

5.4.2.- RHODAMINE Wt

Le tableau suivant permet de la même façon de comparer les résultats expérimentaux et obtenus par composition

	c (M/l)	c _s (M/g)		$\frac{\Delta c_s}{[c_s]_{\text{exp}}}$	c _R (M/g)		$\frac{\Delta c_R}{[c_R]_{\text{exp}}}$
		exp.	comp.		exp.	comp.	
Sable de l'ISERE (Fig.62 63)	10 ⁻⁶	5,7.10 ⁻⁹	2,6.10 ⁻⁹	55%	3,5.10 ⁻⁹	2,2.10 ⁻⁹	37%
	10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁹	4,6.10 ⁻¹⁰	66%	3,6.10 ⁻¹⁰	2,6.10 ⁻¹⁰	28%
	10 ⁻⁸	3,3.10 ⁻¹⁰	8,3.10 ⁻¹¹	75%	3,7.10 ⁻¹¹	3,1.10 ⁻¹¹	16%
Echantil- lon de BONNAUD (Fig.64 65)	10 ⁻⁶	3,8.10 ⁻⁹	1,9.10 ⁻⁹	51%	2,8.10 ⁻⁹	1,7.10 ⁻⁹	39%
	10 ⁻⁷	6,8.10 ⁻¹⁰	3,5.10 ⁻¹⁰	49%	2,9.10 ⁻¹⁰	2,3.10 ⁻¹⁰	21%
	10 ⁻⁸	1,2.10 ⁻¹⁰	6,5.10 ⁻¹¹	46%	3,04.10 ⁻¹¹	3.10 ⁻¹¹	1%

exp. : expérimentalement comp. : par composition

Pour les isothermes de fixation réversible le résultat de composition est assez bon, l'écart $\frac{\Delta c_R}{[c_R]_{\text{exp}}}$ n'excédant pas 40 % dans notre domaine de mesures.

Nous pouvons donc penser que les isothermes de désorption (à partir desquelles nous évaluons c_R) des matériaux composants sont exacts ou que leurs erreurs se compensent l'une l'autre.

Les écarts plus importants obtenus pour les isothermes de fixation globale pourraient signifier que nous n'avons pas tenu compte, dans notre reconstitution minéralogique du sable, d'un matériau qui fixe irréversiblement la Rhodamine Wt ou que nous avons mal estimé le pourcentage de chaque argile.

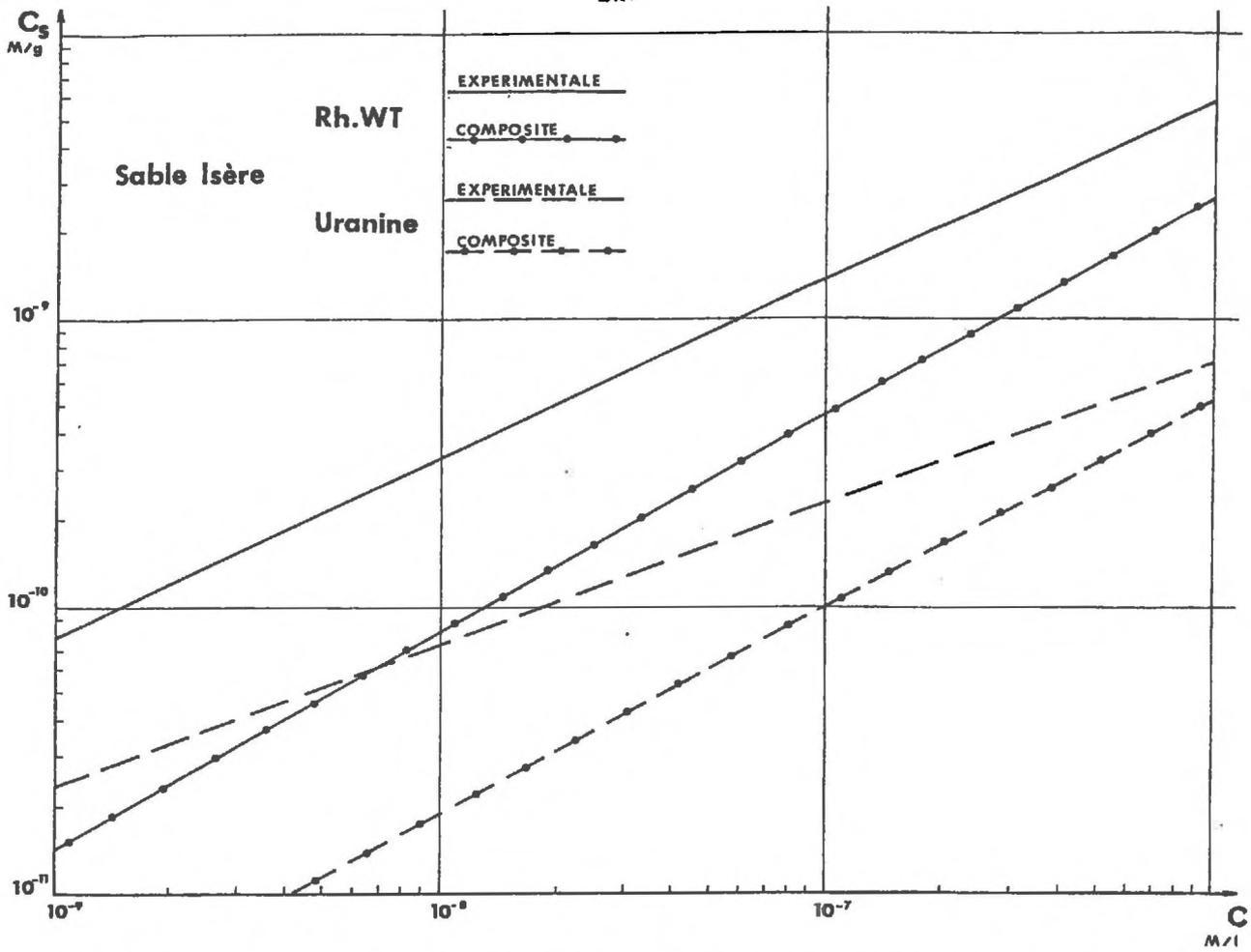


Figure 62 : Comparaison des isothermes de sorption composites et expérimentales de la Rhodamine Wt et de l'uranine sur le sable de l'Isère.

