaucoup plus tôt à la sortie de la colonne que la solution analytique ne le laissait prévoir.

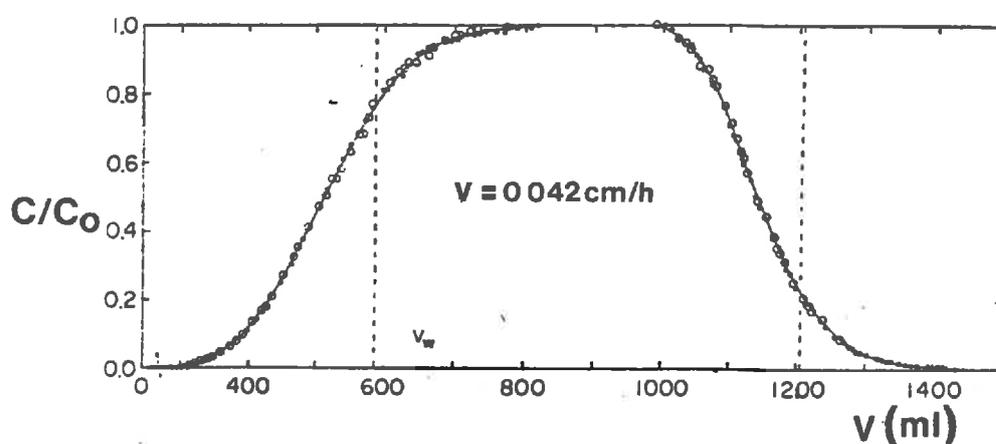


Fig. 4. Courbes d'éluion à l'apport et au lessivage révélant la présence d'une phase liquide immobile. Injection de 620 ml d'une solution de chlorure dans une colonne de teneur en eau volumique totale de 588 ml. (Tiré de **NIELSEN** et **BIGGAR**, 1962)

En effet, la figure 4 présente une courbe d'éluion toujours sigmoïde mais décalée vers la gauche par rapport à la courbe théorique pour laquelle l'ordonnée .5 est atteinte à $V=V_w$. Ceci s'explique par le fait qu'une partie de l'eau contenue dans le milieu ne participe pas à l'écoulement.

Lorsque le milieu n'est pas saturé (présence d'air) : le phénomène observé précédemment est encore plus accusé. Il semble de plus que la proportion d'eau ne participant pas à l'écoulement augmente avec le dessèchement du milieu, comme en atteste la figure 5.

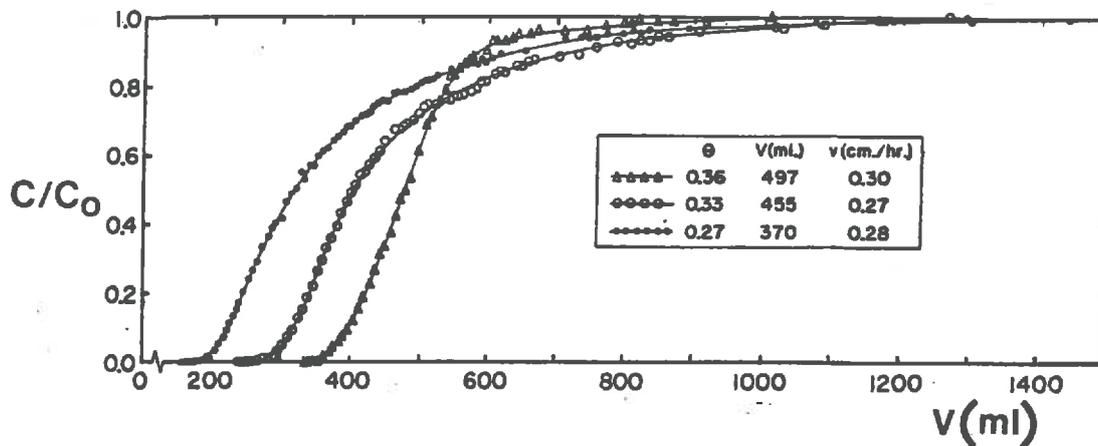


Fig. 5. Courbes d'élution obtenues sur un sable à trois teneurs en eau. La vitesse moyenne est de l'ordre de 0.3 cm/h. (Tiré de NIELSEN et BIGGAR, 1962)

Au sujet de l'état de l'eau dans le sol, on peut retenir de ces observations que :

—Plus le sol est sec, moins l'eau qu'il contient a de facilité à se déplacer. Le dessèchement du sol a éliminé en priorité l'eau des macropores. Par conséquent, seule subsiste l'eau retenue par capillarité (micropores), l'eau dont le passage est bloqué par une bulle d'air etc...

Le retard à l'élution s'explique :

—Par diffusion, des échanges de soluté interviennent entre cette phase "immobile" et la phase mobile. Ce processus retarde d'autant l'obtention du maximum de concentration $C/C_0 = 1$ à la sortie de la colonne. Graphiquement, cela donne une queue d'élution (*tailing*).

En résumé, les travaux de **BIGGAR et NIELSEN** ont fait apparaître plusieurs limitations de l'équation de convection—dispersion. A savoir :

1) Elle ne tient pas explicitement compte de l'eau du sol qui ne participe pas à l'écoulement. Lorsque le milieu considéré est réellement homogène (et saturé), l'équation de convection—dispersion modélise en général bien le transfert. On obtient alors la courbe 3.b (paragraphe 2.2.2 chapitre 1). Mais dans la plupart des cas, les courbes d'élution observées, bien que sigmoïdes, sont décalées par rapport au point C ($V/V_p=1$; $C/C_0=0.5$) et présentent après ce point une longue trainée. Celle-ci est difficilement reproduite par le modèle.

2) C'est l'équation elle-même qui est à remettre en question. Elle a été validée pour des solutés inertes dans un sol saturé et non structuré. Elle ne l'est pas quand on passe à un sol structuré et à fortiori non saturé.

2. LES MODELES MATHEMATIQUES A DEUX PHASES LIQUIDES

Dans le paragraphe précédent, nous avons vu que pour modéliser le transfert de solutés en milieu homogène (colonne de laboratoire remplie de billes de verre par exemple) et à plus forte raison en milieu structuré, la simple équation de convection—dispersion ne suffit pas. A la lumière de ces premiers travaux, il est apparu nécessaire de prendre en compte l'existence de deux phases liquides (**COATS et SMITH, 1964 ; van GENUCHTEN, 1976**). C'est l'hypothèse commune à tous les modèles décrits dans ce paragraphe. Les différences entre ces modèles naissent de la façon dont sont modélisés les échanges entre les deux phases.

2.1. Hypothèses de base

Dans la plupart des milieux naturels mais également des milieux qualifiés d'homogènes, on peut définir, sur des critères de circulation de l'eau et des solutés, deux classes de pores. D'une part :

—*des macropores ou pores structuraux* : situés en général entre les agrégats. A leur niveau prédominent convection et dispersion.

D'autre part :

—*des micropores ou pores texturaux* : localisés à l'intérieur des agrégats. Ils se comportent comme des puits ou des sources

vis-à-vis du transport de solutés.

Face à cette représentation schématique, l'hypothèse de base des modèles à deux phases peut être formulée de la façon suivante : vis-à-vis des phénomènes de transfert d'eau et de solutés, le système sol comporte deux régions distinctes :

- la région de *l'eau mobile* dans laquelle convection et dispersion gouvernent le transfert de soluté.
- la région de *l'eau immobile* où seule la diffusion intervient dans le transport (généralement au niveau des micropores).

Il est à noter que cette hypothèse est également valable pour un milieu homogène non saturé. A partir de là, les modèles divergent en raison de la diversité des hypothèses utilisées pour traduire les échanges de solutés entre les deux phases.

2.2. Le modèle du premier ordre. (F.O. : *First Oder Physical Nonequilibrium Model*)

Le modèle du premier ordre le plus souvent cité est celui de **van GENUCHTEN (1976)**, aussi l'avons nous choisi. Ses travaux ont pour point de départ le modèle de **COATS et SMITH (1964)** dont les équations sont données ci-dessous :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - v_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (7)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (8)$$

où α est le coefficient contrôlant le transfert de masse entre les phases mobile et immobile. Il est également appelé coefficient d'échange. Son unité est l'inverse d'un temps.

Dans l'équation (7), on note, par rapport à l'équation de convection–dispersion, l'apparition du terme puits–source : $\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t}$. Il est modélisé par l'équation (8). Cette équation différentielle du premier ordre exprime que l'accumulation ou la perte de soluté dans la phase immobile est directement proportionnelle à un gradient de concentration entre les deux phases. Il faut remarquer que seule une concentration moyenne dans la phase immobile, C_{im} , est utilisée. Les concentrations locales à l'intérieur des agrégats n'apparaissent pas.

A partir de ce modèle, il a été proposé une formulation adimensionnelle (**van GENUCHTEN et WIERENGA, 1976**) en introduisant les variables adimensionnelles suivantes :

Le nombre de volume de pore : $T = vt/L = v_{mt}\Phi/L$

La distance réduite : $X = x/L$

La proportion d'eau mobile : $\Phi = \theta_m/\theta = \theta_m/(\theta_m + \theta_{im})$

Les concentrations partielles : $c_m = C_m/C_0$, $c_{im} = C_{im}/C_0$

Le coefficient de transfert adimensionnel : $\bar{\alpha} = aL/v_m\theta_m$

Le nombre de PECLET : $P = v_mL/D$

Le système devient :

$$\Phi \frac{\partial c_m}{\partial T} + (1 - \Phi) \frac{\partial c_{im}}{\partial T} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 c_m}{\partial X^2} - \frac{\partial c_m}{\partial X} \quad (9)$$

$$(1 - \Phi) \frac{\partial c_{im}}{\partial T} = \bar{\alpha} (c_m - c_{im}) \quad (10)$$

Ce système n'est pas identique à celui de la publication (**van GENUCHTEN et WIERENGA, 1976**) car nous n'avons pas tenu compte du phénomène d'adsorption. En effet, notre étude concerne le transfert de nitrate, soluté inerte par rapport à la matrice. Remarquons que le phénomène d'exclusion anionique influe sur la proportion d'eau mobile.

Pour la résolution de ce système, les conditions aux limites et initiales sont données par :

$$\lim_{x \rightarrow 0^+} [c_m - \frac{1}{P} \frac{\partial c_m}{\partial X}] = \begin{cases} 1 & 0 \leq T < T_1 \\ 0 & T \geq T_1 \end{cases}$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} [c_m(X, T)] = 0 \quad (11)$$

$$c_m(X, 0) = c_{im}(X, 0) = 0$$

Des solutions analytiques ont été proposées par **van GENUCHTEN et al. (1976)** et par **DE SMEDT et al. (1979)**. Des solutions numériques ont aussi été proposées (**van GENUCHTEN et WIERENGA, 1978 ; GAUDET, 1978**).

Ce modèle a été confronté bien des fois à des résultats expérimentaux. Citons à titre indicatif les articles de VAN GENUCHTEN et al. (1976) et de NKEDDI KIZZA et al. (1982,1983,1984). Ceux-ci ont travaillé avec le chlore et le tritium. Des ajustements de paramètres faits sur leurs données, il ressort que :

1) La proportion d'eau stagnante augmente lorsque la vitesse de l'écoulement diminue, lorsque la taille des agrégats augmente ou lorsque la densité augmente. Cela expliquerait l'avance à l'élution observée : une partie de l'eau de la colonne est "court-circuitée", l'autre partie qui participe à l'écoulement présente une vitesse dans les pores plus élevée que la vitesse moyenne théorique qui provoque une sortie plus rapide du traceur.

2) Le coefficient de transfert de masse entre phases, α , est fonction des propriétés physiques du milieu (taille des agrégats, vitesse moyenne dans les pores, coefficient de diffusion, etc...). Notamment, il diminue avec la vitesse de l'écoulement. L'homogénéisation de la concentration du soluté entre la phase mobile et immobile prend alors plus de temps et explique l'existence d'une trainée. Par contre, en présence d'un écoulement, aucune relation n'a pu être mise en évidence entre ce coefficient et la taille des agrégats.

Les travaux de GAUDET et al.(1977) sur un sable non-saturé confortent ces conclusions. En effet, la proportion d'eau immobile croît lorsque la teneur en eau totale diminue.

2.3. Problème posé par le coefficient de transfert de masse

RAO et JESSUP (1980) nous donnent des informations intéressantes sur le coefficient de transfert de masse, α .

Le milieu poreux artificiel utilisé dans leur expérimentation est constitué de sphères de céramique poreuse (0.55 ou 0.75cm de rayon) et de billes de verre (125 μ m de rayon) ou du sable fin. On en remplit des colonnes de plexiglas (le milieu est saturé à l'aide d'une solution de CaCl_2 0.01 N). En utilisant la technique du déplacement miscible (paragraphe 1.2. chapitre 2), ils réalisent, pour chaque vitesse moyenne dans les pores, une courbe d'élution.

A côté de ces expériences classiques, ils ont procédé à des expérimentations en "batch". Des sphères poreuses saturées en soluté sont placées dans un volume déterminé de solution électrolytique sans soluté. Ils mesurent la concentration de cette solution au cours du temps. Cette méthode expérimentale permet d'étudier précisément les facteurs qui

influent sur le coefficient de transfert tout en supprimant les interactions dues à l'écoulement. Les deux traceurs utilisés, le chlore et le tritium, sont considérés comme n'interagissant pas avec la matrice.

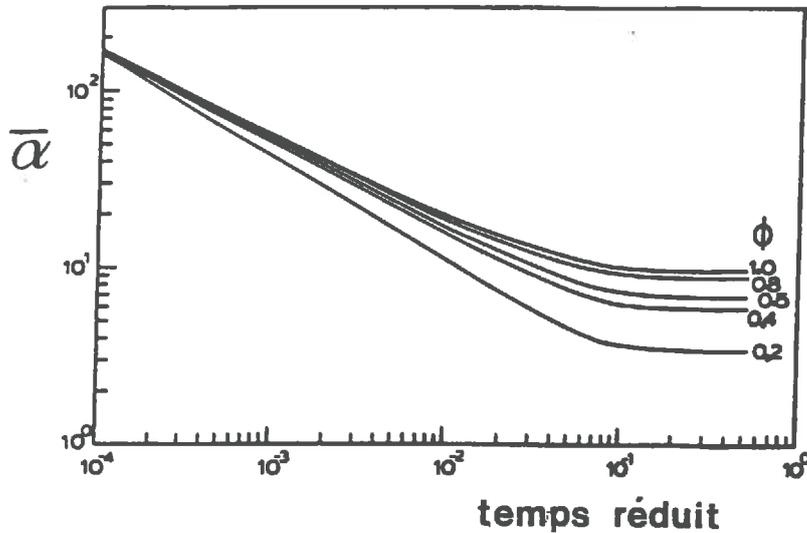


Fig. 6. Evolution du coefficient de transfert de masse adimensionnel, $\bar{\alpha}$, en fonction du temps réduit pour différentes valeurs de la proportion d'eau mobile.

(Tiré de RAO et al., 1980b)

En ce qui concerne le système "batch", leurs résultats expérimentaux confrontés au modèle basé sur l'équation de convection—dispersion et au modèle du premier ordre les amènent à conclure que :

- a) Le coefficient de transfert de masse n'est pas constant.
- b) Il dépend des paramètres physiques du système : rayon des sphères, temps disponible pour la diffusion, teneur en eau volumique à l'intérieur et à l'extérieur des sphères, coefficient de diffusion moléculaire, etc... Les expériences en batch montrent notamment que la moyenne temporelle de ce coefficient, notée $\bar{\alpha}$, diminue lorsque la période de temps, sur laquelle il a été calculé, augmente (*Figure 6*).

Le problème majeur est donc la complexe dépendance du coefficient de transfert de masse avec des paramètres physiques aussi divers que la forme des régions d'eau immobile, la vitesse moyenne dans les pores et le coefficient de diffusion. Faut d'être déterminé rigoureusement, il doit être ajusté. Cela réduit d'autant le pouvoir prédictif de cette approche.

On peut contourner cette difficulté en postulant que l'eau immobile est contenue dans des régions à géométrie bien définie : blocs poreux ou agrégats sphériques, cylindriques, parallélépipédiques. Pour ces formes simples, des solutions analytiques ont été trouvées ; on peut citer RASMUSON et al. (1980, 1981) pour des agrégats sphériques, TANG et al. (1981), SUDICKY et al. (1982) pour des agrégats rectangulaires, van GENUCHTEN et al. (1984) pour des pores cylindriques. L'étape suivante est de savoir si tout agrégat naturel peut être approché par un des précédents types. RAO et al. (1982) ont montré que des agrégats cubiques pouvaient être remplacés par des agrégats sphériques "équivalents" présentant le même volume. Il a également trouvé qu'un milieu composé de blocs sphériques identiques pouvait "remplacer" un mélange de d'agrégats sphériques ou cubiques. van GENUCHTEN (1985) a proposé une méthode (caractérisée par un facteur de forme) qui transforme n'importe quel agrégat de forme simple en sphère "équivalente" vis-à-vis des propriétés de diffusion.

Pour tenter d'expliquer l'avance à l'élution (*early breakthrough*) et la grande trainée de la courbe (*large tailing*), le concept d'eau mobile et immobile et d'échange par diffusion entre ces deux régions a été introduit. Il ne fait aucun doute que des milieux agrégés, fissurés ou non saturés présentent des zones d'eau stationnaire. Celles-ci peuvent correspondre en particulier aux agrégats, mottes et autres éléments structuraux. Il faut toutefois être conscient qu'elles ne se réduisent pas à ces seuls domaines.

Le problème posé par le "coefficient" de transfert de masse, essentiel pour la quantification du flux de soluté diffusant dans la matrice, enlève au modèle du premier ordre son aspect prédictif. Une autre approche a été de définir géométriquement le milieu. En raison des hypothèses simplistes qui sont prises, ces modèles géométriques sont d'un point de vue pratique, peu applicables aux cas de terrain.

3. LES MODELES A FONCTION DE FORME (BLOCK–GEOMETRY FUNCTION)

Il y a quelques années, un nouveau concept en matière de transfert de solutés est apparu. **BARKER (1985)** l'a dénommé *block–geometry function* (BGF) que l'on peut traduire par *fonction de forme*. Le modèle de transfert de solutés en milieu hétérogène que nous utiliserons dans la suite est basé sur cette approche. Si, pour les modèles précédents, de nombreuses hypothèses et simplifications étaient nécessaires, nous verrons par la suite que la fonction de forme permet de résoudre les équations du transfert sous une forme unique quelle que soit la géométrie des blocs poreux. Ainsi, le modèle mathématique est, aux hypothèses sur le mécanisme du transfert près, tout à fait rigoureux et mécaniste.

3.1. Equations du transfert

Notre étude se limitera au cas que nous étudions à l'I.N.R.A c'est-à-dire : un milieu à double porosité (blocs poreux.macropores) en régime permanent. La porosité texturale est à saturation.

Schématiquement, le milieu considéré est composé de blocs poreux ou éléments structuraux de forme quelconque, délimités par un réseau de macropores. La taille de ces blocs n'est pas sans importance. Intuitivement, elle doit être suffisamment "petite" face à l'échelle de l'écoulement. Cette hypothèse est incluse dans la définition de la condition à la limite des blocs poreux. Dans la suite, le bloc sera noté Ω , avec un volume $V(\Omega)$ et une surface limite $\partial\Omega$.

3.1.1 Equation pour la phase mobile

Le transfert de soluté dans le système macroporal est modélisé par l'équation de convection–dispersion. Pour un cas très général, elle s'écrit :

$$\frac{\partial \epsilon_m C_m}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \epsilon_m C_m}{\partial z^2} - v \frac{\partial \epsilon_m C_m}{\partial z} + \Gamma - \lambda_m \epsilon_m C_m \quad (12)$$

- ϵ_m est la porosité siège du transport convectif.
- $\epsilon_m C_m$ représente la masse de soluté par unité de volume de sol.
- $\lambda_m \epsilon_m C_m$ est un terme de production ou de disparition selon une réaction du premier ordre.

– Γ est une fonction puits–source qui rend compte des échanges entre les deux phases aqueuses. Son unité est une masse de soluté par unité de temps et par unité de volume total. Son expression est la suivante :

$$\Gamma = -S'(z)(1 - \epsilon_m) D_m \langle \nabla C_m \rangle \quad (13)$$

où $S'(z)$ est la rapport surface–volume des éléments structuraux
 D_m est le coefficient de diffusion intra–agrégat et

$$\langle \nabla C_m \rangle = \frac{1}{\mu(\partial\Omega)} \int_{\partial\Omega} \nabla C_m \vec{n} \, d\gamma \quad \text{désigne le gradient moyen sur } \partial\Omega.$$

On constate que Γ est proportionnel au flux de soluté qui entre ou qui sort des blocs poreux. On supposera que ce flux est proportionnel au gradient de concentration à l'interface des deux phases.

3.1.2 Equation pour la phase immobile

Supposant que le transfert de solutés à l'intérieur des blocs poreux est modélisé par l'équation de diffusion, il vérifie la relation suivante :

$$\frac{\partial \epsilon_{im} C_{im}}{\partial t} = D_m \Delta (\epsilon_{im} C_{im}) - \lambda_{im} \epsilon_{im} C_{im} \quad (14)$$

où Δ est l'opérateur Laplacien.

Le repère considéré est un repère local à trois dimensions correspondant à un point du repère dans lequel est écrite l'équation pour la phase mobile.

3.1.3 Conditions initiales et aux limites

a/ conditions initiales

Nous noterons C_{m0} et C_{im0} , respectivement les concentrations initiales pour la phase mobile et la phase immobile. Dans la plupart des cas, C_{m0} est posée égale à zéro c'est-à-dire qu'initialement il n'y a pas de soluté dans la macroporosité. Quant à C_{im0} , nous faisons l'hypothèse qu'elle est fonction de la profondeur, $C_{im0} = C_{im0}(z)$, et qu'il n'existe pas de gradient de concentration à l'intérieur des blocs poreux.

b/ *conditions aux limites*

– à l'entrée de la colonne, la solution est apportée à flux constant. On peut l'exprimer en posant que la concentration est constante de part et d'autre de l'entrée, soit :

$$C_m(t,z)|_{z=0} = C_{mb}(t) \quad (15)$$

– la condition à la limite la plus correcte est la condition de flux constant (GAUDET, 1977) :

$$\lim_{z \rightarrow 0^+} [-D_a(\partial C_m / \partial z) + vC_m] = vC_{mb}(t) \quad (16)$$

Dans les deux cas, C_{mb} est une fonction décrivant la variation de concentration à l'entrée en fonction du temps.

– à l'exutoire de la colonne, on considère qu'il y a drainage libre :

$$(\partial C_m / \partial z)|_{z=1} = 0 \quad (17)$$

3.1.4 Couplage des deux équations

Pour relier les équations (12) et (14), l'alternative est la suivante :

– Soit la concentration en soluté à la surface des blocs poreux est supposée égale à la concentration de la phase mobile : on parle alors du modèle à *couplage direct*.

Mathématiquement, cela se traduit par : $C_{im}(z,t)|_{\partial\Omega} = C_m(z,t)$.

– Soit on considère que les blocs sont entourés d'un mince film d'eau immobile. Le soluté devra diffuser à travers cette couche (*transfert externe*) avant d'atteindre la matrice poreuse (*transfert interne*) (SWEICH, 1986). C'est le modèle de la *couche limite* aussi appelé modèle du *film diffusionnel*.

La condition s'écrit : $C_{im}(z,t)|_{\partial\Omega} = C_s(z,t)$ où C_s est la concentration en soluté de la couche.

Dans le cas d'un film d'eau d'épaisseur négligeable, le terme Γ est modifié comme suit :

$$\Gamma = \beta [S'(z)]^2 (1 - \epsilon_m) D_m (C_s - C_m) \quad (18)$$

où β est un paramètre traduisant la "résistance" de la couche limite au transfert de solutés. Dans ce cas, on ne tient pas compte de la capacité de stockage du film.

Si l'épaisseur du film liquide n'est pas négligeable, une équation différentielle du premier ordre modélise l'échange de matière avec la phase mobile et on tient compte de la capacité de stockage du film liquide.

En résumé, nous avons donc, selon les options retenues, à résoudre les systèmes d'équations suivants :

MODELE DU COUPLAGE DIRECT

Equations du transport

$$\frac{\partial \epsilon_m C_m}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \epsilon_m C_m}{\partial z^2} - v \frac{\partial \epsilon_m C_m}{\partial z} + \Gamma - \lambda_m \epsilon_m C_m$$

$$\frac{\partial \epsilon_{im} C_{im}}{\partial t} = D_m \Delta(\epsilon_{im} C_{im}) - \lambda_{im} \epsilon_{im} C_{im}$$

$$\Gamma = -S'(z)(1-\epsilon_m)D_m < \Delta C_{im} >$$

Conditions initiales

$$C_m(0, z) = C_{m0}(z)$$

$$C_{im}(0, z) = C_{im0}(z)$$

Conditions au sommet de la colonne

$$C_m(t, z)|_{z=0} = C_{mb}(t)$$

ou

$$\lim_{z \rightarrow 0^+} [-D_a(\partial C_m / \partial z + v C_m)] = v C_{mb}(t)$$

Conditions au bas de la colonne

$$(\partial C_m / \partial z)|_{z=L} = 0$$

Condition de couplage

$$C_{im}(z, t)|_{\partial \Omega} = C_m(z, t)$$

MODELE DE LA COUCHE LIMITE

Equations du transport

$$\frac{\partial \epsilon_m C_m}{\partial t} + \frac{\partial \epsilon_f C_f}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \epsilon_m C_m}{\partial z^2} - v \frac{\partial \epsilon_m C_m}{\partial z} + \Gamma - \lambda_m \epsilon_m C_m$$

$$\frac{\partial \epsilon_{im} C_{im}}{\partial t} = D_m \Delta(\epsilon_{im} C_{im}) - \lambda_{im} \epsilon_{im} C_{im}$$

$$\frac{\partial C_f}{\partial t} = k_f(C_m - C_f)$$

$$\Gamma = -S'(z)(1 - \epsilon_m)D_m < \Delta C_{im} >$$

Conditions initiales

$$C_m(0, z) = C_{m0}(z)$$

$$C_{im}(0, z) = C_{im0}(z)$$

Conditions au sommet de la colonne

$$C_m(t, z)|_{z=0} = C_{mb}(t)$$

ou

$$\lim_{z \rightarrow 0^+} [-D_a(\partial C_m / \partial z) + v C_m] = v C_{mb}(t)$$

Conditions au bas de la colonne

$$(\partial C_m / \partial z)|_{z=L} = 0$$

Condition de couplage

$$C_{im}(z, t)|_{\partial \Omega} = C_f(z, t)$$

3.2. Résolution du système . Notion de fonction de forme

Dans les chapitres précédents, nous avons vu qu'il existe des solutions analytiques à condition de définir des blocs à géométrie simple. Pour les obtenir, il faut dans une première étape appliquer la transformation de Laplace aux équations du transfert. Dans l'espace de Laplace, les équations deviennent alors de simples équations différentielles faciles à résoudre. Finalement, l'opération inverse est effectuée pour obtenir la solution du système en fonction des variables de départ.

Cette méthode présente des inconvénients majeurs :

- L'inversion analytique de la transformée de Laplace n'est possible que sous certaines conditions. Elle conduit à des expressions analytiques très complexes, difficilement quantifiables.

- Cette procédure nécessite de choisir une géométrie simple pour les blocs. Ainsi, le milieu naturel caractérisé par des agrégats de forme quelconque est mal modélisé.

L'utilisation simultanée des fonctions de forme et de procédure d'inversion numérique de la transformée de Laplace (beaucoup plus souples que les inversions analytiques) fournissent une totale indépendance vis-à-vis de la géométrie du milieu.

Dans ce qui suit, nous présenterons succinctement la manière dont est introduite la fonction de forme ainsi que la méthode qui permet de la faire apparaître dans la résolution des équations.

3.2.1 Transformation en système homogène

La première étape est l'application de la transformée de Laplace aux équations du transfert. On procède ensuite, pour la phase immobile (Eq. 14 et conditions initiales et aux limites associées), à un changement de variable qui conduit au système homogène suivant, LAFOLIE (1989) :

$$\begin{aligned} a(z)^2 \Delta \psi - x^2 \psi &= 0 \text{ dans } \Omega \\ \psi &= 1 \text{ sur } \Omega \end{aligned} \quad (19)$$

3.2.2 Résolution à l'aide d'une fonction de forme

Pour toute solution ψ de ce système, on peut définir une fonction $B(x)$ par :

$$B(x) = x^{-2a(z)} \frac{1}{\mu(\partial\Omega)} \int_{\partial\Omega} \frac{\partial\psi}{\partial n} d\gamma \quad (20)$$

$B(x)$ est la fonction de forme associée au problème. On peut remarquer qu'elle ne dépend que de la profondeur. Elle constitue ainsi une caractéristique du sol à l'échelle du profil et non pas seulement à l'échelle des agrégats.

On montre, LAFOLIE (1989), que cette fonction est proportionnelle à la transformée de Laplace du taux d'échange à l'interphase, Γ .

Dans la suite, à titre de simplification, l'expression **fonction de forme** sera remplacée par le sigle **BGF** (*Block-Geometry Function*).

3.2.3 Equation globale du transfert dans l'espace de Laplace

En remplaçant $\bar{\Gamma}$ par sa nouvelle expression dans l'équation modélisant le transfert dans la phase mobile, notre problème se ramène toujours, dans l'espace de Laplace, à l'équation type ci-dessous :

$$\frac{d^2\bar{C}_m}{dz^2} - \nu \frac{d\bar{C}_m}{dz} - \nu(z)C_m = \mu(z) \quad (21)$$

où ν et μ sont des fonctions complexes dépendant de la BGF $B(x)$. Elles diffèrent suivant le modèle considéré : modèle du couplage direct ou modèle de la couche limite. Les conditions aux limites restent :

$$\bar{C}_m(p,z) \Big|_{z=0} = \bar{C}_{mb}(p)$$

$$\text{ou} \quad \lim_{z \rightarrow 0^+} [-D_a(d\bar{C}_m/dz) + \nu\bar{C}_m] = \nu\bar{C}_{mb}(p) \quad (22)$$

$$d\bar{C}_m/dz \Big|_{z=1} = 0$$

L'intérêt de la BGF est de pouvoir exprimer les deux modèles envisagés dans ce chapitre, à savoir les modèles du *couplage direct* et de la *couche limite*, à l'aide d'une équation différentielle du second ordre similaire à celle obtenue dans le cas du transport en milieu homogène. De plus, les modèles du premier ordre ainsi que les modèles basés sur une géométrie simple des agrégats peuvent également être mis sous la même forme.

3.3. BGF et modèle QSS

Le modèle du premier ordre proposé par van GENUCHTEN peut également s'exprimer à l'aide d'une BGF qui rend compte de l'équation (8) (paragraphe 2.2 chapitre 2). Ce modèle sera dans ce cas appelé : modèle QSS (*Quasi Steady State*). La BGF correspondante est donnée par : $B(x) = \sigma/(\sigma + x^2)$

Le coefficient σ est tel que le groupe $\sigma(1 - \epsilon_m)D_m/a(z)^2$ peut être vu comme un coefficient de transfert de masse.

3.4. BGF et modèles géométriques simples

Dans ces modèles, la géométrie du milieu est explicitement déterminée. Les cas classiquement étudiés sont le parallélépipède, la sphère, le cylindre infini et la plaque infinie (*infinite slab*). On peut imaginer utiliser les BGF correspondant à ces formes. Quelques-unes ont l'avantage d'avoir une formulation simple. Par exemple :

La BGF pour une sphère s'exprime par : $B(x) = (\coth 3x)/x - 1/3x^2$

La BGF pour une "slab" est définie par : $B(x) = \tanh(x)/x$

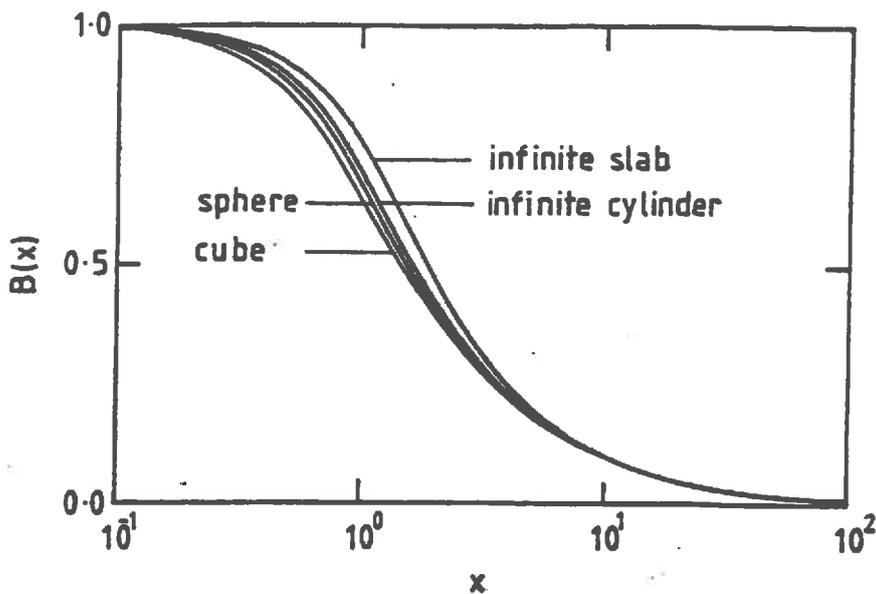


Fig. 7. BGF pour quelques formes géométriques simples d'agrégat.
(Tiré de BARKER, 1985)

Pour les autres géométries, elles ont une expression plus compliquée et font intervenir des fonctions de Bessel.

3.5. Techniques de résolution

On peut trouver des solutions analytiques à l'équation (21) lorsque les fonctions $\nu(z,p)$, $\mu(z)$, $D_a(z)$, $v(z)$ et $\epsilon_m(z)$ sont indépendantes de la profondeur. Cela signifie que le profil de sol doit être uniforme vis-à-vis de la macrostructure. La BGF est donc la même quel que soit le point du profil. Dans la suite, on supposera que la concentration initiale en soluté est uniforme dans le système macroporal ainsi que dans la matrice, cette dernière hypothèse étant plus restrictive.

Pour la résolution de l'équation (21), on suppose que la concentration initiale dans la phase mobile est nulle. Pour une colonne semi-infinie, la solution dans l'espace de Laplace s'écrit finalement :

$$\bar{C}_m(z,p) = \bar{C}_{mb}(p) \exp \left[z \frac{P}{2} - z \sqrt{\frac{P^2}{4} + \frac{P\nu(p)}{v_f}} \right] - \frac{\mu(p)}{P\nu(p)} \quad (23)$$

où P est le pseudo-nombre de PECLET : $P = \frac{v}{D_a}$.

Si la concentration initiale de soluté dans la matrice est nulle, on peut négliger $\mu(p)$ et on retrouve alors la solution habituelle.

Dans un cas plus général, c'est-à-dire sur le terrain, le profil de sol n'est plus uniforme : la porosité, la densité etc... peuvent varier avec la profondeur. On ne peut plus travailler dans l'espace de Laplace. La résolution directe du problème est similaire mais utilise des BGF particulières : *Time dependant Block-Geometry Function*. On aboutit à une équation integro-différentielle que l'on résoud par des méthodes numériques.

3.6. Conclusion

Toutes les approches du transfert de solutés en milieu structuré, que ce soit à l'aide de la simple équation de convection–dispersion (CDE), le modèle du premier ordre (FO) ou les modèles basés sur la géométrie, apparaissent finalement comme des cas particuliers d'une formulation plus mécaniste utilisant les BGF. Ces fonctions s'expriment analytiquement pour des géométries simples (cube, sphère, parallélépipède) mais peuvent modéliser également le comportement d'un milieu composite.

Leur grand intérêt est de contenir toute l'information provenant de l'équation de diffusion dans les blocs poreux sans avoir à la résoudre explicitement.

Elles apparaissent naturellement lors de la résolution des équations, que l'on travaille avec la transformée de Laplace ou directement dans l'espace de départ. Leur existence et leurs propriétés sont fortement liées à la linéarité de l'équation de diffusion dans les blocs poreux et aux propriétés de l'opérateur de Laplace.

Pour des expérimentations de laboratoire, avec des conditions initiales et aux limites bien définies, on peut utiliser l'approche "transformée de Laplace". Les BGF ont alors des expressions simples.

Pour des conditions initiales et aux limites plus complexes, on est obligé de travailler en variables réelles et d'employer des BGF de l'espace initial. Leur utilisation est d'un emploi plus délicat.

CHAPITRE 3 : EXPERIMENTATION

Nous l'avons vu, la méthodologie de la modélisation comprend une approche théorique qui est la construction et la vérification du modèle et une approche expérimentale qui consiste en une acquisition de données et une planification d'expériences. L'objectif essentiel de cette démarche est de réaliser un aller-retour permanent entre expérience et théorie. Or, on constate que les recherches expérimentales sont beaucoup moins fréquentes que les travaux théoriques, surtout concernant les sols en place. C'est pourquoi le calage et la validation des modèles ne sont pas toujours réalisés. Les premières expériences ont été conduites sur des milieux poreux artificiels où toutes les caractéristiques (de forme, de taille, de constitution) étaient parfaitement connues (**BIGGAR et NIELSEN, 1962**). Lorsque la modélisation s'est attaquée à des situations plus concrètes, ce type d'expériences est devenu insuffisant. Il fallait désormais travailler dans des conditions plus proches de la réalité et en même temps satisfaire les intérêts économiques et pratiques. Beaucoup de travaux ont donc été réalisés en laboratoire mais cette fois-ci sur des milieux dits "non perturbés".

1. UN BREF APERCU SUR LES PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

1.1. Taille de l'échantillon

La taille de l'échantillon doit être en concordance avec la structure du milieu ainsi qu'avec l'échelle à laquelle on veut modéliser les phénomènes. Ainsi, **GRISAK et PICKENS (1980)** qui ont étudié la fissuration d'une argile glaciaire, ont travaillé sur des colonnes de 76 cm de hauteur et de 65 cm de diamètre. Ces dimensions étaient nécessaires pour pouvoir inclure les réseaux de fissures naturelles. **BOUMA et WÖSTEN (1979)** ont également expérimenté sur des colonnes de grande taille (25 cm de diamètre, 30 cm de hauteur) correspondant à un volume de 13 litres qu'ils jugent adéquat pour représenter la porosité inter-agrégat de leur sol. Par contre, **KANCHANASUT et SCOTTER (1978)** utilisent des colonnes de dimensions réduites (5.4 cm de diamètre, 6 cm de hauteur), leur dessein étant d'analyser l'influence des chemins préférentiels sur le transfert du chlorure et du phosphate.

1.2. Prélèvement et préparation de l'échantillon

En général, les échantillons sont prélevés lorsque le sol est proche de sa capacité de rétention. Les effets de la température et du dessèchement sont ainsi minimisés. Cependant, **WHYTE et DYSON (1986)**, travaillant sur un sol argileux structuré, ont effectués leurs prélèvements lorsqu'il était à son point de flétrissement. Il faut ajouter qu'ils travaillent en milieu non saturé.

La méthode classique de prélèvement consiste à découper la colonne in situ de manière à engendrer le moins de perturbations possible. Lorsque celle-ci est proche des dimensions désirées, on coule de la paraffine tout autour. Elle a l'avantage de durcir immédiatement au contact du sol sans y pénétrer. Paraffine et sol sont ensuite ajustés aux dimensions souhaitées, enrobés d'une ultime couche de paraffine et extraits de l'excavation (**BOUMA et al., 1977 ; JARDINE et al., 1988**). **BUCHTER et al. (1984)** (in **BOUMA et al., 1977**) procèdent différemment : les colonnes sont taillées grossièrement in situ puis coffrées dans du béton. Transportées au laboratoire, elles sont congelées puis taillées au diamant jusqu'aux dimensions voulues.

1.3. Problèmes engendrés par l'appareillage

Lorsque les échantillons sont de grandes dimensions, ils reposent généralement sur une plaque servant de support au réseau de récupération de l'effluent (*Figure 8*). **JAMES et RUBIN (1972)** (in **GRISAK et PICKENS, 1980**) ont discuté l'influence de cette plaque qui peut fausser les résultats expérimentaux, notamment la forme de la courbe d'élution et l'ordre de grandeur du coefficient de dispersion. Prenons par exemple les travaux de **GRISAK et PICKENS (1980)**, étant donné la longueur de la colonne et la valeur du coefficient de dispersion effectif (dispersivité égale à 4 cm), l'effet de cette plaque se révèle négligeable.

L'autre problème soulevé concerne l'importance de l'espace mort relatif au réseau apportant et recueillant le soluté ainsi que le volume de fluide retenu par les plaques. Ce volume est en général inférieur à 2% du volume total recueilli. En choisissant une vitesse d'écoulement et une durée d'expérience adéquates, la perturbation créée sera négligeable.

A titre indicatif, voici ci-dessous deux représentations schématiques des dispositifs expérimentaux de **GRISAK et PICKENS (1980)** (*Figure 8*) et de **SCOTTER et KANCHANASUT (1981)** (*Figure 9*).