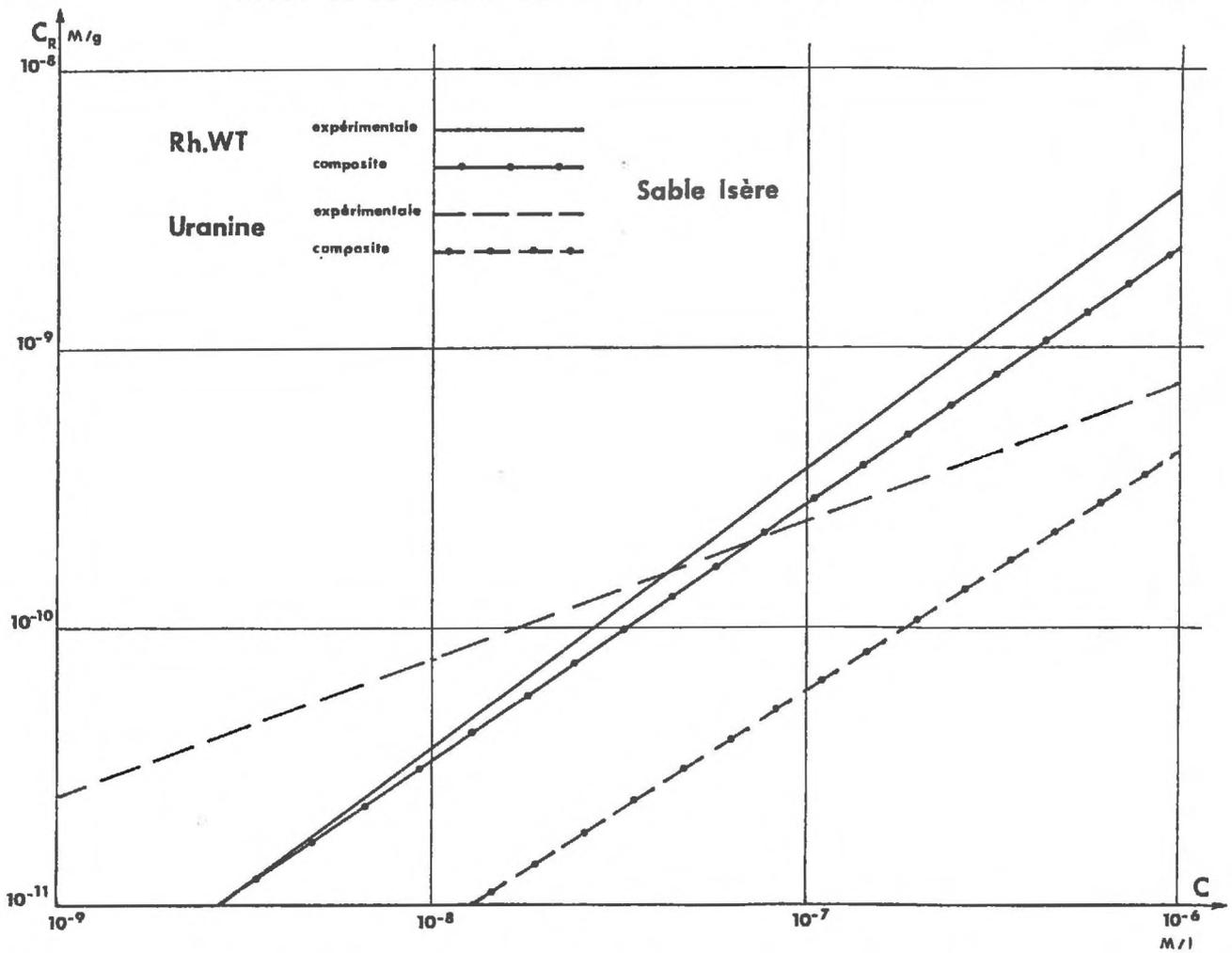


Figure 63 : Comparaison des isothermes de sorption réversible composites et expérimentales de la Rhodamine Wt et de l'uranine sur le sable de l'Isère

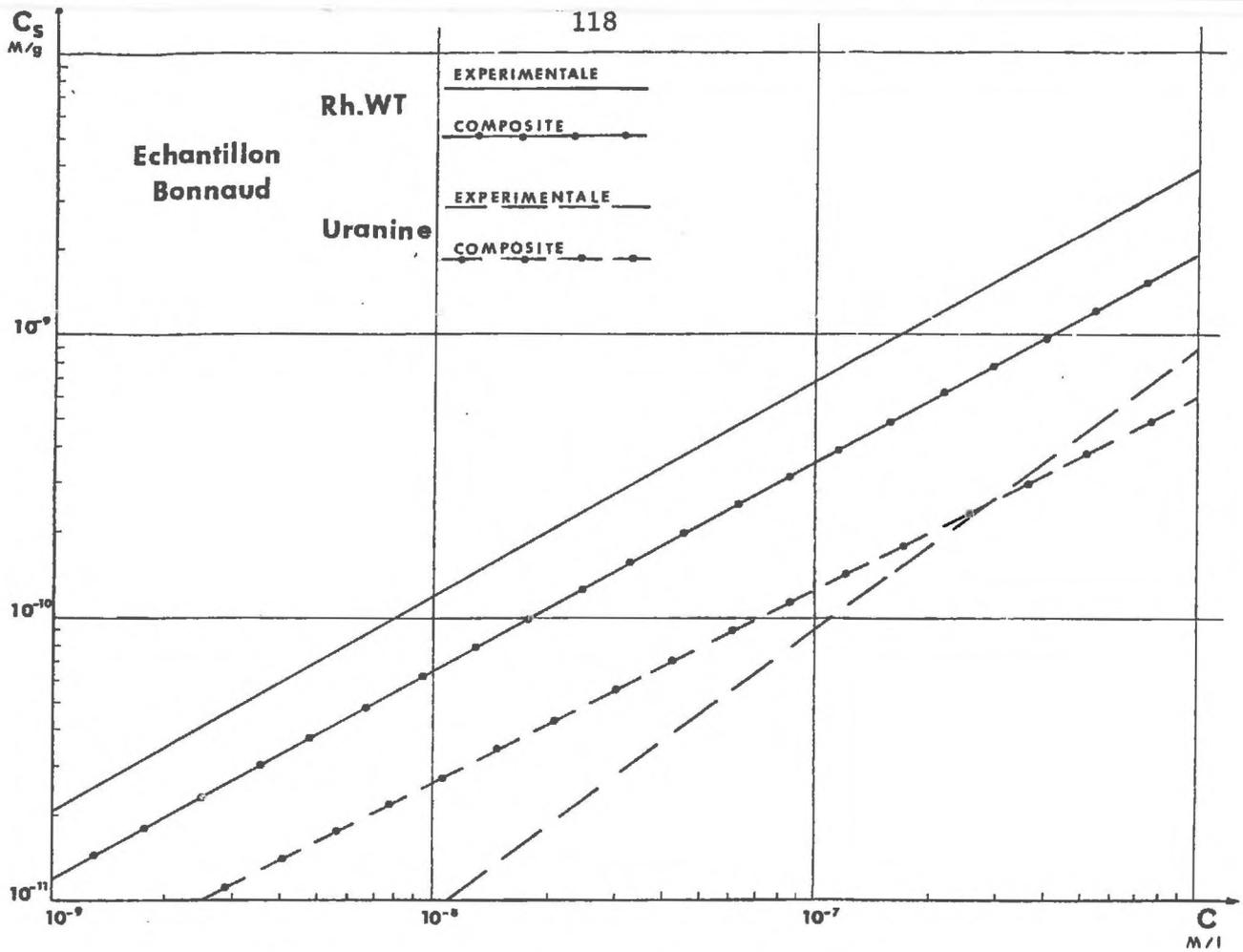


Figure 64 : Comparaison des isothermes de sorption composites et expérimentales de la Rhodamine Wt et de l'uranine sur l'échantillon de BONNAUD.