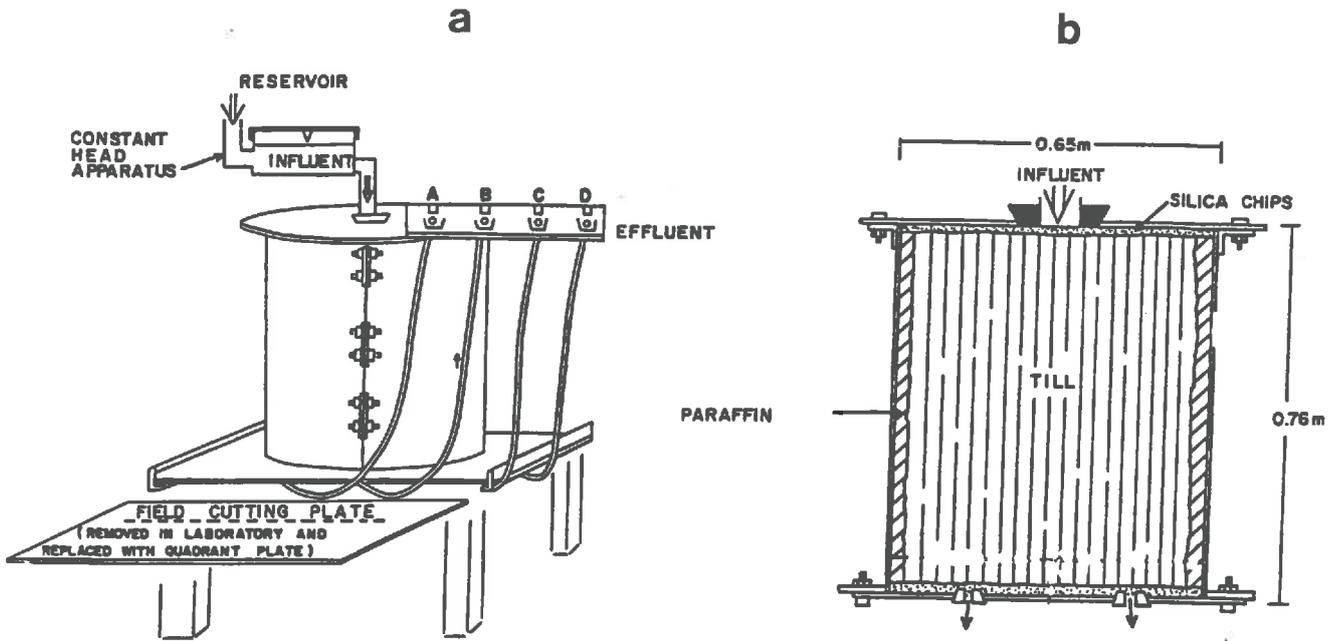


Fig. 8. Schéma du dispositif : (a) vue oblique, (b) section verticale.
(Tiré de GRISAK et PICKENS, 1980)

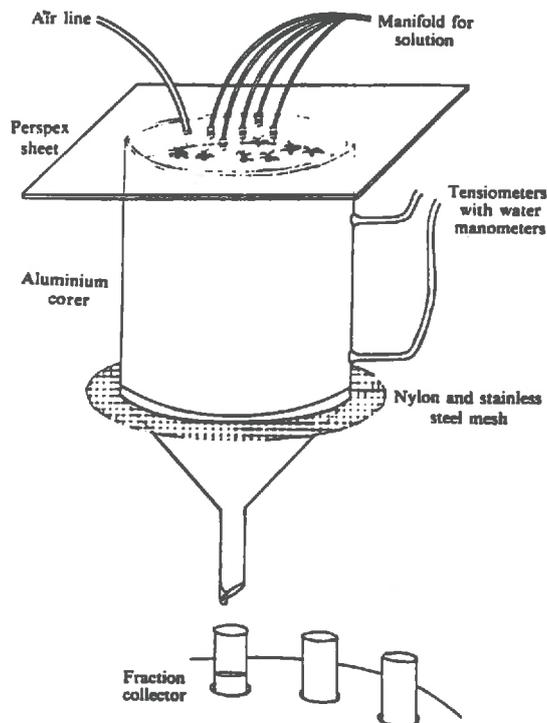


Fig. 9. Schéma de l'appareillage pour l'expérimentation sur carotte de sol
(Tiré de SCOTTER et KANCHANASUT, 1981)

En conclusion, les études expérimentales sur des milieux non remaniés se sont révélées être d'un très grand intérêt lorsqu'il a été question d'analyser le transfert de solutés dans sa complexité. Comparées à la technique du déplacement miscible mis au point par **BIGGAR et NIELSEN (1962)**, le degré de maîtrise du protocole expérimental n'est pas aussi précis mais a l'avantage de mieux rendre compte des phénomènes existant au champ. Dans cette optique, **de COCKBORNE et al. (1986)** sont allés plus loin en expérimentant sur un bloc cubique de sol argilo-calcaire de 0.5 m de côté. Les résultats obtenus sont assez proches des résultats de terrain et permettent de concevoir des modèles simplifiés pouvant avoir une utilité pratique.

2. NOTRE APPROCHE EXPERIMENTALE

Le sol sur lequel nous avons été amenés à travailler se caractérise par une structuration assez importante quelque soit la profondeur à laquelle on l'observe. Pour l'étudier, il convenait donc d'expérimenter sur des échantillons de sol de taille telle qu'ils soient représentatifs du milieu. Soucieux d'acquérir des données fiables sans manipulation lourde, nous avons choisi de travailler au laboratoire. Pour ce faire, des monolithes cubiques de sol non remanié de 30 cm d'arête ont été retenus. Ceux-ci proviennent d'une parcelle expérimentale située à MARSILLARGUES (HERAULT) dans la plaine du Vidourle. Suite à une analyse pédologique, le profil de cette parcelle a été divisé en trois couches différant tant par la texture que par la structure (*Tableau 1*). Le premier niveau provient d'un horizon de surface, meuble et finement structuré. Le deuxième niveau présente une structure plus continue parcourue de quelques trous de vers et fissures. Les expérimentations ont été conduites sur les deux premiers niveaux.

2.1. Prélèvement et préparation du monolithe

Le site choisi est excavé à la main, on procède ensuite à la découpe in situ du bloc. La difficulté majeure du prélèvement est de respecter une géométrie aussi cubique que possible (indispensable pour avoir une estimation correcte du volume, de la densité, etc...). Une fois ramené aux dimensions souhaitées, un moule rigide en plastique est positionné autour du monolithe. Après une mise à niveau correcte, de la paraffine est coulée entre les parois du moule et le monolithe. Elle consolide le système. Le cube est ensuite détaché de sa base, arasé puis complètement recouvert. L'ensemble est alors transporté au laboratoire, climatisé à $20^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ pendant toute la durée de l'expérience.

2.2. Mode opératoire

2.2.1 Description du dispositif expérimental

La schématisation du dispositif ainsi qu'une photographie sont données dans les figures 10 et 11. Son fonctionnement est très simple : la solution d'apport (eau ou nitrate) est injectée dans le réseau à l'aide d'une pompe péristaltique. Ce réseau est constitué de 5 tubes de polyéthylène percés de 7 à 8 goutteurs. A la surface du cube de sol, on a disposé un voile plastique qui assure une meilleure homogénéisation de l'apport et protège contre une éventuelle battance. Le cube repose sur une plaque perforée. Ses effets sur l'élution sont supposés négligeables en raison de sa perforation et de sa relative faible épaisseur qui lui confèrent une impédance nulle. L'effluent est récupéré manuellement à la sortie du cube par l'intermédiaire d'un dispositif conique.

2.2.2 Obtention des courbes d'élution

a/ *Methodologie*

Pour un débit déterminé, on réalise le cycle suivant :

- **apport** d'une solution de nitrate de calcium (environ 10^{-2} M). Suivant le débit, le volume injecté varie de 15 à 20 litres. Après arrêt de la pompe, le volume drainé est recueilli.

- redistribution pendant une douzaine d'heures (une nuit).

- **lessivage 1** à l'aide d'eau permutée contenant un inhibiteur biologique et saturée en carbonate de calcium. Il est important de conserver la structure du sol tout au long du cycle, le carbonate de calcium minimise les risques de dispersion et de déstructuration. Le volume d'eau appliqué est sensiblement celui de l'apport.

- un temps de redistribution de 12 heures.

- **lessivage 2** (idem)

- temps de redistribution

- **lessivage 3** : en général, au bout du troisième lessivage

les concentrations de l'effluent sont pratiquement égales à celles précédant l'apport. C'est donc la fin de l'expérience.

b/ *Mesures effectuées*

Tout au long de l'apport d'eau ou de solution de nitrate, l'effluent est prélevé régulièrement à l'aide de flacons. Le pas de temps choisi est fonction du débit. En début d'expérience, on échantillonne très fréquemment de façon à appréhender les variations rapides de la concentration en nitrate de l'effluent. Lorsque le débit est stabilisé, le pas de temps est généralement choisi pour que l'on puisse recueillir environ 500 cm³.

La concentration en nitrate de chaque échantillon ainsi que celle de l'apport et du drainage est déterminée à l'électrode spécifique nitrate (pour le détail de la méthode Cf. annexe 3). La concentration obtenue est une concentration moyenne sur le pas de temps qui résulte de l'effet global des phénomènes de transfert se déroulant dans le cube.

2.2.3 Obtention du profil de concentration

Cette donnée est un moyen supplémentaire d'apprécier la capacité de prédiction du modèle. Elle se révèle par conséquent nécessaire pour vérifier l'équilibre du bilan. Les différents termes du bilan pris en compte sont :

- la masse de soluté apportée
- la masse de soluté lessivée
- la masse de soluté retenue dans le sol.

On remarquera que tous les phénomènes liés au cycle de l'azote, nitrification–dénitrification, réorganisation, etc..., ne sont pas pris en compte.

a/ *Methodologie*

Après avoir expérimenté sur le monolithe une gamme étendue de débit, on réalise un profil de concentration. Pour ce faire, on apporte une solution centimolaire d'iode. Pourquoi avoir utilisé l'iode alors que précédemment on employait une solution de nitrate ? A l'inverse de ce dernier, l'iode n'est pas présent initialement dans le sol. La condition au temps $t=0$ est donc parfaitement connue. Par ailleurs, ces deux ions ont un comportement similaire dans le sol avec des coefficients de diffusion peu différents. Au niveau de sa détermination à l'électrode spécifique, l'iode a l'avantage d'être détectable à des concentrations inférieures à 10^{-6} mol/l. Le volume d'apport est de l'ordre de 7 à 8 litres. L'apport d'une quantité plus faible permet d'obtenir un profil de concentration bien différencié.

Le cube est ensuite découpé en tranches de 3 cm de hauteur, soit au total 10 tranches.

b/ Mesures effectuées

Pendant l'apport d'iode, on échantillonne et on dose l'iode de façon à obtenir le début de la courbe d'élution.

Pour chaque tranche de sol, au préalable bien homogénéisée, on détermine la concentration moyenne en iode par extraction à l'eau ainsi que l'humidité et le poids de sol humide.

En conclusion, nous disposons de deux types de résultats expérimentaux : les courbes d'élution qui représentent la variation de concentration en soluté de la solution qui percole à la sortie du milieu poreux et les profils de concentration. Reste à confronter ceux-ci aux prédictions du modèle.

CHAPITRE 4 : EXPLOITATION DES DONNEES EXPERIMENTALES

1. ANALYSE QUALITATIVE DES RESULTATS

1.1. Allure des courbes d'élution

Deux types de représentation sont utilisés :

– $C/C_0 = f(t)$ qui permet de décrire l'élution du soluté sous l'influence de son temps de passage dans le milieu.

– $C/C_0 = f(V/V_p)$ qui visualise l'élution en fonction du volume de solution apportée. La comparaison des courbes obtenues à des débits différents est rendue possible.

Quelque soit l'échantillon de sol et le débit utilisés, les courbes d'élution obtenues sont bien régulières. D'une analyse grossière se dégagent les caractéristiques communes suivantes :

– **Une sortie précoce du nitrate** : la valeur de la concentration normalisée, $C/C_0 = 0.5$, est atteinte avant d'avoir apporté un volume correspondant au volume poral total. La concentration de l'effluent croît alors très vite. La première partie de la courbe présente ainsi une forte pente.

– **Une queue d'élution** : ce pseudo-palier, très rapidement atteint pour le niveau 2 et beaucoup moins vite pour le niveau 1, fait état de l'installation d'un régime quasi-permanent de l'écoulement dans la phase mobile.

Ces entorses au schéma théorique classique de l'équation de convection–dispersion sont le reflet de la structuration du sol étudié. En début d'élution, les chemins préférentiels (macropores, trous de vers, etc...) jouent un rôle prépondérant dans le transfert du nitrate. Les courbes obtenues sur le niveau 2 sont très représentatives, elles sont similaires à celles obtenues par de **COCKBORNE (1981)** sur des colonnes à pore cylindrique artificiel. Convection, dispersion et dans une moindre importance la diffusion régissent le passage du nitrate dans la porosité structurale. La présence d'un "tailing" est caractéristique de l'existence d'une rétention explicable par la présence d'une phase liquide immobile dans le cas d'un soluté non adsorbé. Elle est présente dans et autour des agrégats, dans les pores en cul-de-sac et peut même constituer des zones d'eau piégée de volume non négligeable. La façon dont le plateau tend asymptotiquement vers $C/C_0 = 1$ dépend de la géométrie des zones immobiles et du coefficient de diffusion du sel dans ces zones.

1.2 Profils de concentration.

On observe pour les deux niveaux étudiés une grande régularité de la quantité de soluté retenue en fonction de la profondeur. Dans une tranche de sol de trois centimètres d'épaisseur, celle-ci est en moyenne de 56 mg d'iode pour le premier niveau et de 15 mg d'iode pour le second. On note pour le deuxième niveau une rétention un peu plus importante pour la première couche. Les valeurs obtenues sont données dans les tableaux 2 et 3.

Les écarts, très faibles, entre couches de sol peuvent être expliqués soit par de petites variations de la structure, soit par notre imprécision dans la découpe du sol et l'estimation des variables entrant dans le calcul de la masse retenue, soit plus probablement par l'association des deux.

1.3 Etude du cycle apport-lessivages (*Figures 12 et 13*)

Niveau 1

Avec la gamme des débits et des temps d'apport utilisés, on remarque que, lors de l'apport, le sol retient approximativement le tiers de la masse de nitrate injectée (*Tableau 4*).

Au premier lessivage, la quantité recueillie est deux fois plus petite.

A partir du deuxième lessivage, elle devient négligeable, la concentration du lessivat tendant vers celle de l'eau initialement présente.

Ces résultats s'accordent avec ceux déjà obtenus pour des débits plus élevés (de **COCKBORNE et al., 1988**).

Niveau 2

La quantité de soluté retenue dans le sol présente une grande variation en fonction du débit : de 20% à 4% (*Tableau 5*). Son comportement est visiblement très différent de celui du niveau 1.

Pour les deux niveaux, le volume de drainage recueilli après chaque élution constitue une caractéristique importante du milieu. Il constitue en fait une première approximation de la portion de porosité structurale "réellement active" dans le transfert, c'est-à-dire, siège du transfert convectif. Il faut être conscient que le volume drainé sous-estime le volume réel participant au transfert. En effet, certaines zones peuvent ne pas être drainées par gravité bien que faisant partie du volume réellement actif.

Quel que soit le débit, ce volume décroît au cours du cycle alors que le sol reste saturé. Ceci pourrait provenir d'un changement de structure du milieu suite au passage des solutions.

1.4. Influence du débit d'alimentation

De l'analyse des résultats expérimentaux, il ressort que :

1) Pour le *niveau 1*, Les courbes, qu'elles soient d'apport ou de lessivage, se classent en fonction du débit. Ainsi : plus le débit est élevé plus la courbe est décalée vers la gauche. L'élution est donc d'autant plus précoce que le débit est important. En fin d'élution, l'ordre précédent n'est pas conservé. Les courbes semblent cependant converger (*Figure 14*).

Pour le *niveau 2*, les plateaux des courbes se rangent dans l'ordre croissant des débits. Néanmoins, la relation entre débit et position des courbes est loin d'être linéaire. Entre les débits de 1.61 cm/h et de 3.33 cm/h, il n'y a pas de différences significatives alors qu'en passant au débit de 5.74 cm/h la position est largement modifiée (*Figure 15*). Ceci laisserait supposer l'existence d'un "seuil de débit". Ce seuil correspondrait à l'utilisation complète de la surface d'échange par le soluté.

2) Concernant le *niveau 1* et pour les débits faibles (0.73 cm/h, 1.86 cm/h), il est à noter la présence d'un palier en début d'élution qui croît avec la diminution du débit (*Figure 14*). La concentration de ce palier pourrait être celle de l'eau initialement contenue dans le sol. Les mesures indiquent, en effet, que la concentration en nitrate des premiers échantillons est quasiment égale à la concentration de la solution d'extraction du sol faite avant le cycle. Deux explications peuvent être avancées :

— La solution saline apportée échange avec le sol, au fur et à mesure de son cheminement, le soluté qu'elle contient initialement. A la sortie du cube, elle n'en possède **pratiquement plus**.

— Il y a continuité des films liquides et donc élution précoce de l'eau contenue dans le milieu.

Nous disposons d'un argument en faveur de la première puisque nous avons récupéré la première goutte d'effluent au bout de 30 mn.

3) En ce qui concerne le bilan de masse, on a la chance de disposer d'échantillons caractérisant deux structures différentes. Pour le *niveau 1*, la quantité restant dans le sol immédiatement après l'apport, est d'autant plus importante que le débit est élevé (*Tableau 4*). Les quantités de nitrate retenues (exprimées en pourcentage de la quantité apportée) sont respectivement de 34.5%, 37%, 39% pour des débits de 0.73 cm/h, 1.86 cm/h, 5.74 cm/h. Etant donné l'allure des courbes, une explication logique serait : l'augmentation du débit permet une plus grande exploration du milieu. La surface d'échange et corrélativement la quantité de nitrate retenue s'accroissent.

Le *niveau 2* présente un comportement inverse. Pour des débits respectifs de 1.61 cm/h, 3.33 cm/h, 5.74 cm/h, les quantités restantes sont de 19.7%, 16.8%, 4.1% (*Tableau 5*). Les deux premières valeurs ne sont pas significativement différentes si l'on s'en réfère aux courbes d'élution (*Figure 15*). Le débit de 5.74 cm/h présente, lui, une nette différence. On peut supposer, dans ce dernier cas, une utilisation de la surface d'échange totale du milieu. L'augmentation du débit induit un accroissement de l'épaisseur des films d'eau mobile ainsi que de la vitesse moyenne. Le temps de séjour du soluté dans le système est par conséquent plus court. A l'opposé du niveau 1, la surface d'échange devient un facteur limitant à la rétention du soluté dans la matrice poreuse.

4) L'influence du débit se fait également sentir sur le volume de la solution de drainage. Celui-ci augmente avec le débit (*Tableau 6*). Cela signifie que, plus le débit augmente, plus la portion de l'espace poral structural, siège du transfert convectif, croît jusqu'à une certaine limite cependant. Ceci indique que l'augmentation du débit donne un plus grand rôle aux phénomènes de convection et de dispersion. Cette remarque est à mettre en liaison avec l'utilisation croissante de la surface d'échange. Ceci revient à dire que la solution saline explore une portion de l'espace structural de plus en plus grande.

1.5. Influence de la structure et de la densité du sol

Il est intéressant de comparer les deux niveaux de sol. Pour ce faire, il suffit de confronter les courbes d'éluion obtenues pour des débits similaires. La figure 16 représente les courbes d'apport correspondant au débit 5.74 cm/h pour les niveaux 1 et 2. L'elution très rapide du nitrate pour le *niveau 2* s'explique par l'existence de trous de vers faisant communiquer directement face d'entrée et face de sortie du cube. Ceci a été découvert lors du découpage. La différence de structure entre les deux niveaux joue un rôle important dans la diffusion du soluté. Le *niveau 1* à densité faible, 1.3, et à structure agrégée classique présente des chemins de diffusion assez courts (échelle millimétrique). A l'inverse, le *niveau 2*, de densité plus élevée, 1.55, et de structure compacte présentant des chemins préférentiels bien différenciés, comporte des chemins de diffusion de l'ordre du centimètre.

Il faut également ne pas négliger l'influence de la densité sur le coefficient de diffusion (JAUZEIN, 1985). Dans le cas présent, on ne peut pas déterminer son sens de variation, ne disposant pas d'expériences relatives au sol étudié. Toutefois, il est certainement plus faible pour le deuxième niveau.

L'analyse qualitative des résultats expérimentaux permet de mettre en évidence quelques traits du comportement du système vis-à-vis du transfert du nitrate. La structuration du milieu est immédiatement décelable à l'allure des courbes d'éluion. Débit d'alimentation et paramètres physiques du milieu sont deux facteurs jouant un rôle prépondérant dans le transfert. Schématiquement, il semble que le fait d'accroître le débit induise une augmentation de la surface d'échange, siège du transfert diffusif (cas du niveau 1). Lorsque la surface d'échange maximale est utilisée (cas du niveau 2), l'influence du débit se fait sentir sur la quantité de nitrate lessivée. Tirer des conclusions très générales sur la validité de ce schéma de fonctionnement serait aventureux vu le faible nombre de résultats expérimentaux, gamme de débits et de structuration du sol, dont nous disposons.

Nous voulons appréhender les phénomènes physiques à l'amont de manière à émettre des hypothèses sinon fondées du moins plausibles. Pour cela une analyse fine est indispensable. La comparaison des résultats expérimentaux à des simulations est un outil d'étude très riche, c'est celui que nous allons utiliser dans la suite.

2. ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX A L'AIDE DE MODELES

Les modèles utilisés seront :

– Le modèle à Block–Geometry Function $\left\{ \begin{array}{l} \text{option couplage direct} \\ \text{option film liquide} \\ \text{option modèle QSS} \end{array} \right.$

Contrairement à ce qui a été développé dans le chapitre 1, la BGF ne sera pas calée. On fera les simulations en utilisant pour chaque option la BGF sphère et la BGF "slab".

– Le modèle LEA

–Le modèle du premier ordre de van GENUCHTEN

La solution du système d'équations correspondant au modèle BGF est obtenue par inversion numérique de la solution dans l'espace de Laplace. Des solutions numériques, différences finies, sont utilisées pour résoudre les équations correspondant aux modèles LEA et du premier ordre de van Genuchten.

Les ajustements, au sens des "moindres carrés" sont réalisés à l'aide du sous-programme HAUS 59. Celui-ci permet d'estimer les paramètres d'un modèle mathématique non linéaire. On utilise pour cela une méthode itérative due à MARQUARD (1963) qui combine la méthode de Gauss (développement en série de Taylor) et la méthode du "steepest descent". Dans notre cas, HAUS 59 reçoit du modèle les concentrations simulées et observées. Après avoir calculé la somme des carrés des écarts, fonction qu'il cherche à minimiser, il renvoie au modèle un nouveau jeu de paramètres. Au cours des itérations, il descend vers le minimum de cette fonction.