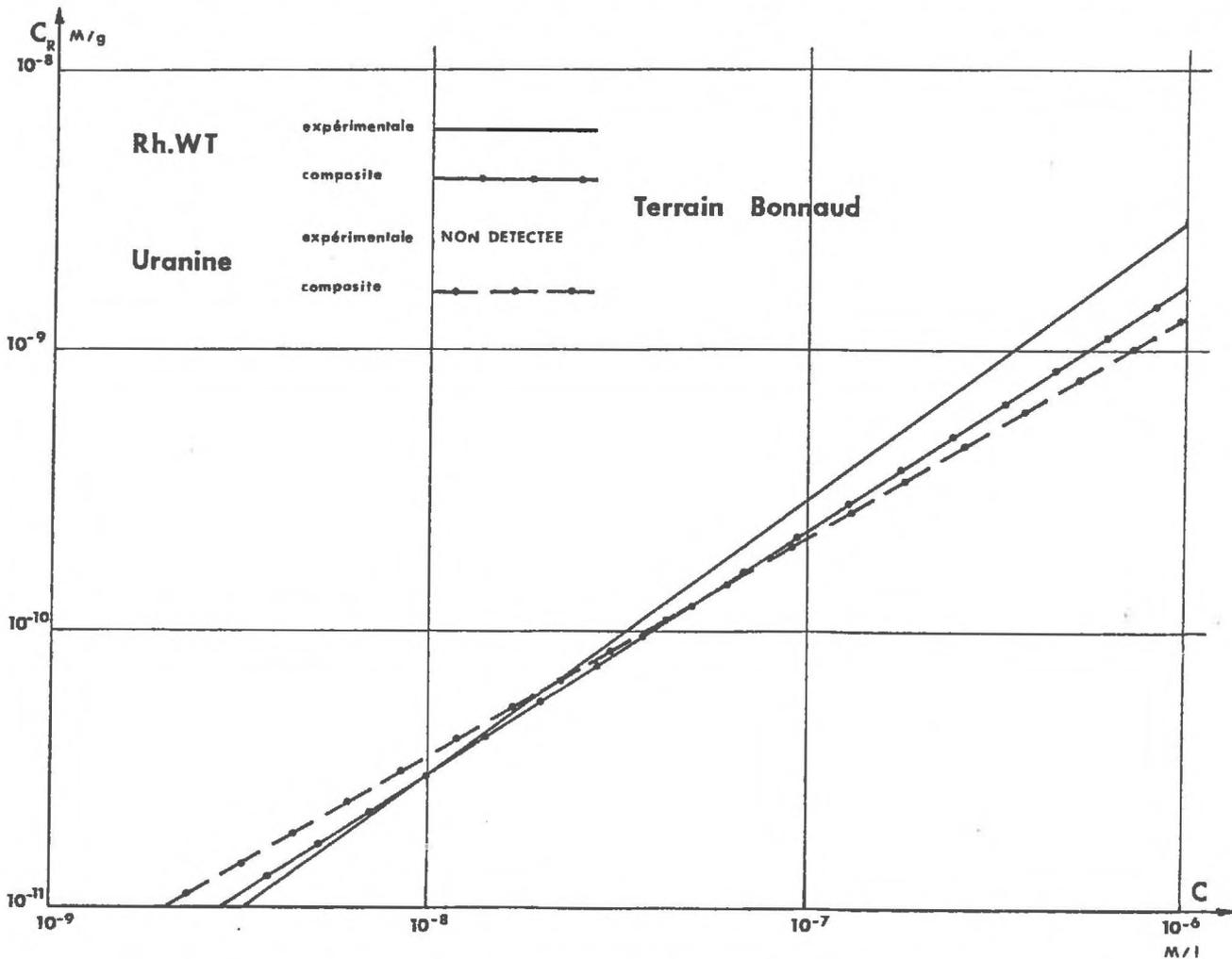


Figure 65 : Comparaison des isothermes de sorption réversible composites et expérimentales de la Rhodamine Wt et de l'uranine sur l'échantillon de BONNAUD.

5.4.3.- RHODAMINE B

La comparaison des résultats expérimentaux et obtenus par composition est faite dans le tableau suivant :

	c (M/l)	c _s (M/g)		$\frac{\Delta c_s}{[c_s]_{exp.}}$	c _R (M/g)		$\frac{\Delta c_R}{[c_R]_{exp.}}$
		exp.	comp.		exp.	comp.	
Sable de l'ISERE (Fig.66 67)	10 ⁻⁶	4,6.10 ⁻⁸	3,7.10 ⁻⁸	20%	8,5.10 ⁻⁹	1,6.10 ⁻⁸	88%
	10 ⁻⁷	3,9.10 ⁻⁹	6,5.10 ⁻⁹	67%	8,7.10 ⁻¹⁰	2,1.10 ⁻⁹	140%
	10 ⁻⁸	3,2.10 ⁻¹⁰	1,2.10 ⁻⁹	275%	8,9.10 ⁻¹¹	2,7.10 ⁻¹⁰	200%
Echantil- lon de BONNAUD (Fig.68 69)	10 ⁻⁶	1,8.10 ⁻⁸	5,6.10 ⁻⁸	211%	8,7.10 ⁻⁹	2,1.10 ⁻⁸	142%
	10 ⁻⁷	3,2.10 ⁻⁹	9,9.10 ⁻⁹	209%	9,5.10 ⁻¹⁰	2,7.10 ⁻⁹	183%
	10 ⁻⁸	5,5.10 ⁻¹⁰	1,7.10 ⁻⁹	209%	1,10 ⁻¹⁰	3,5.10 ⁻¹⁰	235%

exp. : expérimentalement comp.: par composition

Nous voyons qu'avec ce traceur les écarts sont beaucoup plus importants.

Notre hypothèse de base qui consiste à faire une correction d'après les granulométries grossières au lieu des microgranulométries (ou des surfaces vraies) est cette fois considérablement en défaut étant donné l'importance de la fixation de la Rhodamine B sur tous les matériaux.

5.4.4.- SULFORHODAMINE G

Les écarts entre les résultats de composition et expérimentaux sont donnés dans le tableau suivant

	c (M/l)	c _s (M/g)		$\frac{\Delta c_s}{[c]_{s\text{exp}}}$	c _R (M/g)		$\frac{\Delta c_R}{[c_R]_{\text{exp}}}$
		exp.	comp.		exp.	comp.	
Sable de l'ISERE (Fig.66 67)	10 ⁻⁶	8,5.10 ⁻⁹	7,9.10 ⁻⁹	7%	4,6.10 ⁻⁹	5,9.10 ⁻⁹	28%
	10 ⁻⁷	9,1.10 ⁻¹⁰	1,2.10 ⁻⁹	32%	4,7.10 ⁻¹⁰	5,8.10 ⁻¹⁰	23%
	10 ⁻⁸	9,7.10 ⁻¹¹	2,1.10 ⁻¹⁰	116%	4,8.10 ⁻¹¹	5,7.10 ⁻¹¹	19%
Echantil- lon de BONNAUD (Fig.68 69)	10 ⁻⁶	1,2.10 ⁻⁸	9,6.10 ⁻⁹	20%	4,6.10 ⁻⁹	9,1.10 ⁻¹⁰	80%
	10 ⁻⁷	1,6.10 ⁻⁹	1,2.10 ⁻⁹	25%	5,2.10 ⁻¹⁰	8,7.10 ⁻¹⁰	67%
	10 ⁻⁸	2,2.10 ⁻¹⁰	1,6.10 ⁻¹⁰	27%	5,8.10 ⁻¹¹	8,3.10 ⁻¹¹	43%

La composition des isothermes de fixation réversible avec l'échantillon de BONNAUD donne des écarts importants par rapport aux valeurs expérimentales. Il en est de même pour la fixation globale sur le sable de l'ISERE à faible concentration.