Quel que soit le jeu de paramètres envisagé, nous retiendrons, outre les critères statistiques habituels, les critères suivants :

1) Une appréciation qualitative de l'ajustement : en effet, même si le critère précédent est vérifié, le modèle peut ne pas bien rendre compte des phénomènes (courbe biaisée). Notre souci majeur sera l'obtention d'un bon ajustement du "tailing". Le début d'élution présente toujours un régime transitoire qui n'est pas pris en compte dans le modèle.

2) Un bilan de masse cohérent avec le bilan expérimental : on s'intéressera à la plus ou moins bonne restitution des différents termes du bilan. Ce critère est essentiel pour estimer la capacité prédictive du modèle.

2.1. Modèle à Block–Geometry Function

2.1.1 Les paramètres déterminés au préalable

a) *Parametres physiques*

La densité et la teneur en eau ont été déterminées sur le site de prélèvement mais également sur le cube lors de la phase de découpage. Les résultats obtenus sont bien concordants. La densité de solide a été déterminée par la méthode du picnomètre à eau. Connaissant le volume du cube et la masse de sol contenue, les porosités texturales et structurales ont été calculées. En ce qui concerne la porosité structurale effective, elle est prise égale au volume total drainé après chaque apport. Nous avons déjà fait des réserves sur ce choix (§ 1.3). Les caractéristiques figurent dans le tableau 1.

b) *Dispersivite*

Le modèle BGF n'est pas très sensible à la variation du paramètre dispersivité. Les simulations avec ce modèle ont montré que le multiplier par un facteur de 100 n'induit pas de changements notables sur les courbes d'éluion. LIN et al. (1989) notent le même ordre d'insensibilité aux variations de ce paramètre pour leur modèle prenant en compte une phase mobile et une phase immobile constituée de particules sphériques. En conséquence et conformément à l'ordre de grandeur de dispersivité relevé dans la littérature, celle-ci a été prise égale à 1 cm pour toutes les simulations.

c) *Coefficient de diffusion dans les agregats*

Il a été déterminé sur une expérience indépendante dont le principe est de mettre en contact deux cellules de sol, l'une marquée l'autre non, puis de mesurer au bout d'un temps t la concentration en nitrate pour chacune d'elles (JACOB, 1988). On réitère l'expérience pour différents couples d'humidité–densité. Un modèle a été mis au point, (JAUZEIN, 1985) donnant pour une température, une densité et une humidité déterminées, le coefficient de diffusion effectif. Cette détermination n'est pas idéale car les conditions expérimentales sont différentes de celles des expériences à analyser. Par ailleurs, ce paramètre permet de rendre compte du phénomène purement physique qu'est la diffusion mais il inclut également l'influence de la géométrie du milieu poreux. De ce fait, il constitue un paramètre boîte–noire difficile à analyser.

d) *Vitesse moyenne dans les pores*

Elle est simplement donnée par $v = \epsilon_f Q / A$ où Q est le débit d'alimentation, ϵ_f , la porosité structurale effective et A , la surface d'apport. Nous sommes conscients que cette approximation n'est pas très satisfaisante en milieu structuré. Dans de tels milieux, le champ des vitesses est loin d'être homogène à un niveau donné en raison de l'étendue de la distribution des ouvertures des pores structuraux (CUI et al., 1989).

2.1.2 Les paramètres de calage

a) *Modele BGF – option couplage direct*

Ce modèle requiert le calage d'un seul paramètre : **la surface d'échange, S**. Il s'agit, plus précisément, de la surface de contact entre l'eau mobile et l'eau immobile (par unité de volume de matrice poreuse), surface que le soluté doit traverser obligatoirement pour pénétrer dans la matrice poreuse. Son unité est le cm^2/cm^3 . Ce paramètre a l'avantage d'avoir un sens physique non seulement pour pouvoir quantifier les potentialités du milieu vis-à-vis du transfert de solutés mais également dans l'objectif d'une meilleure connaissance du sol. On peut aussi remarquer qu'une première estimation de ce paramètre peut être obtenue à partir d'une observation du profil de sol.

b) *Modele BGF – option couche limite*

Par rapport au modèle précédent, on suppose l'existence d'un film liquide autour des agrégats. Cette couche limite a un double rôle. D'une part, elle se comporte comme une impédance qui retarde la diffusion du soluté vers la matrice poreuse. D'autre part, elle peut représenter, en milieu structuré, des volumes de stockage non négligeables. Le paramètre additionnel à caler est **l'épaisseur du film d'eau, e**. Son unité est le **cm**, son ordre de grandeur, le micron. Le produit de ce paramètre avec le précédent définit un volume de liquide échangeant facilement du soluté avec la phase mobile.

En présence d'un film liquide, il faut spécifier une constante pour l'équation différentielle du premier ordre modélisant l'échange entre le film et la phase mobile. Une valeur assez élevée a été choisie de façon à assurer un échange rapide. LIN et al. (1989) font état d'une quasi insensibilité des courbes d'éluion aux variations de ce paramètre.

c) *Modele BGF – option QSS*

L'unique paramètre à caler est σ , coefficient adimensionnel intervenant dans l'expression de la BGF. Il ne possède aucun sens physique évident. Lors de l'analyse des simulations, on étudiera la pertinence de ce paramètre.

2.1.3 Analyse des ajustements

Etant donné les très grandes différences de structure et de texture qui existent, l'analyse est faite par niveau de sol.

a) *Niveau 1*

Les figures 17, 18, 19 présentent les comparaisons entre les courbes mesurées et les courbes ajustées. Les résultats des ajustements sont donnés tableau 7.

1) Globalement, le modèle BGF avec l'ajustement du seul paramètre surface d'échange ne permet pas de reproduire de façon satisfaisante les courbes d'élution. Il en est de même si on tente d'ajuster simultanément ce paramètre avec l'épaisseur des films liquides. L'ajustement n'est pas amélioré. Pour les deux premiers débits, les intervalles de confiance sur l'épaisseur des films liquides, très larges et centrés sur zéro, indiquent que le modèle n'est pas sensible à ce paramètre. Cela ne signifie nullement l'inexistence des films liquides. Il est intéressant de remarquer qu'au débit le plus élevé, 5.74 cm/h, on obtient un intervalle de confiance beaucoup plus étroit. Ceci semble indiquer qu'à des vitesses croissantes, la prise en compte de ce paramètre devient de plus en plus pertinente, fait constaté par de COCKBORNE (1988).

2) Les courbes sont biaisées dans la mesure où les résidus (différence entre la valeur simulée et la valeur observée) ne sont pas distribués régulièrement de part et d'autre de la courbe expérimentale.

Les simulations aux débits de 0.73 cm/h et de 1.86 cm/h présentent, pour la zone intermédiaire entre le début d'élution et le "tailing", un écart important (*Figure 17*). Elles semblent bien converger vers le pseudo-plateau. A l'inverse, pour le débit de 5.74 cm/h, le modèle de la couche limite avec la BGF sphère modélise bien le début de la courbe ainsi que la partie intermédiaire mais semble diverger au niveau du "tailing" (*Figure 20*).

3) Aux faibles débits, 0.73 cm/h et 1.86 cm/h, aucune des différentes options utilisées (BGF sphère, "slab" avec ou sans film liquide et QSS) ne semble s'imposer (*Figures 17 et 18*). On note en particulier que le modèle BGF option QSS restitue aussi bien que les autres options les données expérimentales. Toutefois, le paramètre calé dans ce cas n'a pas de signification physique.

4) Pour le débit de 5.74 cm/h, mis à part le modèle QSS, les ajustements obtenus sont meilleurs. Il semble aussi qu'à l'inverse des faibles débits ou l'on ne remarque pas l'influence de la fonction de forme, l'utilisation de la BGF sphère conduise à un meilleur ajustement. Il est bien sûr prématuré de conclure que la structure du milieu est plus proche de celle d'un milieu formé de sphères que de celle d'un milieu formé de "plaquettes".

5) D'après les ajustements faits sans l'option film liquide (*Tableau 7*), la surface d'échange s'accroît avec les deux premiers débits. Les valeurs trouvées ne sont pas significativement différentes pour les deux débits les plus élevés. Cette variation avec le débit est en accord avec une des conclusions de l'analyse qualitative. Nous avons imaginé le schéma suivant : lorsque le débit augmente, la proportion de porosité structurale explorée s'accroît. KNEALE et al. (1984) ont fait des constatations similaires sur des transferts hydriques.

Cette variation n'est pas observée avec l'option film liquide.

De même, le paramètre σ de l'option QSS ne semble pas varier de façon régulière avec le débit.

6) Les valeurs de la surface d'échange sont sensiblement différentes selon la BGF utilisée. Pour la BGF sphère, la surface d'échange correspond à celle d'une sphère de diamètre équivalent allant de 1.7 cm à 3 cm. Cela est cohérent avec la structure du sol observée sur le monolithe.

7) En matière de bilan de soluté, les différents modèles sous-estiment tous la quantité de nitrate lessivée à l'apport. Les erreurs les plus importantes sont obtenues pour le modèle QSS. Lorsque la BGF slab est utilisée, le stockage de soluté dans la matrice est plus important.

b) Niveau 2

1) En comparaison avec le niveau 1, la qualité des régressions s'est dégradée (*Figures 21, 22, 23*). Cependant, la même caractéristique se dégage, à savoir : la qualité des ajustements s'accroît avec le débit appliqué à la surface. Les meilleurs ajustements sont obtenus pour le débit le plus élevé, 5.74 cm/h, et ne présentent pas de sensibilité pour la BGF utilisée. Le "tailing" est dans ce cas bien reproduit ainsi que la phase de montée. Pour toutes les vitesses, le modèle BGF avec l'option QSS fournit une bonne restitution du "tailing". Le début de la courbe correspondant à la montée brutale est par contre mal rendue (*Figure 24*).

Inversement, les ajustements obtenus pour l'option sans film liquide restituent correctement la montée mais surestiment la concentration du plateau (*Figure 25*).

Comme pour le niveau 1, l'introduction d'un film liquide ne fait que détériorer la qualité de l'ajustement (*Tableau 8*).

2) Les surfaces d'échange estimées sont pour ce niveau environ 10 fois inférieures à celles estimées pour le premier niveau. Ce résultat semble cohérent avec les différences de structure observées entre les deux niveaux.

On relève un accroissement de la surface d'échange aux deux premiers débits. Sa valeur chute brutalement au débit de 5.74 cm/h.

Concernant le modèle de la couche limite, il n'existe pas de couple de paramètres permettant d'obtenir une corrélation correcte. Le modèle QSS n'est pas non plus une bonne approximation. Si l'on se réfère à l'analyse qualitative dans laquelle nous avons fait l'hypothèse que la surface d'échange maximale était utilisée, cette remarque est très instructive. Une interprétation plausible est que le modèle traduit le court-circuitage de la porosité par la diminution de la surface d'échange. Il semble donc que le schéma : l'augmentation du débit induit une augmentation de la surface d'échange, soit rendu par le modèle à condition de se trouver en deça du débit critique (utilisation de la surface d'échange maximale). Quand celui-ci est atteint, le modèle rend compte du "by-pass" plus important en réduisant la surface d'échange. Si ce schéma est correct, on possède donc un moyen indirect de cerner le maximum de surface d'échange disponible.

3) Le modèle du couplage direct a tendance à sous-estimer la quantité de nitrate stockée dans la matrice avec toujours une valeur supérieure quand il s'agit de la BGF slab. Le bilan obtenu à l'aide du modèle de la couche limite est faussé : la quantité lessivée est largement inférieure à celle qui peut être observée. C'est finalement le modèle QSS qui, aux débits faibles, simule le mieux le bilan de masse, la courbe ayant l'avantage de passer au milieu du "nuage" de points expérimentaux.

En conclusion, l'analyse des résultats expérimentaux à l'aide du modèle BGF nous a permis de mettre en évidence les points suivants :

1) L'ajustement d'un seul paramètre, la surface d'échange, ne permet pas de restituer de façon très fidèle les courbes d'élution. Parmi les paramètres estimés a priori, la vitesse pourrait être la cause de cette mauvaise adéquation. En effet, elle est obtenue à partir du flux et du volume drainé qui est supposé représenter la porosité structurale efficace. Il est probable qu'une petite variation de la vitesse, en fait de l'estimation du volume drainé, suffise à modifier les courbes d'élution. Nous n'avons pas eu le temps de tester cette hypothèse. D'autre part, pour conserver les qualités prédictives du modèle, nous avons volontairement réduit le nombre de paramètres ajustés. N'oublions pas également que toute erreur dans la détermination du coefficient de diffusion intra-agrégat se répercute sur l'estimation de la surface d'échange. Toutes ces remarques peuvent expliquer en partie la médiocrité des ajustements.

2) Les points positifs qui ressortent des ajustements sont que les surfaces d'échange estimées :

- varient avec le débit dans le sens attendu.
- sont cohérentes avec la structure du sol.
- se différencient bien avec la structure observée (niveau 1 et 2).

Il semble donc que la "structure" du sol, au sens surface d'échange, puisse être appréhendée par le modèle. D'autre part, le modèle est sensible à la géométrie puisque selon la géométrie utilisée, sphère ou "slab", il restitue une surface d'échange différente. Il est cependant prématuré de déduire des courbes d'élution des indications sur la géométrie des agrégats. Il faudra pour cela des expérimentations en milieu bien contrôlé. Il serait judicieux de vérifier pratiquement les estimations de surface d'échange au moyen, par exemple, d'un analyseur d'images.

3) A la lumière de cette analyse, l'amélioration du modèle existant réside dans la prise en compte d'autres caractéristiques du milieu poreux :

– **une grande hétérogénéité du champ des vitesses dans un plan** qui rend l'équation de convection–dispersion mal adaptée à la simulation du transport dans la zone mobile.

– **une distribution étalée des diamètres de particules** qui conduit à des vitesses de prélèvement de soluté différentes mais surtout à des variations de surface d'échange au cours du temps. FONG et MULKEY (1989) ont étudié l'influence de la présence d'une distribution de taille d'agrégats sur les courbes d'élution par rapport à celle obtenue avec un diamètre équivalent. Ils concluent: "*Failure to include effects of aggregate size can lead to substantially different breakthrough curves and may incorrectly represent solute movement in contaminated soils or treatment systems.*"

– **un prélèvement de soluté par convection forcée** du à l'existence d'une perte de charge hydraulique induite par les obstacles que constituent les blocs.

Après cette étude des résultats expérimentaux à travers un modèle mécaniste, il nous est apparu nécessaire de les analyser à l'aide du modèle LEA et du modèle de van GENUCHTEN. Ceux-ci ont l'avantage d'être plus simples et d'être fréquemment utilisés dans l'analyse de données expérimentales. Les paramètres obtenus grâce à ces deux modèles pourront ainsi être comparés à ceux obtenus pour le modèle à BGF et à ceux trouvés dans la littérature.

2.2. Le modèle LEA (*Local Equilibrium Assumption*)

Ce modèle a été précédemment décrit dans le paragraphe 1.1. du chapitre 2.

2.2.1 Paramètres de calage

Deux paramètres figurant dans l'équation (6) sont calés. Il s'agit de :

– la **vitesse moyenne dans les pores** : v (cm/h). Ceci revient à caler indirectement une teneur en eau puisque $v = q/\theta$.

– la **dispersivité** : λ (cm). Ce paramètre n'apparaît pas expressément dans l'équation. Or, dans la gamme de vitesse où l'on travaille, le coefficient de dispersion apparent est directement relié à la dispersivité par la relation : $D_a = \lambda v + D$, où D est le coefficient de diffusion moléculaire. On néglige en général D devant λv .

On a également tenté de caler le facteur retard, R , en plus des deux autres. Mais il s'est révélé être très corrélé avec la vitesse. Sa prise en compte est par conséquent inutile.

2.2.2 Analyse des ajustements

L'analyse des régressions entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées font apparaître les points suivants :

a. Niveau 1

1) Au regard des variables statistiques (*Tableau 9*), un bon ajustement est obtenu pour les trois débits. La figure 26 en est une bonne preuve.

2) L'augmentation du débit induit cependant une moins bonne estimation des paramètres, les intervalles de confiance s'accroissant. Ce fait est certainement à relier au domaine de validité du modèle.

3) D'après la littérature, pour les conditions suivantes : milieu structuré et vitesses d'écoulement faibles, le modèle LEA peut décrire correctement les courbes d'élution. A titre d'illustration, on définit, (PASSIOURA 1971 ; RAO et al., 1980 ; SEYFRIED et RAO, 1987), une zone de validité du modèle LEA à l'aide de la condition suivante :

$$\frac{D_e L(1-\phi)}{0.3 v_0 a^2} \geq 1 \quad (24)$$

Cette condition est qualifiée de condition de quasi-équilibre. On obtient des vitesses critiques de 1.6 cm/h pour des agrégats de 1 cm de diamètre. Pour nos vitesses les plus faibles et vu la taille d'agrégat "équivalent" obtenue lors du calage avec le modèle à BGF, on se situe donc dans le voisinage de la zone de quasi-équilibre. Il n'est donc pas très surprenant de pouvoir reproduire les courbes d'éluion à l'aide du modèle LEA.

4) Les paramètres ajustés

Teneur en eau : N'ayant pas accès à la vitesse par la mesure, c'est la teneur en eau qui nous intéresse. Les ajustements donnent, pour les trois vitesses, des teneurs en eau de l'ordre de 0.3 à 0.32 (*Tableau 9*). Ces valeurs sont inférieures à la porosité totale, 0.478, mais sont très nettement supérieures à la porosité structurale estimée à 0.158. Nous n'avons donc aucun moyen de la déterminer à priori. On peut alors s'interroger sur la signification physique réelle de la vitesse.

Coefficient de dispersion apparent : Le coefficient de dispersion apparent apparaissant dans le modèle LEA est typiquement un coefficient incluant de multiples phénomènes. Il rend compte des effets dus à la dispersion hydrodynamique et des effets retard dus aux échanges entre phases aqueuses mobile et immobile. Le problème de l'estimation de D_a à partir des caractéristiques du milieu a été abordé par de nombreux auteurs. Citons les travaux de VALOCCHI and al. (1985), van GENUCHTEN and al. (1986). Ces auteurs donnent des formulations du coefficient de dispersion apparent. Celles-ci sont obtenues sous l'hypothèse d'un nombre de Peclet très élevé (≥ 100). Dans notre cas, elles sont inapplicables.

Nombre de Peclet de colonne : il se déduit de la dispersivité par la relation : $P = L/\lambda$, L étant la longueur de la colonne. Les nombres de Peclet obtenus, de l'ordre de 3 à 4 pour les deux premières vitesses, sont tout à fait comparables à ceux trouvés par SEYFRIED et RAO (1987) pour des conditions similaires (*Tableau 9*). Pour le débit le plus élevé, 5.74 cm/h, sa valeur chute à 0.609. Ceci est révélateur, en général, d'un spectre de vitesse plus étalé. La faible valeur du nombre de Peclet indique certainement que l'on se situe dans la gamme de vitesses pour laquelle le modèle LEA n'est plus applicable.

b. Niveau 2

1) Pour les trois débits, le modèle est incapable de reproduire les courbes d'élution. Un exemple du type d'ajustement obtenu est donné dans la figure 27 pour le débit de 3.33 cm/h.

2) Ces résultats ne sont pas surprenant au vu de la structure du milieu. Les teneurs en eau correspondant aux trois vitesses sont de l'ordre de 1%. Les coefficients de dispersion ajustés sont très grands et incapables de rendre compte de l'effet retard lié à l'échange de soluté. Toutes les courbes surestiment les concentrations en sortie.

c. Conclusions

Les résultats expérimentaux présentés et l'analyse qui en a été faite à travers le modèle LEA conduisent aux conclusions suivantes :

Dans certaines conditions de structure et de vitesse, le modèle LEA permet de reproduire les courbes d'élution. Ceci est prédit par la théorie, **PASSIOURA (1971)**, **RAO et al.(1980)**, **VALOCCHI et al. (1985)**, **van GENUCHTEN et DALTON (1986)**, **PARKER et VALOCCHI (1986)**, et a été quelquefois observé, **SEYFRIED ET RAO (1987)**. Il ne peut cependant calculer les quantités de soluté stockées dans la matrice car il ne distingue pas de classe de porosité. D'un point de vue théorique, la question est toujours de savoir si le modèle LEA est physiquement fondé ou s'il offre suffisamment de paramètres pour reproduire des courbes sigmoïdes. **SPOSITO et al. (1986)** remarquent : "*In respect to modeling studies, the basic issue has not been adressed as to wether the CDE with fitted values of its dispersion coefficient provides an intrinsically sound physical description of solute transport through soil and aquifer materials or instead generates only a mathematical model with enough adjustable parameters to describe solute breakthrough curves having a sigmoid character.*" Les résultats que nous avons obtenu pour le niveau 1 nous portent plutôt à conclure que le modèle LEA n'est pas un modèle avec des bases physiques fortes, bien que reproduisant assez fidèlement les courbes d'élution. Le modèle du premier ordre de **van GENUCHTEN** a été introduit pour précisément pallier les insuffisances du modèle LEA et reproduire de façon plus fidèle les courbes d'élution en milieu structuré.

2.3. Le modèle du premier ordre de van GENUCHTEN

2.3.1 Paramètres de calage

Mis à part la teneur en eau (totale) du milieu qui est déterminée au préalable, tous les paramètres intervenant dans le système d'équation (paragraphe 2.2 chapitre 2) sont calés directement ou indirectement. Ce sont :

– La proportion d'eau mobile : θ_m/θ . Par elle, on accède à la vitesse d'écoulement dans la phase mobile puisque $v = q/\theta_m$.

– La dispersivité : λ (cm). On en déduit toujours la dispersion apparente par la relation : $D_a = \lambda v$.

– Le coefficient d'échange entre phases : α (h^{-1}). Rappelons qu'il contrôle le rythme auquel s'effectue l'échange de soluté entre phases aqueuses mobile et immobile.

2.3.2 Analyse des ajustements

De la confrontation des observations aux simulations, on remarque que :

a. Niveau 1

1) En comparaison avec le modèle LEA, la qualité des ajustements n'est que très légèrement améliorée. On constate des intervalles de confiance plus grands que ceux obtenus avec le modèle LEA. Ils augmentent avec la vitesse. De plus, les paramètres sont assez fortement corrélés. Le modèle semble donc être surparamétré. (cf. *Tableau 10*)

2) Les valeurs des paramètres communs au modèle LEA et au modèle du premier ordre, vitesse et coefficient de dispersion apparent, sont similaires. Ceci est en contradiction avec les résultats de la littérature. En effet, les nombres de Peclet ajustés avec le modèle du premier ordre sont en général bien inférieurs à ceux du modèle LEA. Notons également que l'on retrouve une valeur de porosité efficace (q/v) de l'ordre de 0.3 bien supérieure à la porosité structurale déterminée expérimentalement.

Si pour le premier débit, le coefficient d'échange est assez bien estimé, l'incertitude de son estimation croît avec le débit. Ainsi aux débits de 1.86 cm/h et de 5.74cm/h, les intervalles de confiance sont extrêmement larges. Les valeurs de α données par le modèle n'ont par conséquent plus aucun sens. On ne peut donc conclure sur le sens de variation de α en fonction du débit.

b. Niveau 2

1) On constate de meilleurs ajustements par rapport à ceux obtenus avec le modèle LEA. Les valeurs des coefficient de corrélation, pente de la droite de régression, ordonnée à l'origine sont cependant loin d'être satisfaisantes.

2) Au vu des résultats des ajustements (forte corrélation de λ avec α et intervalles de confiance très grands pour λ), il semble que le modèle ne soit pas sensible au paramètre λ .

3) Les teneurs en eau mobile ajustées sont toutes de l'ordre de 0.01 et induisent des vitesses d'écoulement élevées. Comparé à la porosité structurale, le volume occupé par la phase mobile apparaît très faible. En ce qui concerne le paramètre d'échange entre phases, on obtient dans l'ordre croissant des débits des valeurs de : 0.03161 h⁻¹, 0.03464 h⁻¹, 0.01221 h⁻¹. L'ordre de grandeur de ce paramètre est tout à fait raisonnable.

Par rapport au modèle LEA, le modèle du premier ordre n'induit pas d'améliorations notables sur l'ensemble des données expérimentales du niveau 1 . Il en va différemment pour le niveau 2 où le modèle LEA était complètement inopérant. Toutefois la restitution des courbes d'élution par le modèle du premier ordre est loin d'être satisfaisante. Soulignons que, conformément aux résultats publiés dans la littérature, le modèle du premier ordre simule bien le transport du soluté dans un milieu à structuration assez fine pour des vitesses faibles (niveau 1). Il est intéressant de remarquer les différences observées pour le deuxième niveau où la structuration est d'une nature différente, d'un point de vue qualitatif : trous de vers et quantitatif : porosité structurale effective faible.

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

L'analyse qualitative des courbes d'élution et des profils de concentration a permis d'apporter quelques éléments de réponse aux questions fondamentales suivantes:

– Les modèles utilisés sont-ils appropriés et si oui, sous quelles contraintes ?

– Si oui, dispose-t-on de paramètre(s) ayant un sens physique, qui puisse(nt) être mesuré(s) de façon indépendante ?

– Peut-on caractériser la structuration du sol vis-à-vis du transfert de solutés à l'aide de ce type de données expérimentales ?

Le modèle LEA est valide dans des conditions de vitesse et de structuration bien précises. C'est aux faibles vitesses et pour le niveau 1 uniquement qu'il reproduit fidèlement les courbes d'élution. Quant à la valeur des paramètres, vitesse et dispersivité, nous n'avons aucun moyen de mesure pour y avoir accès. Nous possédons seulement une vague idée des phénomènes dont ils rendent compte. En particulier, le coefficient de dispersion inclut les effets purement dispersifs, (a), et les effets retard liés à l'échange de soluté avec la phase immobile, (b). L'utilisation d'un nombre de Peclet, estimé indépendamment dans le cas où seule la dispersion hydrodynamique est supposée agir (HUTZLER et al., 1986), conduit à sous-estimer largement l'aplatissement de la courbe d'élution. L'estimation de la partie (b) à partir des formules données dans la littérature, nécessite à priori, une caractérisation fine de la structuration du sol et de l'écoulement. De ce fait, le modèle nous semble plutôt être un modèle apte à reproduire les phénomènes dans certaines conditions après calage de paramètres. Il est cependant inopérant pour caractériser la structuration du milieu poreux.

Schématiquement, l'ajout d'un terme puits-source représentant un échange de soluté entre une phase aqueuse mobile et une phase aqueuse immobile permet de passer du modèle LEA au modèle du premier ordre de van GENUCHTEN. Cette modélisation moins grossière laisse augurer une meilleure approche des transferts de solutés en milieu structuré. On constate en effet, en référence du modèle LEA, une "meilleure" restitution des résultats expérimentaux du niveau 2. Son inconvénient est d'avoir à caler au moins

trois paramètres : pourcentage de teneur en eau mobile, dispersivité et coefficient d'échange. Ici encore, nous ne savons pas quantifier ces paramètres de façon suffisamment indépendante pour que le modèle ait une capacité de prédiction intéressante.

Nous avons par conséquent utilisé un modèle entièrement mécaniste, le modèle à Block-Geometry Function, dans lequel les paramètres possèdent tous un sens physique. L'optique a été cette fois-ci de réduire au maximum le nombre de paramètres de calage, condition indispensable aux qualités prédictives du modèle. Les résultats obtenus montrent, hélas, que le modèle reproduit mal les courbes expérimentales!!!. Cette approche présente cependant des points positifs :

- Il faut être conscient que seul un paramètre, la surface d'échange entre phase mobile et immobile, a été calé (l'autre paramètre, épaisseur du film liquide autour des agrégats s'est révélé inutile).

- Le fait que cette surface augmente avec le débit d'apport et qu'elle change avec la structure est une preuve de sa pertinence physique.

- Les valeurs des surfaces d'échange obtenues ont un ordre de grandeur raisonnable par rapport à la structuration et aux données de la littérature. Nous ne pouvons en dire plus pour le moment.

- Le modèle présente une sensibilité à la géométrie de la BGF utilisée. De plus, la restitution des courbes d'élution est, dans certains cas, meilleure avec une des deux géométries d'agrégat. Cela peut également laisser supposer qu'il puisse rendre compte de la structuration du milieu poreux relativement au transfert.

La voie semble bonne mais présente encore beaucoup de limitations qui sont apparues tout au long de l'analyse des résultats. Certaines hypothèses du modèle sont à revoir, citons par ordre d'importance :

- une mauvaise représentation du transfert dans la phase mobile par l'équation de convection-dispersion liée à une mauvaise évaluation de la vitesse. Il serait intéressant d'introduire une distribution de vitesses, plus réaliste qu'une vitesse moyenne, log-normale par exemple.

- La non prise en compte de l'existence d'une distribution de taille d'agrégats. Dans un milieu constitué de petits agrégats, le flux de soluté vers la matrice est élevé, ceux-ci sont alors rapidement saturés ; à l'inverse, lorsqu'il s'agit de gros agrégats, le flux est plus faible car la surface d'échange par unité de volume est plus faible (l'élution est plus rapide) ; le temps pendant lequel il diffuse est, par conséquent, plus

grand. Le sol que nous avons étudié présente ces deux types d'agrégats ainsi que tous les intermédiaires.

Pour, enfin, valider le modèle, ce que nous n'avons pas encore fait, il faudra l'utiliser sur un milieu poreux bien contrôlé. Il faudra donc disposer d'un milieu artificiel où porosité, géométrie et surface d'échange seront connues à priori. C'est à cette seule condition que l'on pourra juger la validité du modèle. Une fois validé et après une étude de sensibilité, celui-ci pourrait être utilisé pour accéder indirectement à des caractéristiques du milieu poreux.

BIBLIOGRAPHIE

- Barker, J. A.**, Block-geometry functions characterizing transport in densely fissured media, *Journal of Hydro.*, 77, 263-279, 1985a.
- Bear, J.**, Dynamics of fluids in porous media, *American Elsevier*, New York, 1972.
- Biggar, J. W.**, and **D. R. Nielsen**, Miscible displacement : II. Behavior of tracers, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26, 125-128, 1962.
- Bouma, J.**, and **J. H. M. Wösten**, Flow pattern during extended saturated flow in two undisturbed swelling clay soils with different macrostructures, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 16-22, 1979.
- Brenner, H.**, The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values, *Chem. Eng. Soc.*, 17, 229-243, 1962.
- Calvet, R.**, et **Ph. GRAFFIN**, Description mathématique des phénomènes de transport des solutions aqueuses dans les milieux poreux, *Ann. Agron.*, 25(2-3), 123-155, 1974.
- Coats, K. H.**, and **B. D. Smith**, Dead-end pore volume and dispersion in porous media, *Soc. Petrol. Eng. J.*, 4, 73-84, 1964.
- Crittenden, J. C.**, **N. J. Hutzler**, and **D. G. Geyer**, Transport of organic compound with saturated groundwater flow: model development and parameter sensitivity, *Water Resour. Res.*, Vol 22, N° 3, 271-284, 1986.
- Cui, C. L.**, **D. Schweich**, and **J. Villermanx**, Influence of pore diameter distribution on the determination of effective diffusivity in porous particles, *Communication personnelle*, 1989a.
- Cui, C. L.**, **D. Schweich**, and **J. Villermanx**, Consequence of flow non uniformity on the measurement of effective diffusivity in porous particles, *Communication personnelle*, 1989b.
- de Cockborne, A-M.**, Transfert des nitrates, en milieu poreux saturé, en présence d'une porosité structurale, *These de docteur d'universite, Universite de Grenoble*, 1980.
- de Cockborne, A-M.**, **F. Lafolie**, and **R. Guennelon**, Transfert de soluté et structure du sol, *Congres de l'AISS*, 1986.
- de Cockborne, A-M.**, **F. Lafolie**, **B. Cabibel**, and **P. Stengel**, Transfert des nitrates en milieu poreux hétérogène. Site expérimental : centre d'étude horticole de Marsillargues (34). Etat d'avancement des travaux 1988. *Document interne I.N.R.A.*
- De Smedt, F.**, and **P. J. Wierenga**, A generalized solution for solute flow in soils with mobile and immobile water, *Water Resour. Res.*, 15, 1137-1141, 1979.
- Fong, F. K.**, and **L. A. Mulkey**, Simulation of solute transport in aggregated media, *A.I.Ch.I. J.*, 35, 670-672, 1989.

- Gaudet, J-P.**, Solute transfert, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 665-672, 1977.
- Gaudet, J-P.**, Transferts d'eau et de soluté dans les sols non-saturés. Mesure et simulation, *These de docteur d'Etat, Université de Grenoble*, 230pp., 1978.
- Guennelon, R.**, Le sol vis-à-vis des transferts de solutés, in Duchaufour "Traité de Pédologie 2^{me} édition", à paraître, 1990.
- Guennelon, R.**, et A-M. de Cockborne, Transferts de solutés dans un milieu poreux. Etudes de pores cylindriques I. Etude expérimentale, *Science du sol - Bulletin de l'A.F.E.S.*, 1, 71-87, 1982.
- Grisak, G. E.**, J. F. Pickens, and J. A. Cherry, Solute transport through fractured media, 2. Column study of fractured till, *Water Resour. Res.*, 16, 731-739, 1980b.
- Hutzler, N. J.**, J. C. Crittenden, and D. G. Geyer, Transport of organic compound with saturated groundwater flow: experimental result, *Water Resour. Res.*, Vol 22, N° 3, 285-295, 1986.
- Jacob, M.**, Etude de la variation du coefficient de diffusion de l'ion nitrate dans un sol non saturé, *Rapport de fin d'étude*, 1988.
- Jardine, P. M.**, G. V. Wilson, and R. J. Luxmoore, Modeling the transport of inorganic ions through undisturbed soil columns contrasting watersheds, Submitted to *Soil Sci. Am. J.*, 1988.
- Jauzein, M.**, Etude sur la diffusion de solutés dans des milieux poreux non saturés, *Rapport de fin d'étude INAPG, DAA "Milieu physique"*, 1985.
- Kanchanasut, P.**, D. R. Scotter, and R. W. Tillman, Preferential solute movement through larger soil voids. II Experiments with saturated soil, *Aus. J. Soil Res.*, 16, 269-276, 1978.
- Kneale, W. R.**, and R. E. White, The movement of water through cores of a dry (cracked) clay-loam grassland topsoil, *J. of hydrol.*, 67, 361-365, 1984.
- Lafolie, F.**, Water flow and solute transport modeling in structured porous media, A Review. Rapport de Recherche U.S. Salinity Lab. Riverside (à paraître) 1990.
- Lafolie, F.**, Modelisation du transport de solutés en milieu structuré. Approche basée sur la notion de *Block-Geometry Function*. Rapport interne Station de Science du Sol, I.N.R.A Avignon, 1989.
- Lin, Y-S.**, and Y. H. Ma, A comparative chromatographic study of liquid adsorption and diffusion in microporous and macroporous adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol 28, N° 5, 622-630, 1989.
- Marshall, J. C.**, Transfert des ions nitrate et phosphate en milieu poreux hétérogène non saturé, *DEA Science de l'Eau, USTL - ENGREF MONTPELLIER*. 1985.
- Nielsen, D. R.**, and J. W. Biggar, Miscible displacement in soils : I. Experimental Information, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 25, 1-5, 1961.

- Nkedi-Kizza, P., P. S. C. Rao, R. E. Jessup, and J. M. Davidson,** Ion exchange and diffusive mass transfert during miscible displacement through an aggregated oxisol, *Soil Sci. Soc. A. J.*, 46, 471–476, 1982.
- Nkedi-Kizza, P., J. W. Biggar, M. Th. van Genuchten, P. J. Wierenga, H. M. Selim, J. M. Davidson, and D. R. Nielsen,** Modeling tritium and chloride 36 transport through an aggregated oxisol, *Water Resour. Res.*, 19, 691–700, 1983.
- Nkedi-Kizza, P., J. W. Biggar, M. Th. van Genuchten, P. J. Wierenga, H. M. Selim, J. M. Davidson, and D. R. Nielsen,** On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol, *Water Resour. Res.*, 20, 1823–1836, 1984.
- Parker, J. C., and A. J. Valocchi,** Contraints on the validity of equilibrium and first order kinetic transport models in structured soils, *Water Resour. Res.*, 22, 399–407, 1986.
- Passioura, J. B., and D. A. Rose,** Hydrodynamic dispersion in aggregated media 2. Effects of velocity and aggregate size, *Soil Science*, 111, 345–351, 1971.
- Paul, P.,** Etude de la migration des ions phosphate et nitrate, en irrigation localisée fertilisante, sur sol fissuré, *Memoire de fin d'etude*. 1985.
- Pfannkuch, H. O.,** Contribution à l'étude des déplacements des fluides miscibles dans un milieu poreux, *Revue de l'Institut Francais du Petrole*, Vol 18 N° 2, 215–270, 1962.
- Rao, P. S. C., D. E. Rolston, R. E. Jessup, and J. M. Davidson,** Solute transport in aggregated porous media : theoretical and experimental evaluation, *Soil Sci. Soc Am J.*, 44, 1139–1146, 1980a.
- Rao, P. S. C., R. E. Jessup, D. E. Rolston, and J. M. Davidson, and D. P. Kilcrease,** Experimental and mathematical description of non-adsorbed solute transfer by diffusion in spherical aggregates, *Soil Sci. Soc Am J.*, 44, 684–688, 1980b.
- Rao, P. S. C., R. E. Jessup, and T. M. Addiscott,** Experimental and theoretical aspects of solute diffusion in spheres and nonspherical aggregates, *Soil Sci.*, 133, 342–349, 1982.
- Rasmuson, A., and I. Neretnieks,** Exact solution of a model for diffusion in particules and longitudinal dispersion in beds, *Am. Ins. Chem. Eng. J.*, 26, 686–690, 1980.
- Rasmuson, A.,** Exact solution of a model for diffusion and transient adsorption in particles and longitudinal dispersion in packed beds, *Am. Inst. of Chem. Eng. J.*, 27, 1032–1035, 1981.b.
- Schulin, R., P. J. Wierenga, H. Flühler, and J. Leuenberger,** Solute transport through a stony soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 36–42, 1987.
- Schweich, D. and M. Sardin,** Interactions physico-chimiques en présence d'un écoulement. Dans : *Les mecanismes d'interaction solide-liquide et leur modelisation : applications aux etudes de migration en milieu aqueux*. IAEA-TECDOC, 367, 1986.
- Scotter, D. R., and P. Kanchanasut,** Anion movement in a soil under pasture, *Aust. J. Soil Res.*, 19, 299–307, 1981.

- Seyfried, M. S., and P. S. C. Rao,** Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil : Preferential flow effects, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51, 1434–1444, 1987.
- Sposito, G., R. E. White, P. R. Darrah, and W. A. Jury,** A transfer function model of solute transport through soil 3. The Convection–Dispersion equation, *Water Resour. Res.*, 22, 255–262, 1986.
- Stengel, P.,** Utilisation de l'analyse des systèmes de porosité pour la caractérisation de l'état physique du sol in situ, *Ann. agron.*, 30 (1), 27–51, 1979.
- Sudicky, E. A., and E. O. Frind,** Contaminant transport in fractured porous media : Analytical solutions for a system of parallel fractures, *Water Resour. Res.*, 18, 1634–1642, 1982.
- Tang, D. H., E. O. Frind, and E. A. Sudicky,** Contaminant transport in fractured porous media : Analytical solution for a single fracture, *Water Resour. Res.*, 17, 555–564, 1981.
- Valocchi, A. J.,** Validity of local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, *Water Resour. Res.*, 21, 808–820, 1985.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga,** Mass transfert studies in sorbing porous media I. Analytical solutions, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 473–480, 1976.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga,** Mass transfert studies in sorbing porous media II. Experimental evaluation with 2,4,5-T, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 278–284, 1977.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga,** Numerical solutions for convective dispersion with intra-aggregate diffusion and nonlinear adsorption, pp 275–291. In : G. C. van Steenkiste (ed.) *Système simulation in water resource*, North Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1978.
- van Genuchten, M. Th., and F. N. Dalton,** Models for simulating salt movement in aggregated field soils, *Geoderma*, 38, 165–183, 1986.
- van Genuchten, M. Th.,** A general approach for modeling solute transport in structured soils, *Memoires IAH*, vol 17, 513–526, 1985a.
- Villiermaux, J.,** Cours de Dynamique des Système – notion sur la commande monovariabile. 1982.
- White, R. E., J. S. Dyson, Z. Gerstl, and B. Yaron,** Leaching of herbicides through undisturbed cores of a structured clay soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50, 277–283, 1986.