5.4.5.- CONCLUSION SUR LA COMPOSITION D'ISOTHERME

Les tableaux précédents montrent que les écarts entre les isothermes expérimentales et obtenues par composition sont souvent du même ordre de grandeur que l'on considère la fixation globale ou réversible.

On peut donc penser que les incertitudes sur les mesures de désorption (que nous n'avons pas pu évaluer 4.1.3.c.) sont à peu près identiques à celles de sorption ou que les erreurs commises se compensent lors de la composition. Cette dernière hypothèse expliquerait les écarts parfois considérables obtenus dans les cas où, au lieu de se compenser, les erreurs s'ajouteraient.

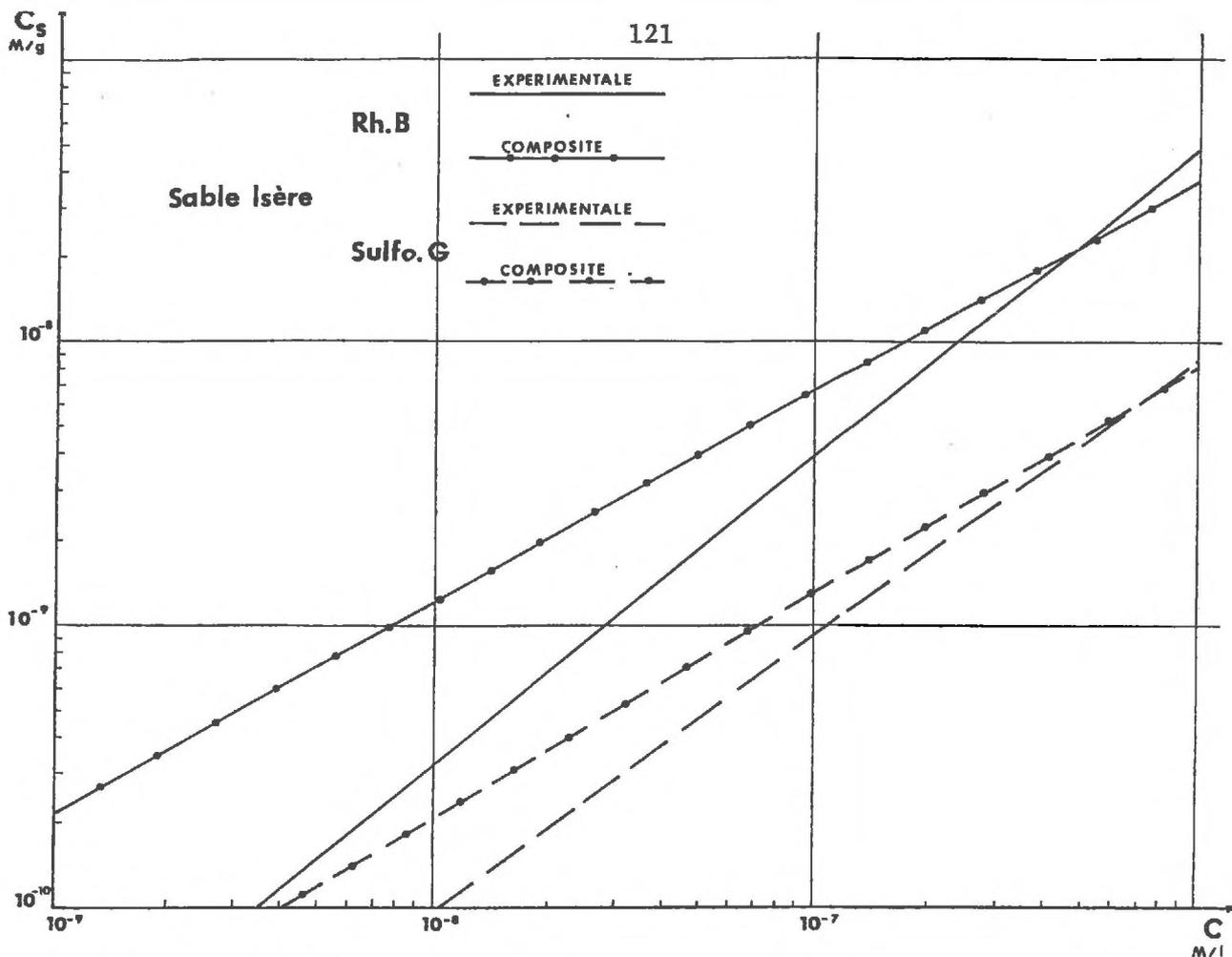


Figure 66 : Comparaison des isothermes de sorption composites et expérimentales de la Rhodamine B et de la Sulforhodamine G sur le sable de l'Isère.