ANNEXE 1 : FIGURES

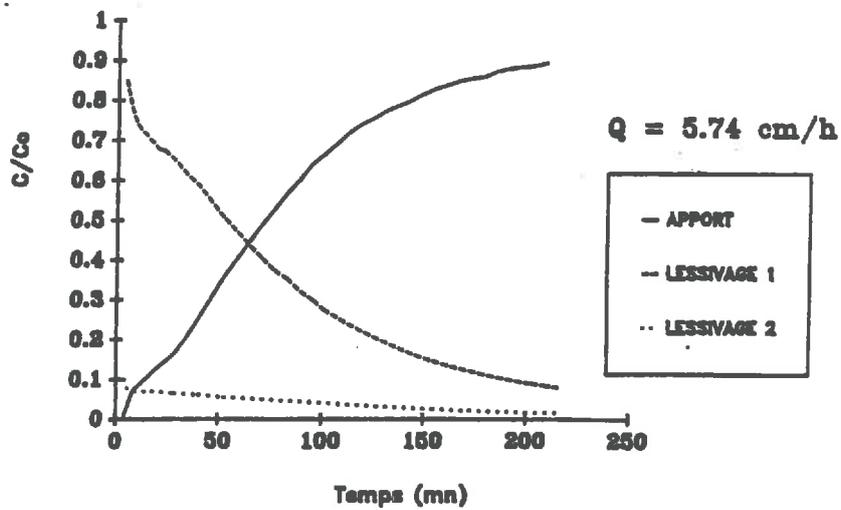
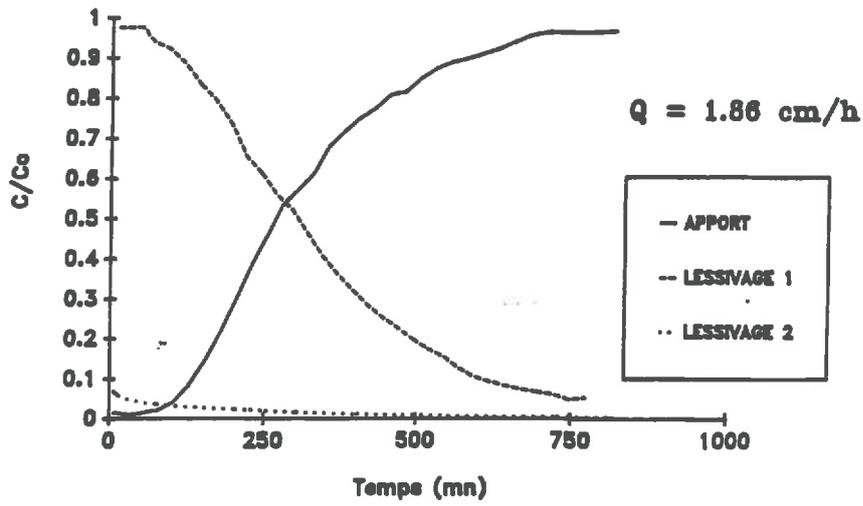
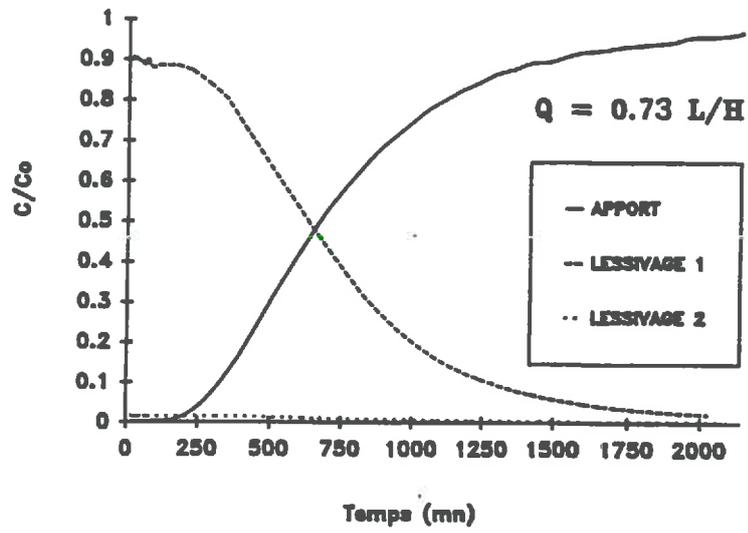


Figure 12. NIVEAU 1. Courbes d'élution obtenues sur un cycle apport-lessivages pour les flux : 0.73 cm/h, 1.86 cm/h et 5.74 cm/h.

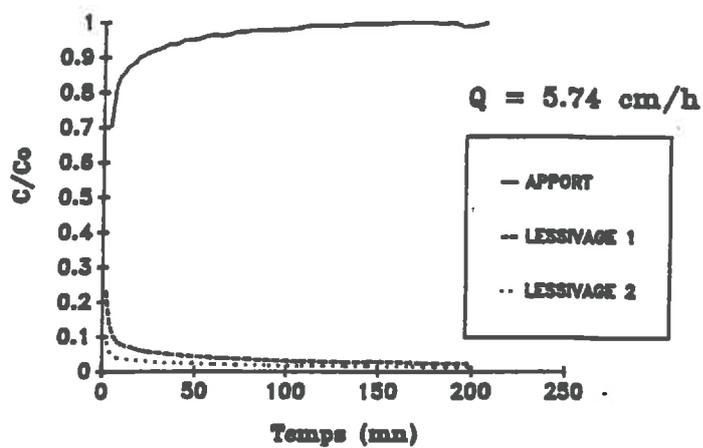
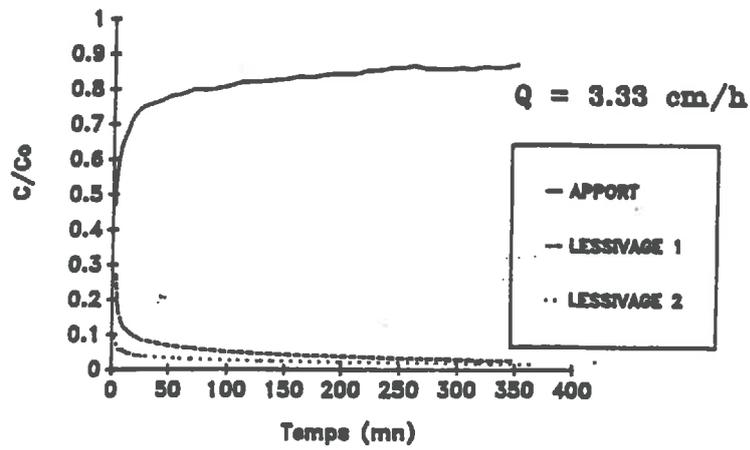
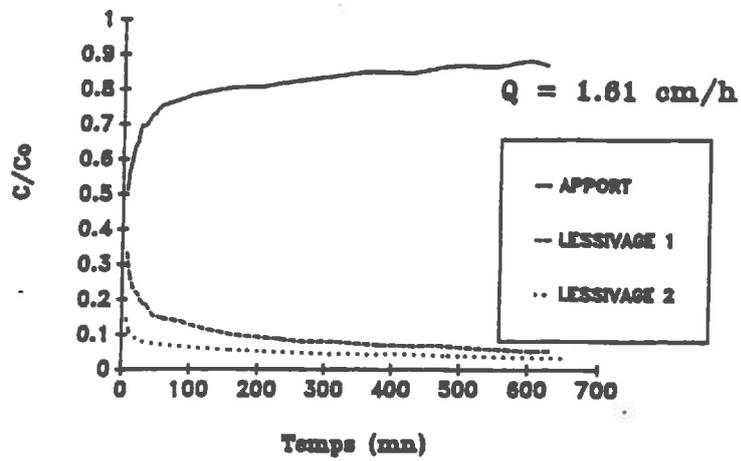


Figure 13. NIVEAU 2. Courbes d'élution obtenues sur un cycle apport-lessivages pour les flux : 1.61 cm/h, 3.33 cm/h et 5.74 cm/h.

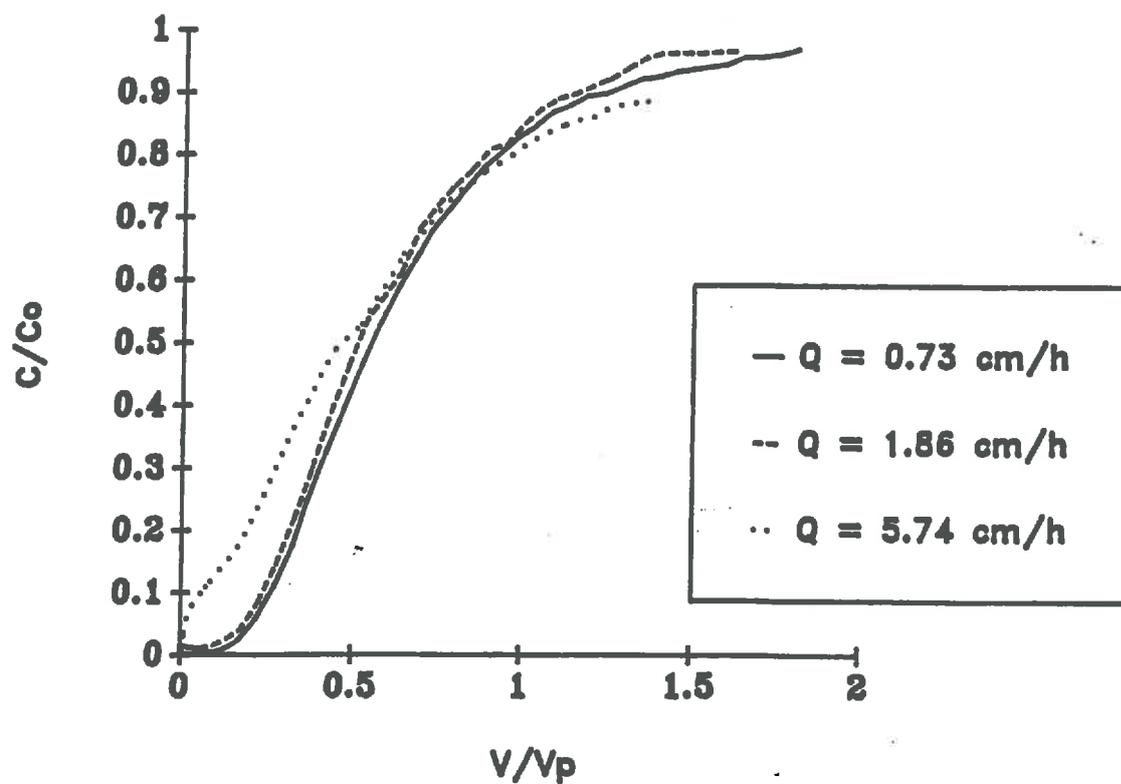


Figure 14. NIVEAU 1. Courbes d'élution représentées en fonction du nombre de volumes de pore apportés.

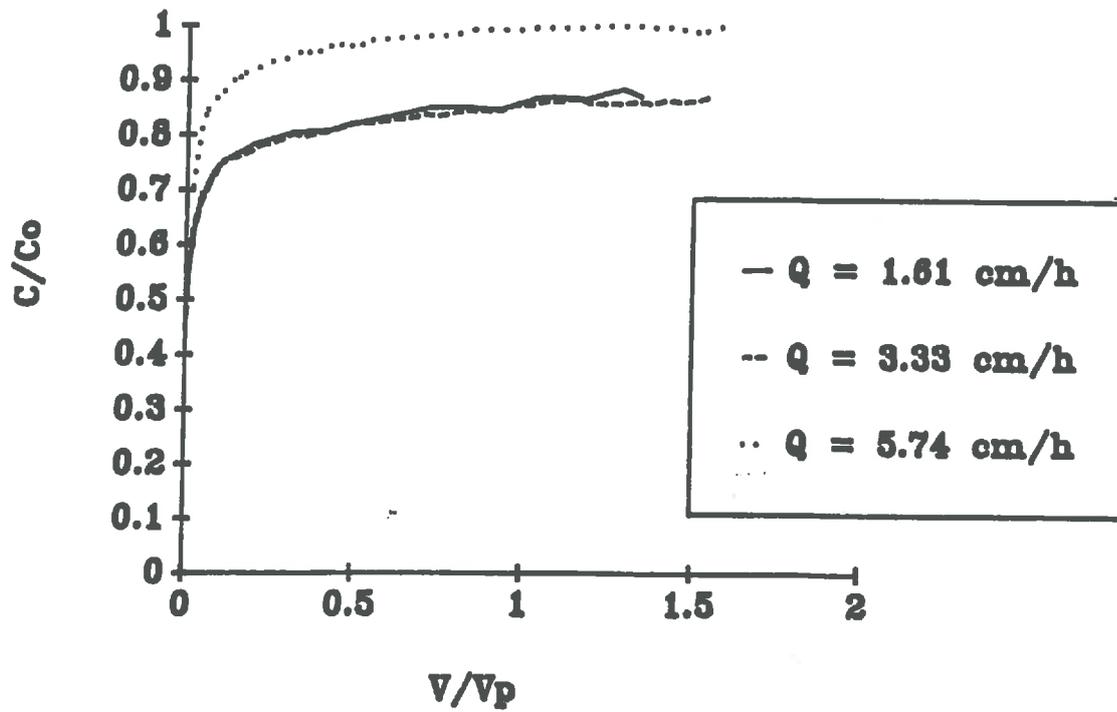


Figure 15. NIVEAU 2. Courbes d'élution représentées en fonction du nombre de volumes de pore apportés.

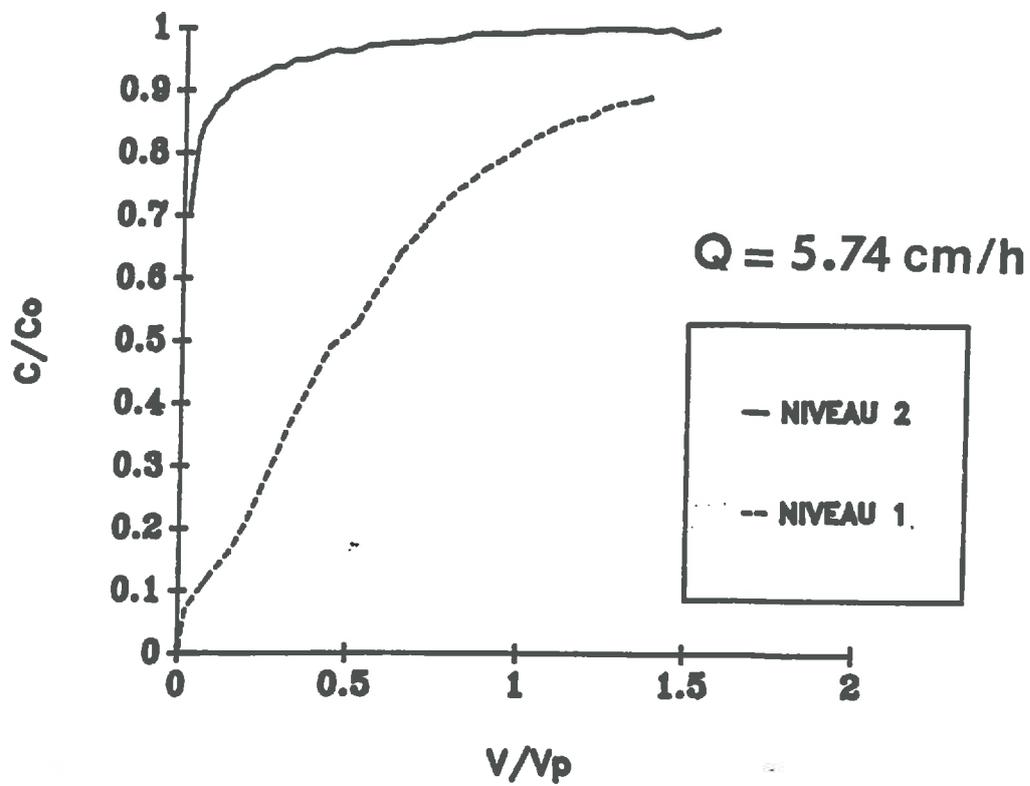


Figure 16. Comparaison des courbes d'élution obtenues pour le flux 5.74 cm/h sur les deux niveaux.

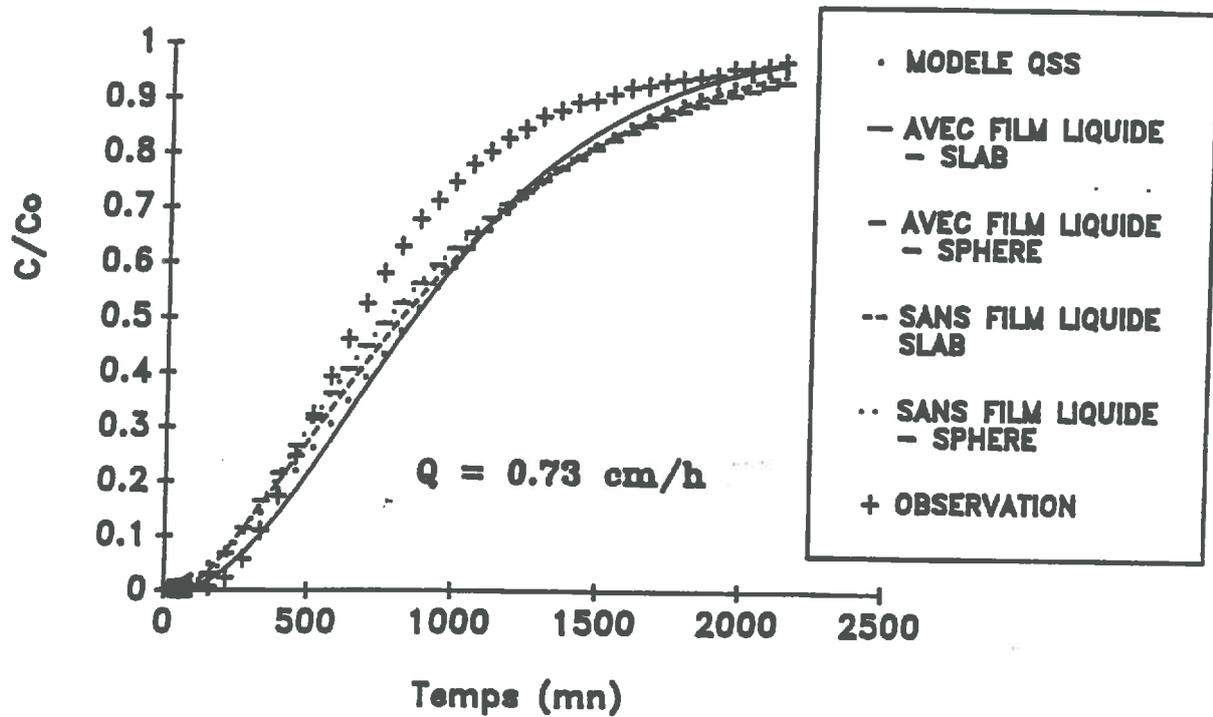


Figure 17. NIVEAU 1. Flux : 0.73 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle BGF.

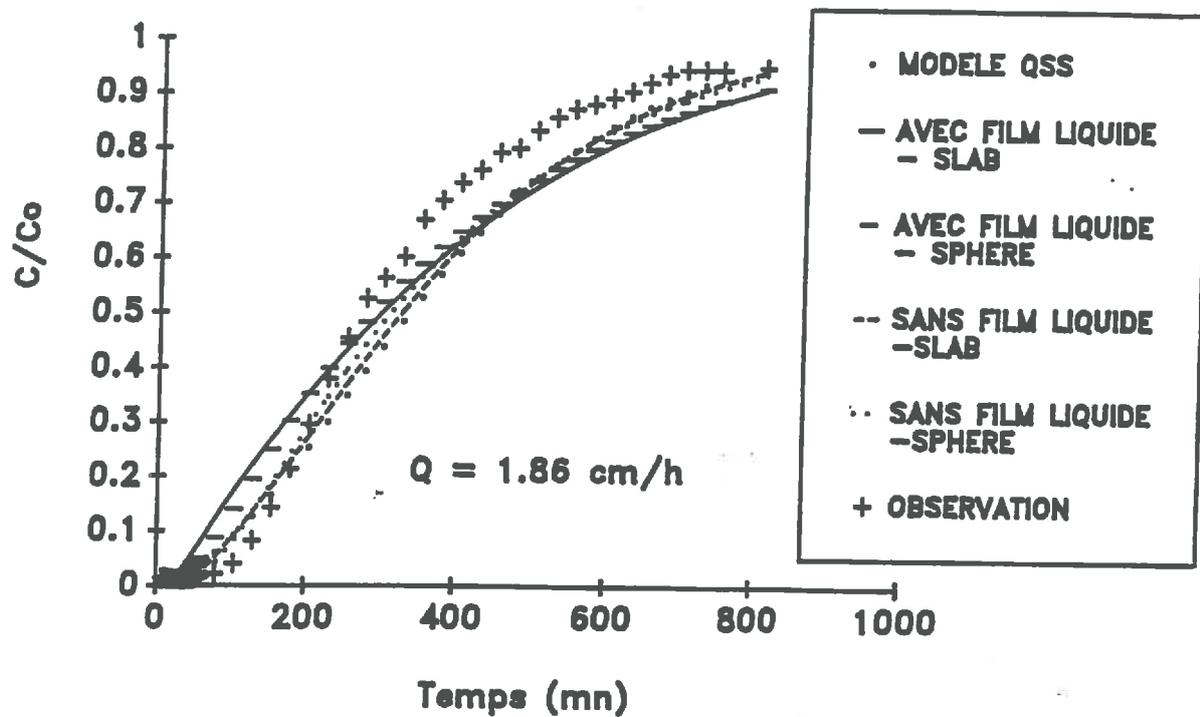


Figure 18. NIVEAU 1. Flux : 1.86 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle BGF.