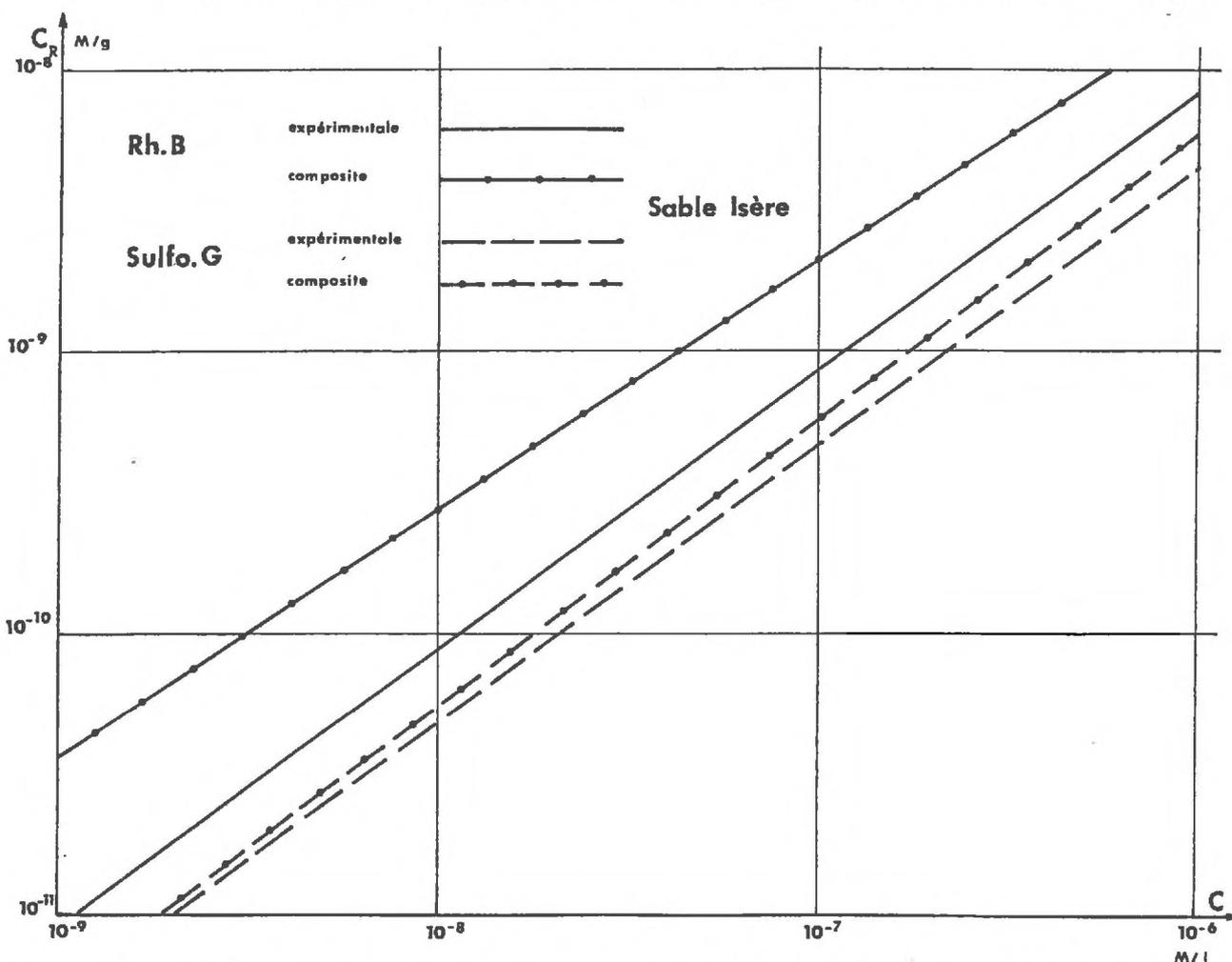


Figure 67 : Comparaison des isothermes de sorption réversible composites et expérimentales de la Rhodamine B et de la Sulforhodamine G sur le sable de l'Isère.

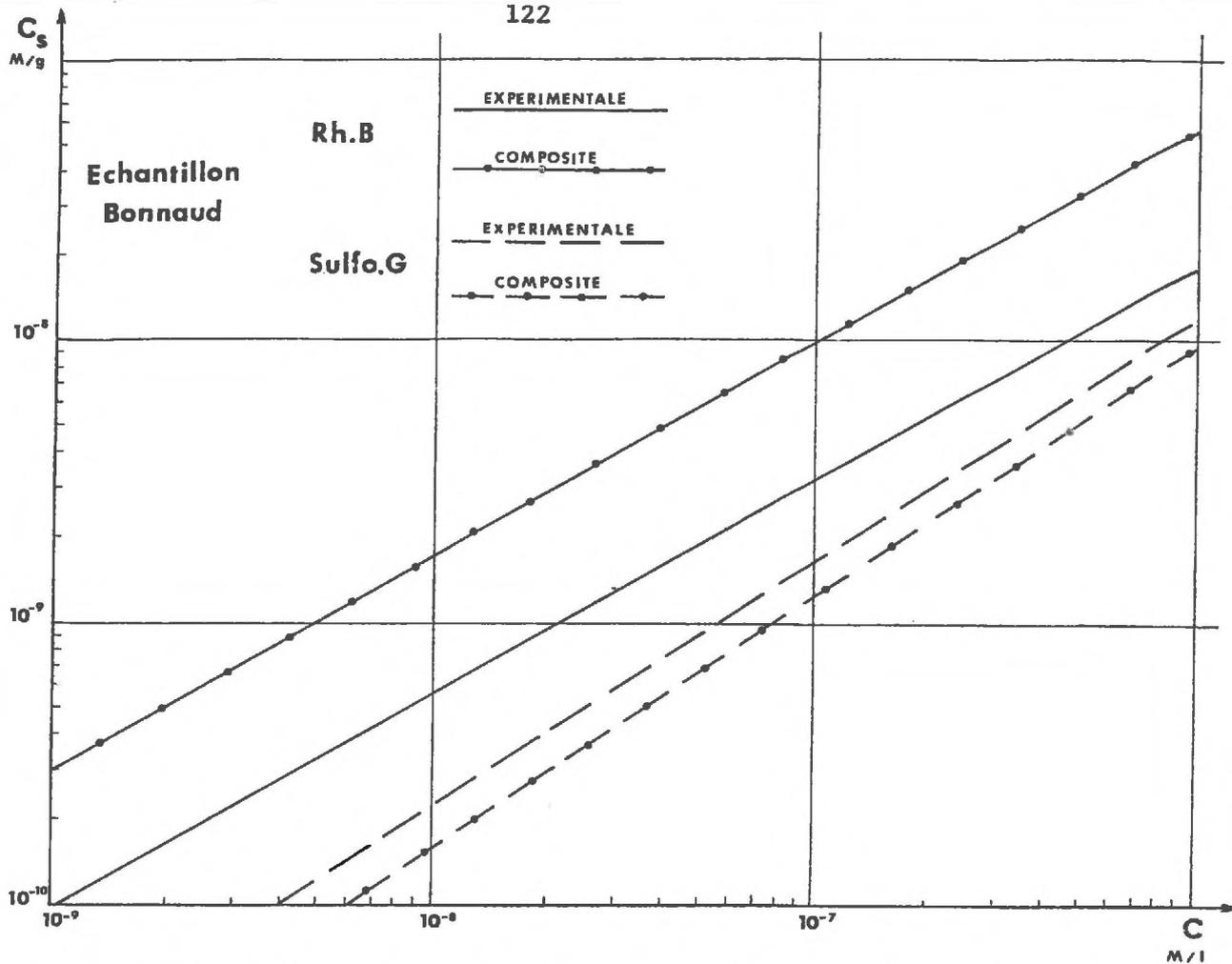


Figure 68 : Comparaison des isothermes de sorption composites et expérimentales de la Rhodamine B et de la Sulforhodamine G sur l'échantillon de BONNAUD.

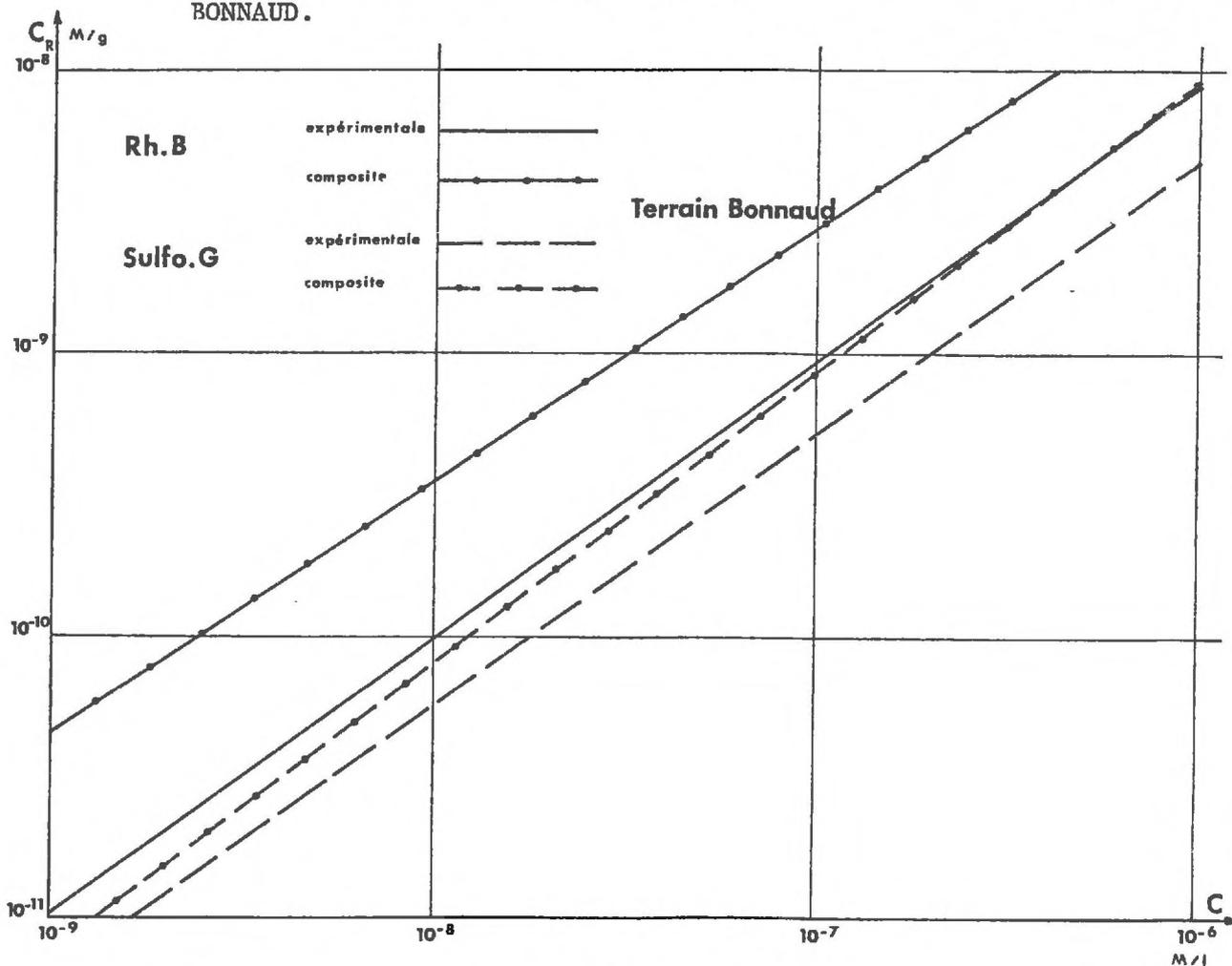


Figure 69 : Comparaison des isothermes de sorption réversible composites et expérimentales sur la Rhodamine B et la Sulforhodamine G sur l'échantillon de BONNAUD.

D'une façon générale les écarts sont relativement importants et peuvent être en partie imputés à la médiocrité de l'appareillage utilisé. Les plus gros écarts, par exemple, ont été obtenus avec la Rhodamine B dont les mesures de concentration furent réalisées avec un simple fluorimètre.

Notre hypothèse de pondération de la fixation des traceurs à partir des granulométries grossières à défaut des surfaces ou des microgranulométries est probablement à mettre également en cause.

En fait ces compositions ont été faites plutôt à titre indicatif. En effet, comme nous l'avons déjà dit en 5.3.-, la composition d'isothermes ne peut être faite en toute rigueur que lorsque l'on sait que le soluté se fixe réversiblement avec les matériaux composant un terrain. Seule l'uranine répondait à ce critère puisque sa fixation est réversible ou presque réversible sur les matériaux-types. Les résultats obtenus dans ce cas, donnent des écarts de l'ordre de 30 % aux fortes concentrations sur les quantités fixées. Ces écarts sont du même ordre de grandeur que l'erreur relative d'obtention, par voie expérimentale, des isothermes de fixation.

Nous pouvons donc penser qu'avec des données de meilleure qualité (isothermes, surfaces) cette méthode de composition pourrait donner des résultats plus positifs que ceux que nous avons obtenus.

5.5.- CONCLUSIONS DE L'ETUDE EN STATIQUE

Cette étude a montré que les colorants xanthéniques se fixaient plus ou moins fortement sur les matériaux types que nous avons sélectionnés. Pour ces matériaux l'ordre de fixation croissante des traceurs est toujours le même : uranine, Rhodamine Wt, Sulforhodamine G, Rhodamine B.

Par des expériences de désorption, nous avons mis en évidence la plus ou moins grande réversibilité de ces fixations. Il convient de noter que l'irréversibilité apparente de certaines fixations n'est peut être due qu'à nos conditions expérimentales (cf. 4.3.2.).

Quoiqu'il en soit nous avons dressé un tableau répertoriant la qualité des fixations des traceurs fluorescents employés selon la nature du solide en contact.

	Uranine	Rhodamine Wt	Sulforhodamine G	Rhodamine B
Quartz	(f)	(f)	(F)	T F
Calcaire	f	(f)	(F)	T F
Kaolinite	(f)	(F)	(F)	(T F)
Bentonite	f	f	F	(T F)

Fixation	{	f : faible	○ : irréversible
		F : forte	⊖ : partiellement réversible
		TF : très forte	rien : réversible

De ce tableau il ressort que l'uranine est en général peu fixée et de manière quasiment réversible et qu'elle peut donc être employée en hydrogéologie souterraine. Son emploi est même recommandable en milieu karstique à condition de faire attention aux conditions de pH et aux ions inhibiteurs de fluorescence [MOLINARI-ANDRE (1976)]

La Rhodamine Wt peut également être employée en hydrogéologie mais avec plus de méfiance (irréversibilité de la forte fixation sur la kaolinite).

Les deux autres substances, Sulforhodamine G et Rhodamine B, sont à rejeter pour les expériences de traçages en milieu poreux, quel qu'il soit.

Etant donné la diversité des phénomènes d'interaction qui peuvent avoir lieu (cf.Ch.2), l'équation de FREUNDLICH nous est apparue comme la mieux adaptée pour représenter les isothermes de fixation. Les équations obtenues ont montré que, même dans le domaine des faibles concentrations où nous avons travaillé, nous étions éloignés de la linéarité.

Pour les désorptions, nous avons supposé que la non réversibilité observée avec un facteur de dilution de 10, se prolongeait jusqu'à une dilution infinie. Une fixation isotherme pourrait être ainsi décomposée en une part due à une "séquestration" irréversible du soluté (équivalente à une consommation de celui-ci) et en une part due à une fixation réversible.

Supposant exactes ces hypothèses nous avons montré qu'il serait possible d'obtenir des isothermes de fixation réversible des traceurs étudiés sur les matériaux-modèles.

Nous avons également tenté de vérifier une hypothèse intuitive qui suppose que le pouvoir de fixation d'un matériau quelconque serait dû aux propriétés sorptives de chacun de ses constituants.

Qualitativement les fixations obtenues sur 2 matériaux quelconques justifieraient cette hypothèse. L'ordre de fixation croissante des traceurs fluorescents sur ces matériaux est en effet le même que sur les matériaux-modèles. Par contre la médiocrité des résultats expérimentaux, l'insuffisance des données physiques (granulométries au lieu des microgranulométries ou des surfaces) et la méconnaissance des compositions minéralogiques réelles des matériaux polycomposés ne nous ont pas permis d'apporter, quantitativement, de conclusion à cette hypothèse pourtant séduisante.

En effet si elle était vérifiée il serait possible d'obtenir, pour une qualité d'eau donnée, l'isotherme de fixation d'une substance sur un terrain quelconque. Il suffirait de connaître la surface et la composition minéralogique de ce terrain et d'avoir à sa disposition un catalogue d'isothermes de fixation sur les matériaux composants de la substance considérée en solution dans le même type d'eau.

Nous donnerons à la fin du présent mémoire (cf. 10.5.2.-) un exemple d'application.