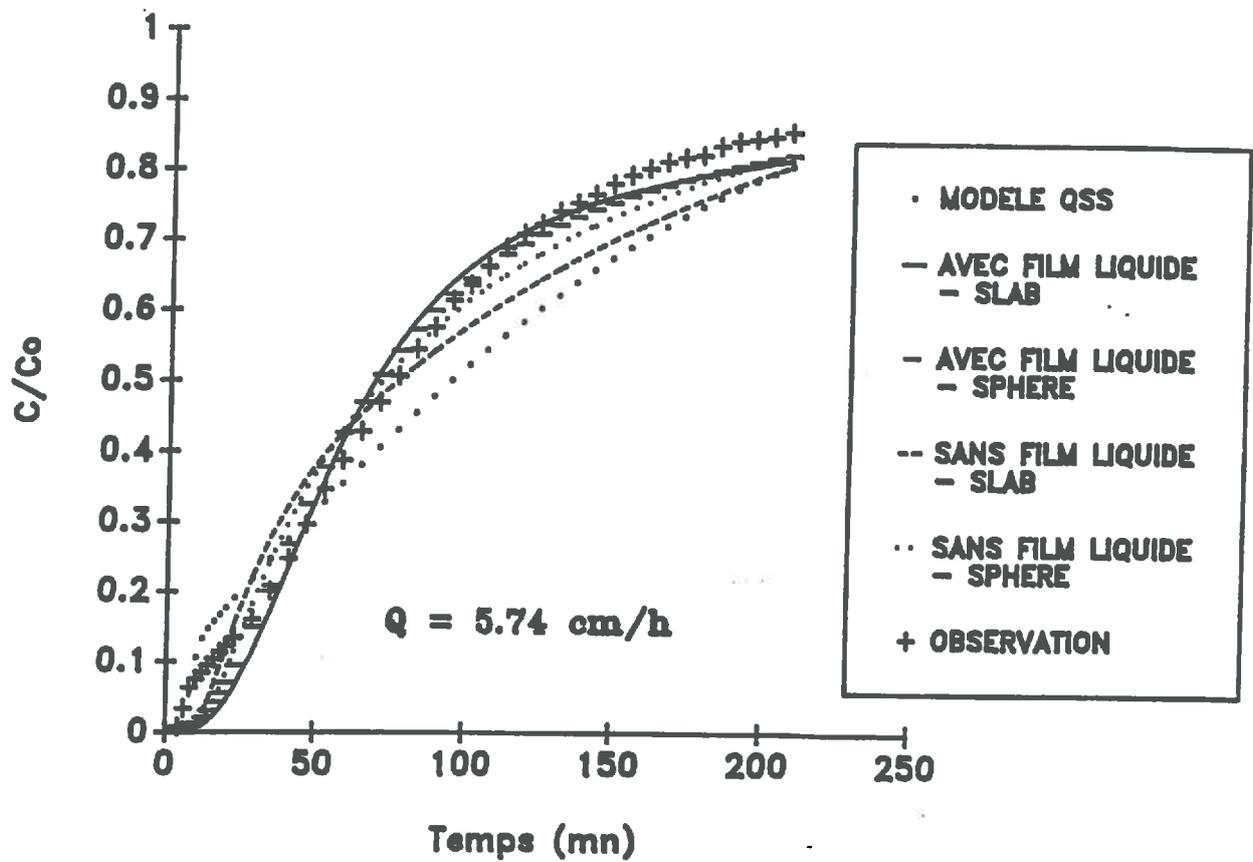


Figure 19. NIVEAU 1. Flux : 5.74 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle BGF.

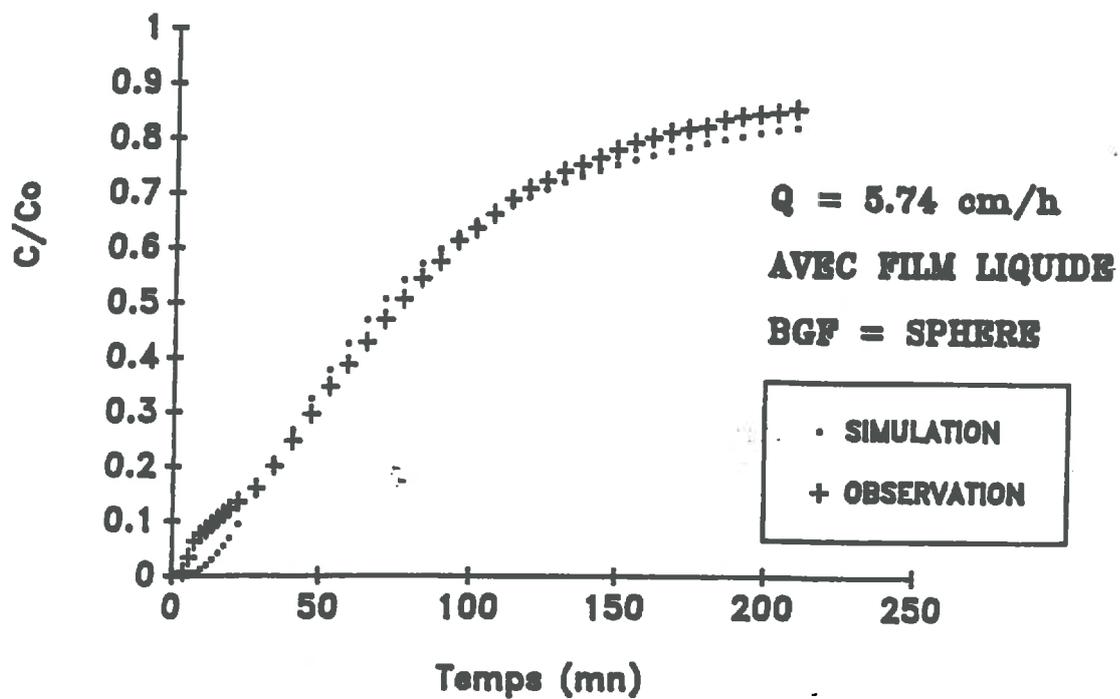


Figure 20. NIVEAU 1. Flux : 5.74 cm/h. Courbe d'élution observée et courbe ajustée avec l'options : "Sphère et Film Liquide" du modèle BGF.

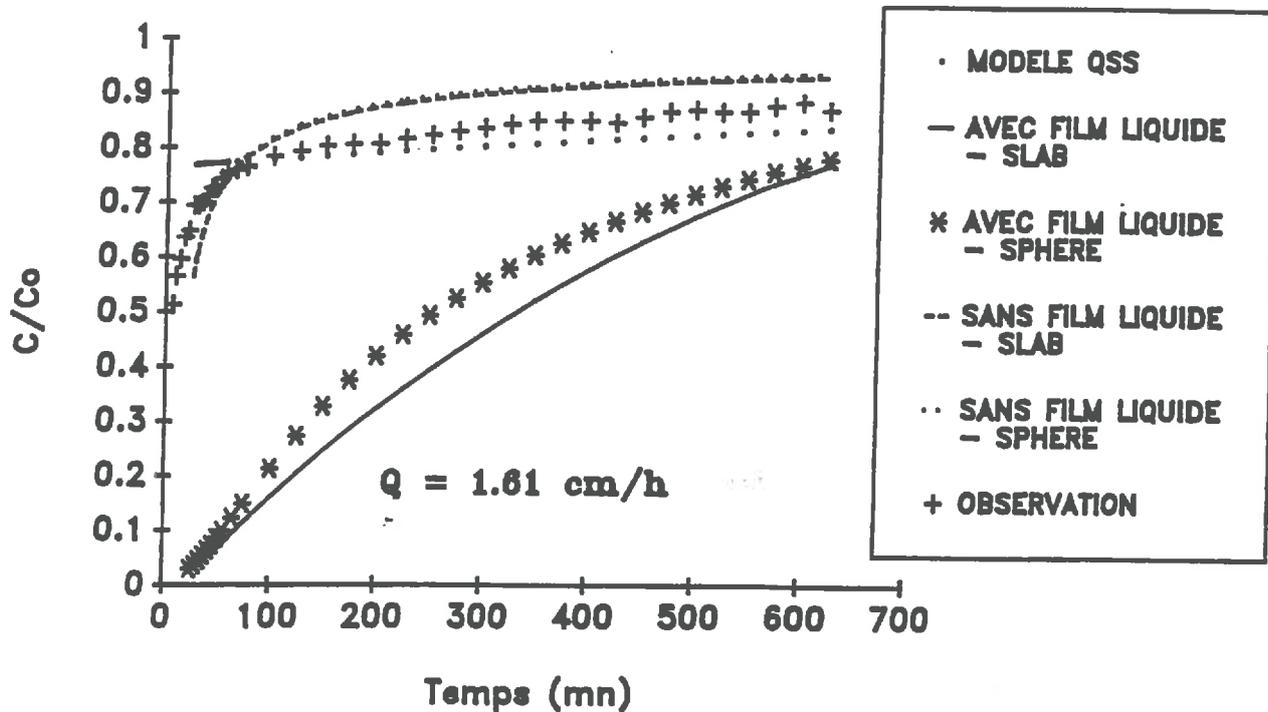


Figure 21. NIVEAU 2. Flux : 1.61 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle BGF.

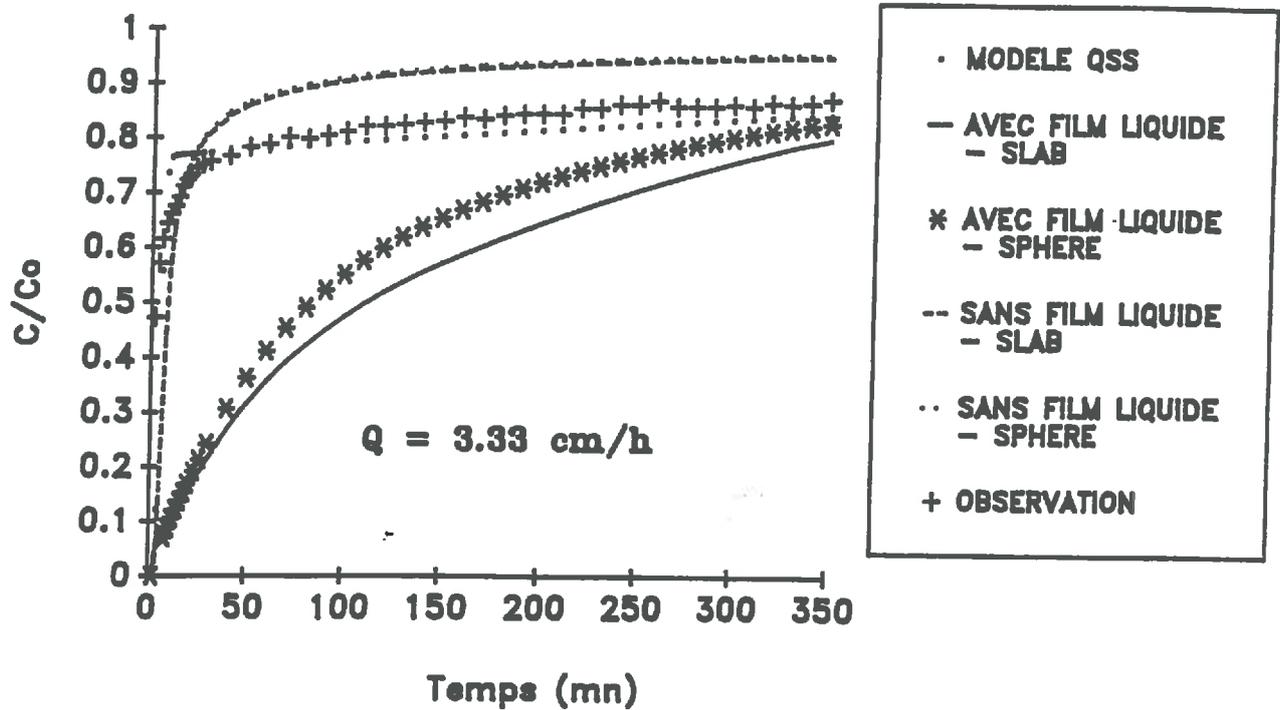


Figure 22. NIVEAU 2. Flux : 3.33 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle BGF.

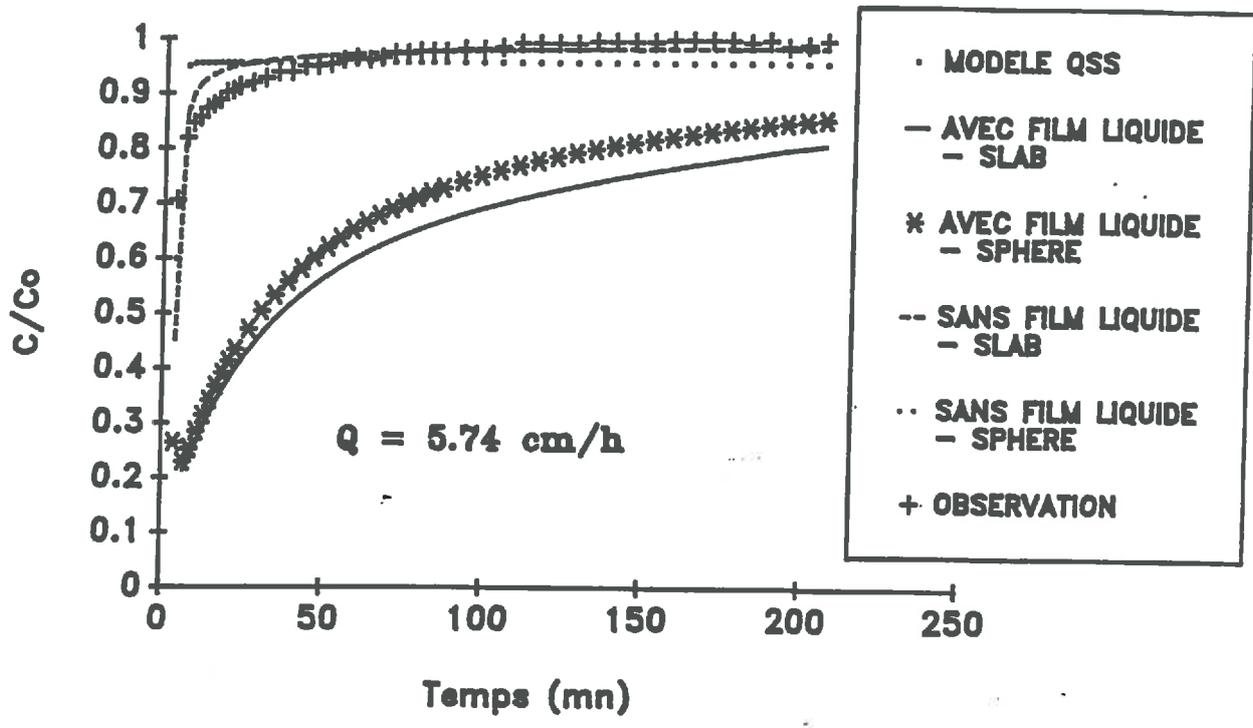


Figure 23. NIVEAU 2. Flux : 5.74 cm/h. Courbe d'élution observée et courbes ajustées avec les différentes options du modèle BGF.

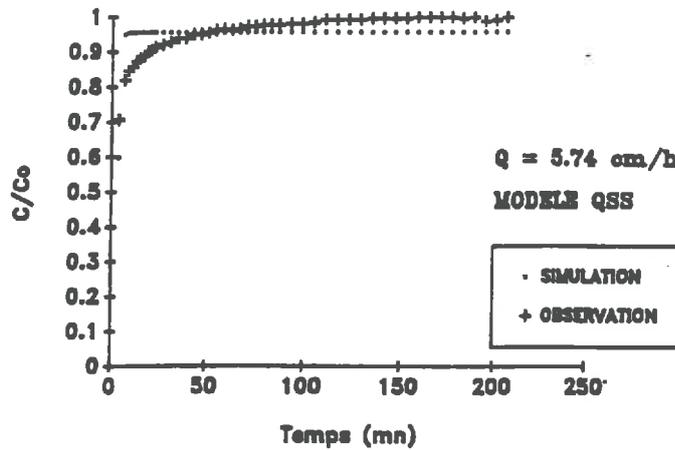
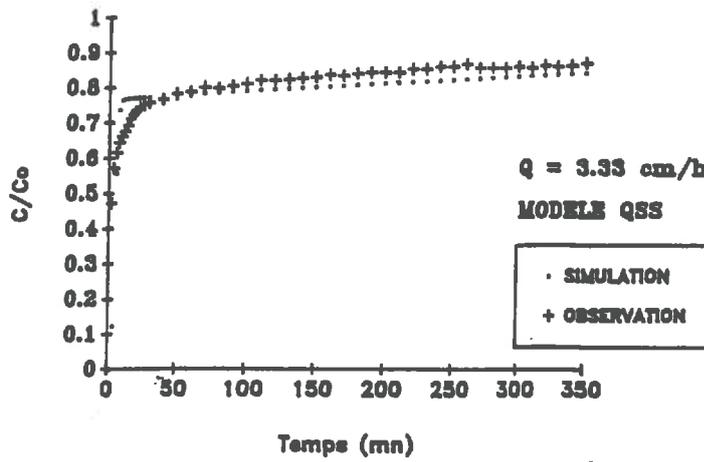
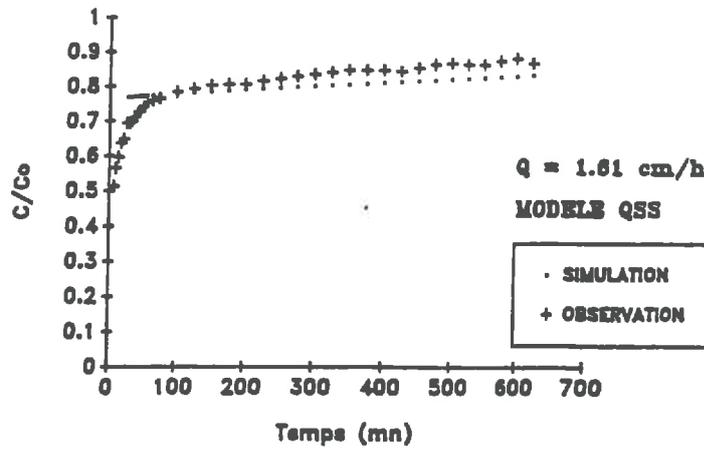


Figure 24. NIVEAU 2. Courbes d'élution observées et courbes simulées avec l'option QSS du modèle BGF pour les débits : 1.61 cm/h, 3.33 cm/h et 5.74 cm/h.

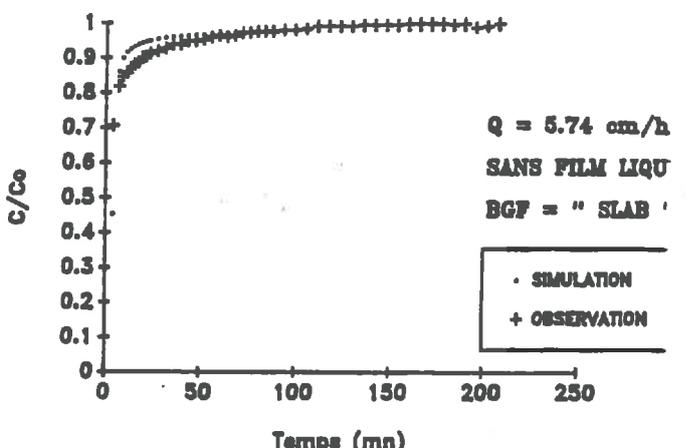
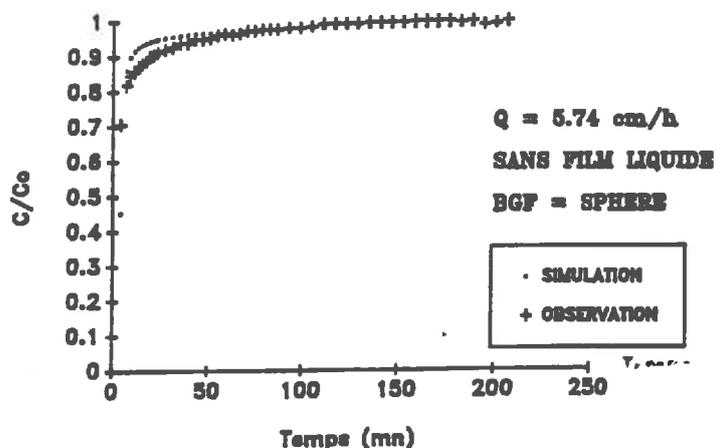
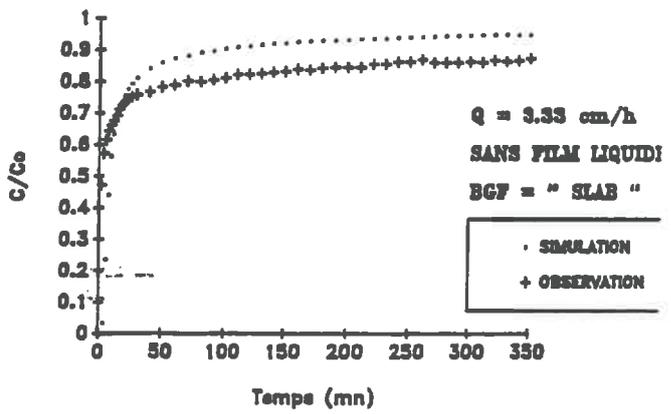
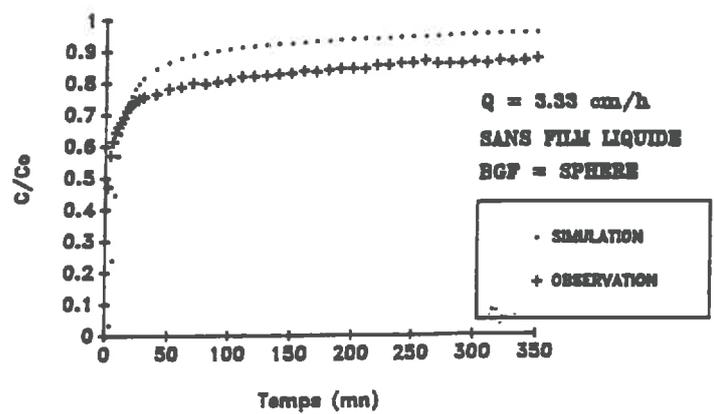
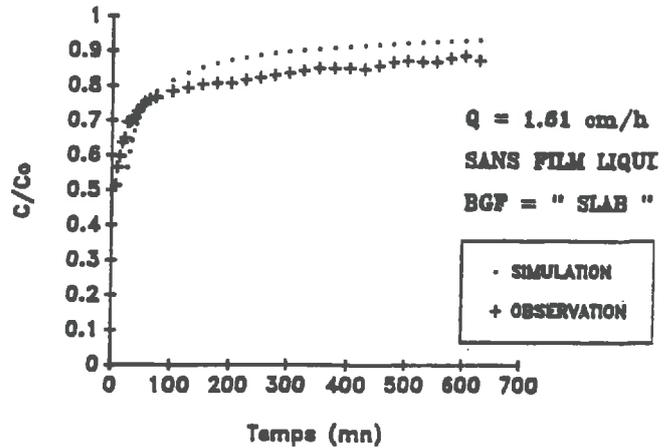
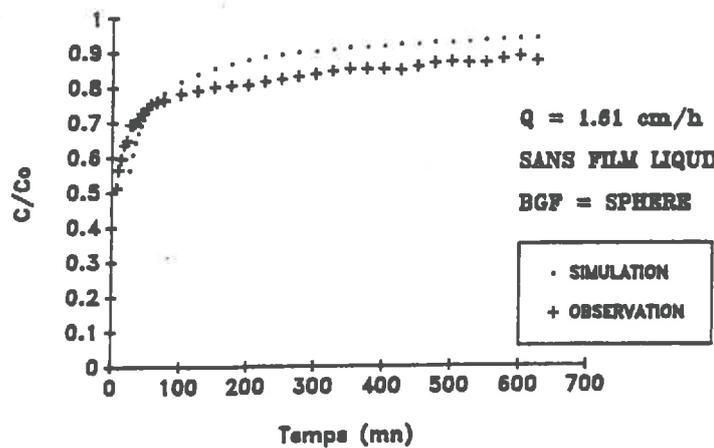


Figure 25. NIVEAU 2. Courbes d'élution observées et courbes simulées avec les options "Sphère" et "Slab" du modèle BGF sans film liquide pour les débits : 1.61 cm/h, 3.33 cm/h et 5.74 cm/h.