ETUDE EN DYNAMIQUE

CHAPITRE 6
 RAPPELS SUR LES MODALITES DE TRANSFERT
 EN MILIEU POREUX

La dispersion est l'ensemble des phénomènes mécaniques et physico-chimiques provoquant l'éloignement dans le temps et dans l'espace de particules initialement voisines (Figure 70).

En milieu poreux, on distingue dans les mécanismes de dispersion liés au déplacement d'une solution :

- la diffusion moléculaire
- la dispersion cinématique ((b), (c), (d))
- les processus d'interactions solide-liquide ((e))

6.1.- LES MECANISMES CINEMATIQUES

6.1.1.- LA DIFFUSION MOLECULAIRE

C'est un phénomène physique provenant de l'agitation moléculaire. Il existe dans un fluide au repos. Dans le cas de solution, on peut être conduit à distinguer les processus de diffusion moléculaire de chacun des constituants de la phase liquide.

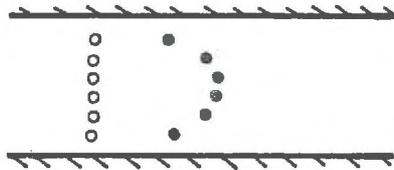
Comme nous l'avons vu en 1.2.- l'eau, fluide vecteur, outre le fait qu'elle peut être présente dans le milieu sous la forme d'eau de constitution, est en grande partie liée au matériau (eau de rétention). Les molécules d'eau pénétrant dans le système sous l'effet des processus dynamiques sont susceptibles de migrer et de transiter par diffusion moléculaire entre ces différents domaines.

Sous l'effet de la diffusion moléculaire, le volume intéressé par le transit peut dépasser celui de l'eau gravitaire dans des proportions encore difficiles à préciser.

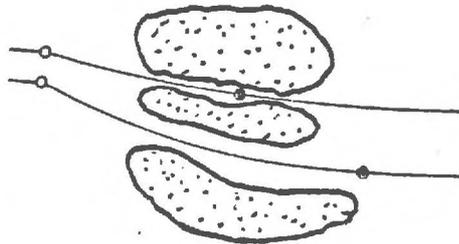
6.1.2.- DISPERSION CINEMATIQUE

Quand un fluide s'écoule à travers un milieu poreux, sa distribution de vitesse n'est pas uniforme. Cela est dû:

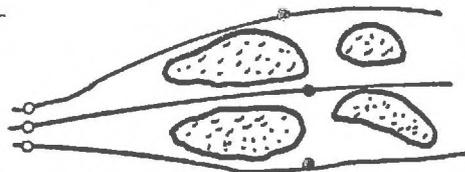
- au profil des vitesses, qui dans les capillaires "intergrains", est parabolique, le régime laminaire persistant en milieu poreux pour des nombres de REYNOLDS (*) inférieurs à 5 [CASTANY (1963)]



- à la dimension variable des pores



- aux lignes de courant qui fluctuent par rapport à la direction principale de l'écoulement en raison des obstacles constitués par les grains ou matériaux plus grossiers.



Ce n'est que dans certains cas particuliers d'hydrologie souterraine (notamment en hydrologie karstique) que la dispersion peut être attribuée aux turbulences d'un écoulement non laminaire

(*) Nombre de REYNOLDS :

$$Re = \frac{V_c \cdot \psi \cdot \rho_1}{\mu}$$

V_c = vitesse critique moyenne (cm/s)

ψ = diamètre des pores (cm)

ρ_1 = masse spécifique du fluide (g/cm³)

μ = viscosité dynamique du fluide (poise)

6.1.3.- LES PARAMETRES DE LA DISPERSION

Après cette revue des mécanismes, il apparaît que la dispersion est influencée par un très grand nombre de paramètres qui peuvent être classés en trois rubriques :

a) Paramètres caractérisant le milieu poreux

- la courbe granulométrique ou, à défaut, le diamètre moyen de ses grains (d)
- la surface spécifique des grains
- la densité sèche

Ces paramètres contrôlent en effet :

- la dimension des pores, donc le volume offert à l'écoulement et sa tortuosité
- la quantité de solution liée à la matrice solide.

b) Paramètres caractérisant les solutions utilisées

Il s'agit essentiellement :

- du contraste de masse volumique dû à des concentrations différentes en soluté
- du contraste de viscosité dû aux variations de la concentration
- du coefficient de diffusion moléculaire D_0 défini en solution libre (en l'absence de milieu poreux).

c) Paramètre caractérisant les régimes d'écoulement

[MARLE (1972), GAUDET (1974)]

PFANNKUCH (1962), en régime saturé, a effectué un classement en variables adimensionnelles pour regrouper les résultats de tous les travaux en sa connaissance. Sans tenir compte des phénomènes de sorption, il a évalué l'importance relative de la diffusion moléculaire et de la dispersion cinématique selon les régimes d'écoulement.

La figure 71 montre la variation de $\frac{D}{d.u}$ en fonction de $\frac{d.u}{D_0}$ où :