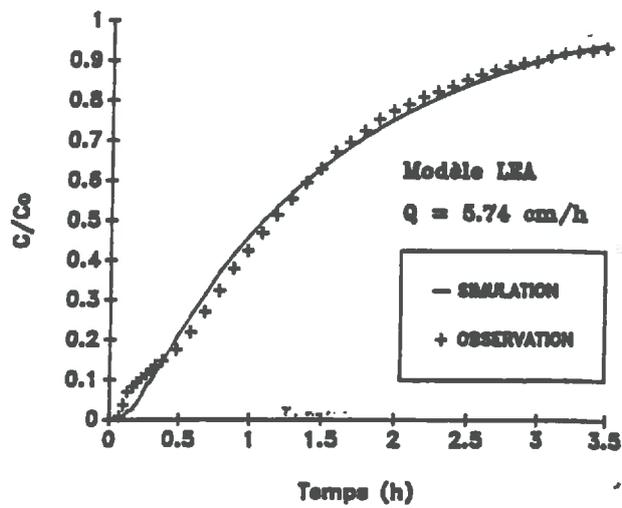
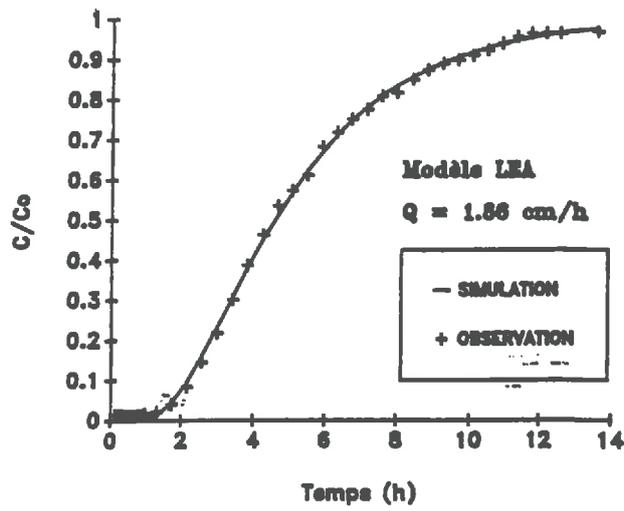
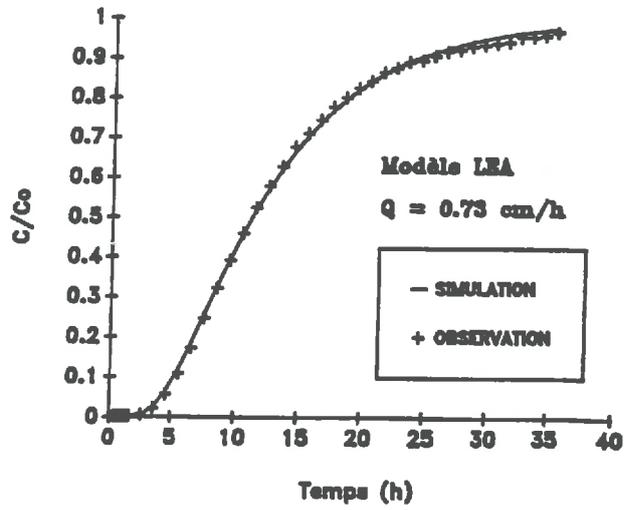


Figure 26. NIVEAU 1. Courbes d'élution observées et courbes simulées à l'aide du modèle LEA pour les débits : 0.73 cm/h, 1.86 cm/h et 5.74 cm/h.

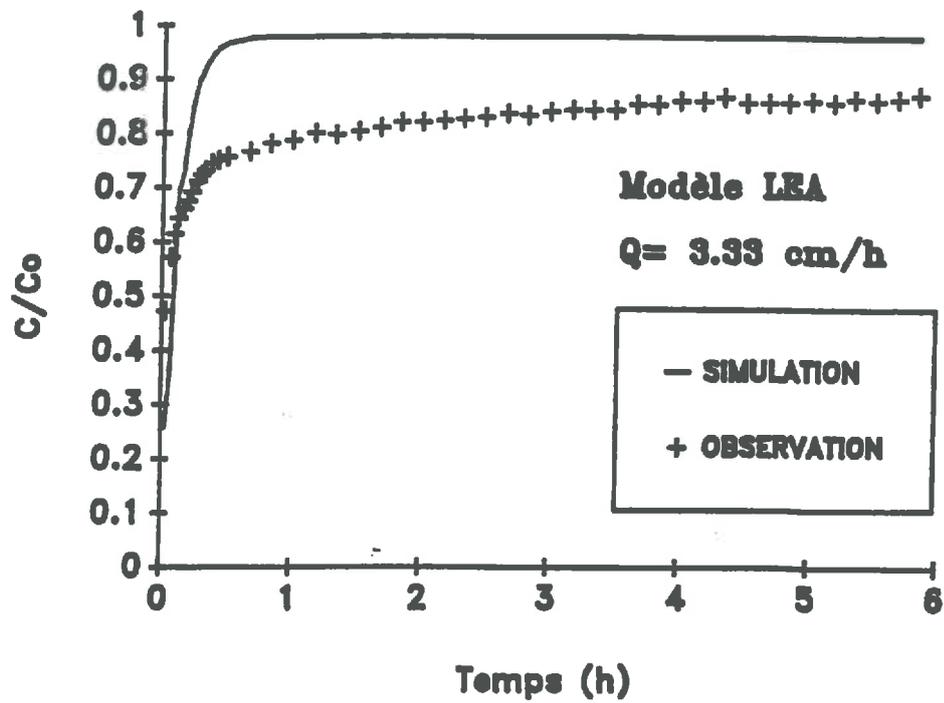


Figure 27. NIVEAU 2. Flux : 3.33 cm/h. Courbe d'élution observée et courbe ajustée à l'aide du modèle LEA.

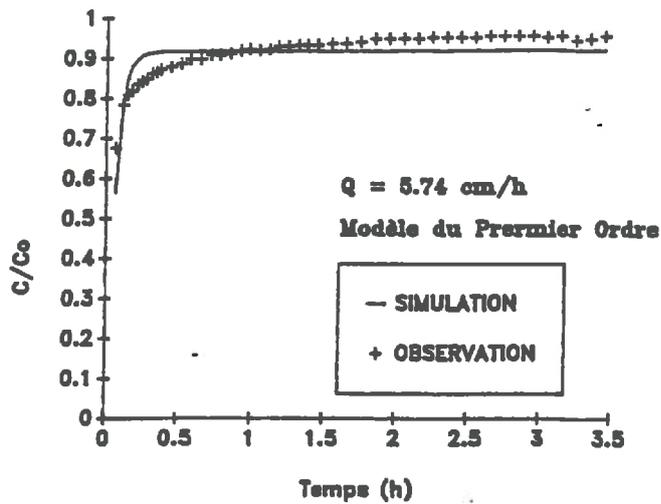
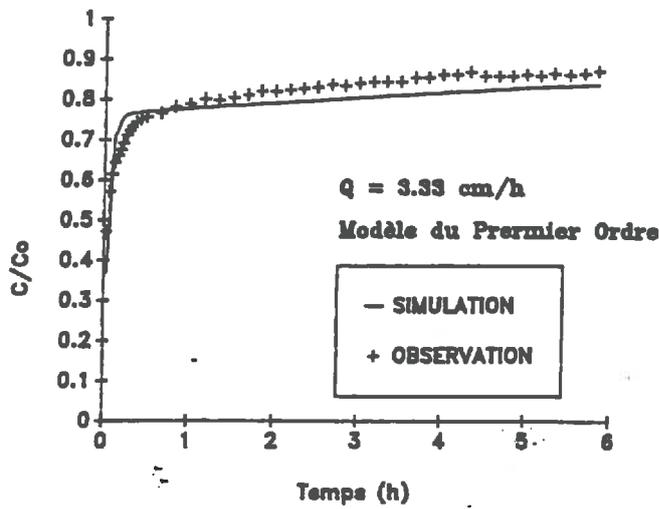
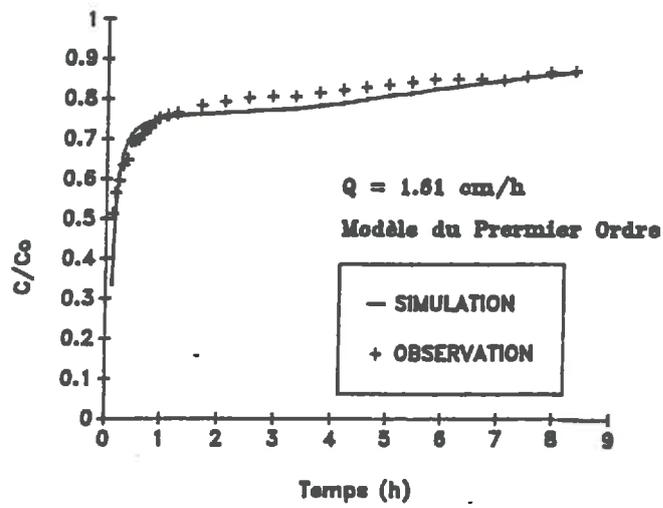


Fig. 28. NIVEAU 2. Courbes d'élution observées et courbes simulées à l'aide du modèle du premier ordre (van GENUCHTEN) pour les débits : 1.61 cm/h, 3.33 cm/h et 5.74 cm/h.

ANNEXE 2 : TABLEAUX

	NIVEAU 1	NIVEAU 2
Argile	31.6	27.1
Limon fin	46.6	45
Limon grossier	18.7	24.6
Sable fin	2.4	2.6
Sable grossier	.7	.7
n_t	.476	.418
n_s	.158	.072
n_T	.318	.346
ρ	1.39	1.55

Tableau 1. Granulométrie et principales caractéristiques du sol utilisé durant les expérimentations.

ρ : densité sèche apparente

n_t : porosité totale

n_s : porosité structurale

n_T : porosité texturale

Profondeur (<i>cm</i>)	Masse d'Iode (<i>mg</i>)
0 – 3	57.33
3 – 6	54.22
6 – 9	55.21
9 – 12	57.33
12 – 15	52.38
15 – 18	58.49
18 – 21	58.76
21 – 24	53.98
24 – 27	56.98
27 – 30	54.55

Tableau 2. NIVEAU 1. Masse d'Iode retenue par couche de sol.

Profondeur (<i>cm</i>)	Masse d'Iode (<i>mg</i>)
0 – 3	25.47
3 – 6	13.96
6 – 9	12.37
9 – 12	11.95
12 – 15	11.68
15 – 18	12.88
18 – 21	18.23
21 – 24	13.25
24 – 27	11.95
27 – 30	18.65

Tableau 3. NIVEAU 2. Masse d'Iode retenue par couche de sol.

Q (<i>cm/h</i>)	APPORT		APRES LESSIVAGE 1		APRES LESSIVAGE 2	
	masse apportée (<i>mg</i>)	masse récupérée (<i>mg</i>)	masse restante (<i>mg</i>)	masse récupérée (<i>mg</i>)	masse restante (<i>mg</i>)	masse récupérée (<i>mg</i>)
0.73	2899	1899 65.5%	1000 34.5%	901 31%	99 3.4%	21 0.7%
1.86	4592	2882 63%	1710 37%	1664 36%	46 1%	29 0.6%
5.74	2316	1410 61%	906 39%	695 30%	211 9%	87 3.8%
						124 5.4%

Tableau 4. NIVEAU 1. Termes du bilan de masse en mg NO_3^- et en pourcentage de la masse apportée, pour la phase d'apport et les deux premiers lessivages.

Q (cm/h)	APPORT		APRES LESSIVAGE 1		APRES LESSIVAGE 2	
	masse apportée (mg)	masse récupérée (mg)	masse restante (mg)	masse récupérée (mg)	masse restante (mg)	masse récupérée (mg)
1.61	1918	1541 80.3%	377 19.7%	162 8.5%	215 11.2%	93 4.8%
3.33	2224	1849 83.2%	375 16.8%	108 4.8%	267 12%	59 2.7%
5.74	2144	2024 95.9%	117 4.12%	84 3.9%	33	208 9.3%

Tableau 5. NIVEAU 2. Termes du bilan de masse en mg NO₃⁻ et en pourcentage de la masse apportée, pour la phase d'apport et les deux premiers lessivages.

	<i>NIVEAU 1</i>			<i>NIVEAU 2</i>		
Q (cm/h)	0.73	1.86	5.74	1.61	3.33	5.74
APPORT (cm³)	420	468	695	219	227	176
LESSIVAGE 1 (cm³)	449	490	706	205	234	167
LESSIVAGE 2 (cm³)	484	517	669	210	247	165

Tableau 6. NIVEAUX 1 et 2. Volumes drainés pour les phases d'apport et de lessivage aux différents débits.

Q (cm/h)	0.73	1.86	5.74
BGF sphère sans film liquide	S = 2.008 [1.752,2.265]	S = 3.403 [3.023,3.783]	S = 3.453 [3.235,3.67]
BGF slab sans film liquide	S = 1.625 [1.399,1.85]	S = 2.716 [2.374,3.058]	S = 2.797 [2.583,3.01]
BGF sphère avec film liquide	S = 2.008 [1.623,2.393] e = 1.7 10 ⁻⁵ [-0.016,0.016]	S = 2.894 [2.259,3.529] e = 1.3 10 ⁻⁵ [-0.13,0.13]	S = 2.151 [1.872,2.43] e = 4.12 10 ⁻² [0.027,0.055]
BGF slab avec film liquide	S = 2.002 [1.596,2.408] e = 1.2 10 ⁻⁶ [-0.015,0.015]	S = 2.155 [1.712,2.797] e = 2.3 10 ⁻⁶ [-0.017,0.017]	S = 1.455 [1.29,1.613] e = 8.97 10 ⁻² [0.069,0.11]
modèle QSS	$\alpha = 9.032$ [6.249,11.82]	$\alpha = 2.132$ [1.558,2.706]	$\alpha = 11.88$ [9.799,13.96]

Tableau 7. NIVEAU 1. Valeurs des paramètres ajustés et intervalles de confiance pour le modèle BGF. Surface d'échange par unité de volume (S), épaisseur des films liquides (e) et coefficient de transfert de masse (α).

Option sans film liquide : S (cm²/cm³)

Option avec film liquide : S (cm²/cm³) et e (cm)

Option modèle QSS : α (sans dimension)

Q (cm/h)	1.61	3.33	5.74
BGF sphère sans film liquide	S = 0.3057 [0.2682,0.3432]	S = 0.3295 [0.2305,0.4286]	S = 0.1342 [0.0951,0.1731]
BGF slab sans film liquide	S = 0.303 [0.2681,0.3345]	S = 0.3341 [0.2378,0.4304]	S = 0.1336 [0.0952,0.172]
BGF sphère avec film liquide	S = 1.982 [-1.967,5.931] e = 5 10 ⁻⁶ [-0.1494,0.1494]	S = 1.989 [0.4032,3.574] e = 5 10 ⁻⁹ [-0.044,0.044]	S = 1.848 [0.6822,3.014] e = 1 10 ⁻⁶ [-0.0299,0.0299]
BGF slab avec film liquide	S = 1.992 [-1.517,5.501] e = 7 10 ⁻⁶ [-0.1459,0.1459]	S = 1.988 [0.5271,3.45] e = 3 10 ⁻⁵ [-0.498,0.498]	S = 1.878 [0.8516,2.905] e = 2 10 ⁻⁶ [-0.0322,0.0322]
modèle QSS	$\alpha = 1.022$ [0.929,1.115]	$\alpha = 211.8$ [166.1,257.5]	$\alpha = 0.071$ [0.047,0.096]

Tableau 8. NIVEAU 2. Valeurs des paramètres ajustés et intervalles de confiance pour le modèle BGF. Surface d'échange par unité de volume (S), épaisseur des films liquides (e) et coefficient de transfert de masse (α)

Option sans film liquide : S (cm²/cm³)

Option avec film liquide : S (cm²/cm³) et e (cm)

Option modèle QSS : α (sans dimension)

Q (cm/h)	0.73	1.86	5.74
λ (cm)	7.861 [7.507,8.216]	6.826 [6.87,7.265]	49.21 [35.46,62.96]
v (cm/h)	2.282 [2.266,2.298]	5.716 [5.661,5.771]	19.23 [18.71,19.75]
* D_a (cm ² /h)	17.939	39.02	946.31
* P	3.816	4.394	0.609
* θ_f	0.32	0.325	0.298
a	1.0065	1.01178	1.00739
b	-0.23393	-2.127	-1.30109
r^2	0.99967	0.9995	0.99427

Les paramètres précédés de * sont déduits des paramètres ajustés.

Tableau 9. NIVEAU 1. Valeurs des paramètres ajustés, λ et v , et intervalles de confiance pour le modèle LEA. Pente de la droite de régression (a), ordonnée à l'origine (b) et coefficient de corrélation (r).

Q (cm/h)	0.73	1.86	5.74
θ_m/θ	0.6476 [0.6444,0.6507]	0.6769 [0.6637,0.6901]	0.6254 [0.6006,0.6503]
α (h ⁻¹)	0.0007 [-0.0061,-0.0078]	0.00052 [-0.0064,-0.0168]	0.00039 [-.8051,-.8058]
λ (cm)	6.562 [6.391,6.733]	6.515 [5.845,7.184]	38.78 [26.98,50.58]
* θ_m	0.308	0.322	0.298
* v (cm/h)	2.368	5.773	19.282
* D_a (cm ² /h)	15.54	37.61	747.75
a	1.00257	1.0107	1.0248
b	-0.31	-2.152	-3.083
r ²	0.99996	0.99952	0.99505

Les paramètres précédés de * sont déduits des paramètres ajustés.

Tableau 10. NIVEAU 1. Valeurs des paramètres ajustés, θ_m/θ , α et λ , et intervalles de confiance pour le modèle du premier ordre. Pente de la droite de régression (a), ordonnée à l'origine (b) et coefficient de corrélation (r).

ANNEXE 3 : DOSAGE DU NITRATE A L'ELECTRODE SPECIFIQUE

1. PRINCIPE DE LA METHODE

Cette méthode revient à mesurer une différence de potentiel (d.d.p.) entre une électrode de référence et une électrode indicatrice de l'ion mesuré, les deux plongeant dans la solution à analyser.

L'électrode de référence est une électrode à double jonction, contenant une solution saturée en chlorure de potassium (KCl) dans la chambre externe.

L'électrode indicatrice est, dans notre cas, une électrode à membrane échangeuse d'ions, spécifique à l'ion nitrate.

2. DOMAINE D'ETUDE ET MESURES

Pour l'ion nitrate, le domaine d'étude se situe entre 10^{-2} et 10^{-5} mol/l. Cependant, la relation liant la différence de potentiel à la concentration n'est linéaire que de 10^{-2} à $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Au delà, nous obtenons une courbe.

Lors de chaque dosage, nous procédons à un étalonnage. Pour ce faire, nous préparons des échantillons de concentration connue. A l'aide d'une simple régression linéaire, nous pouvons alors passer du potentiel à la concentration en nitrate pour les différents prélèvements.

3. AVANTAGES ET INCONVENIENTS

Les avantages de cette méthode de mesure sont :

- La rapidité de la mesure : le temps de réponse de l'électrode varie de 30 secondes pour des concentrations supérieures à 10^{-4} mol/l à 1 minute pour celles allant de 10^{-4} à 10^{-5} mol/l.
- Son large domaine d'étude
- Sa bonne précision : le volume minimal de solution où la mesure reste correcte est d'environ de 5 cm^3 .

En ce qui concerne les inconvénients, la mesure à l'électrode spécifique peut être influencée par la température, la force ionique et la présence de certains ions.

Par ailleurs, l'électrode présente une certaine dérive lorsqu'on passe d'une solution de forte concentration à une solution de concentration plus faible. Pour y remédier, on mesure les concentrations à l'électrode dans l'ordre croissant ou on plonge l'électrode environ 1 minute dans une solution standard à 10^{-5} mol/l.