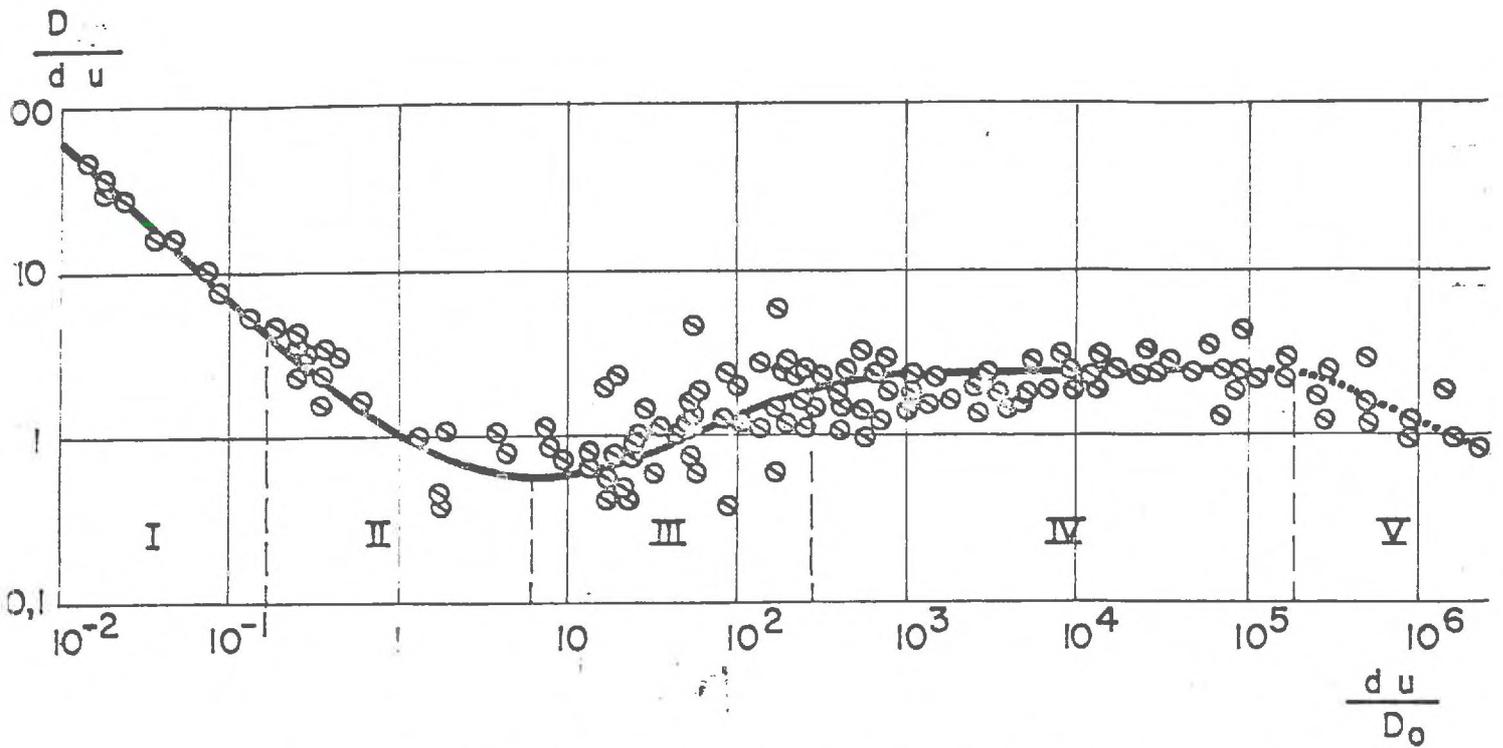


Figure 71 : Variation de $\frac{D}{d.u}$ en fonction de $\frac{u.d}{D_0}$ [in GAUDET (1974)]

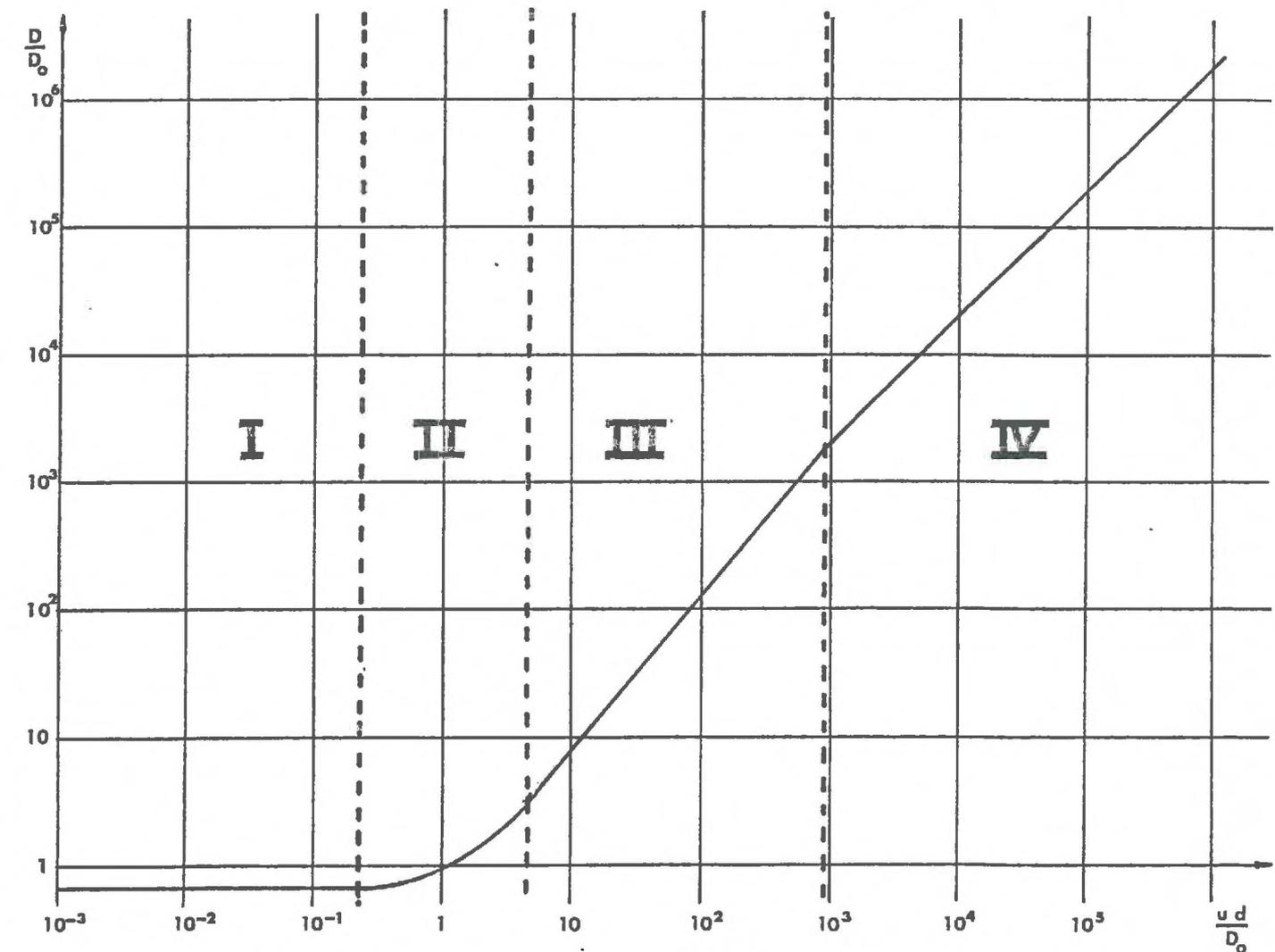


Figure 72 : Variation de $\frac{D}{D_0}$ en fonction de $\frac{u.d}{D_0}$

D = coefficient de dispersion apparent qui prend en compte l'effet de tous les mécanismes intervenant dans le phénomène hydrodynamique de dispersion et qui ne dépend pas de la concentration.

d = diamètre moyen des grains.

u = vitesse moyenne de pore.

D_0 = coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau.

Une autre présentation du classement de PFANNKUCH permet de voir la variation du coefficient D en fonction de la vitesse moyenne de pore (Figure 72).

Sur ces courbes sont mentionnés les différents régimes hydrodynamiques:

- Régime I : pour $\frac{ud}{D_0} < 0,3$ $\frac{D}{D_0}$ est constant et vaut environ 0,7.

Le phénomène de mélange est essentiellement dû à la diffusion moléculaire.

- Régime II : pour $0,3 \leq \frac{ud}{D_0} \leq 5$, $\frac{D}{D_0}$ augmente progressivement.

- Régime III : pour $5 < \frac{ud}{D_0} < 10^3$, $\frac{D}{D_0}$ est une fonction croissante pouvant être approchée par une expression de la forme $\frac{D}{D_0} = \sigma \left(\frac{ud}{D_0}\right)^m$ avec $\sigma \approx 0,5$ et $m \approx 1,2$.

- Régime IV : pour $\frac{ud}{D_0} > 10^3$, $\frac{D}{D_0}$ est alors proportionnel à $\frac{ud}{D_0}$.

Pour des raisons de commodité de l'expérimentation les travaux les plus nombreux ont été effectués avec des échantillons de terrain (sable, etc..) non consolidés. Les travaux utilisant des milieux poreux consolidés [RAIMONDI (1959) - PERKIN (1963) - LEGATSKI (1967)] ont cependant montré que dans de tels milieux D variait en fonction de $\frac{ud}{D_0}$ en suivant des lois qualitativement analogues à celles qui régissent leurs variations dans des milieux non consolidés (Figure 73).

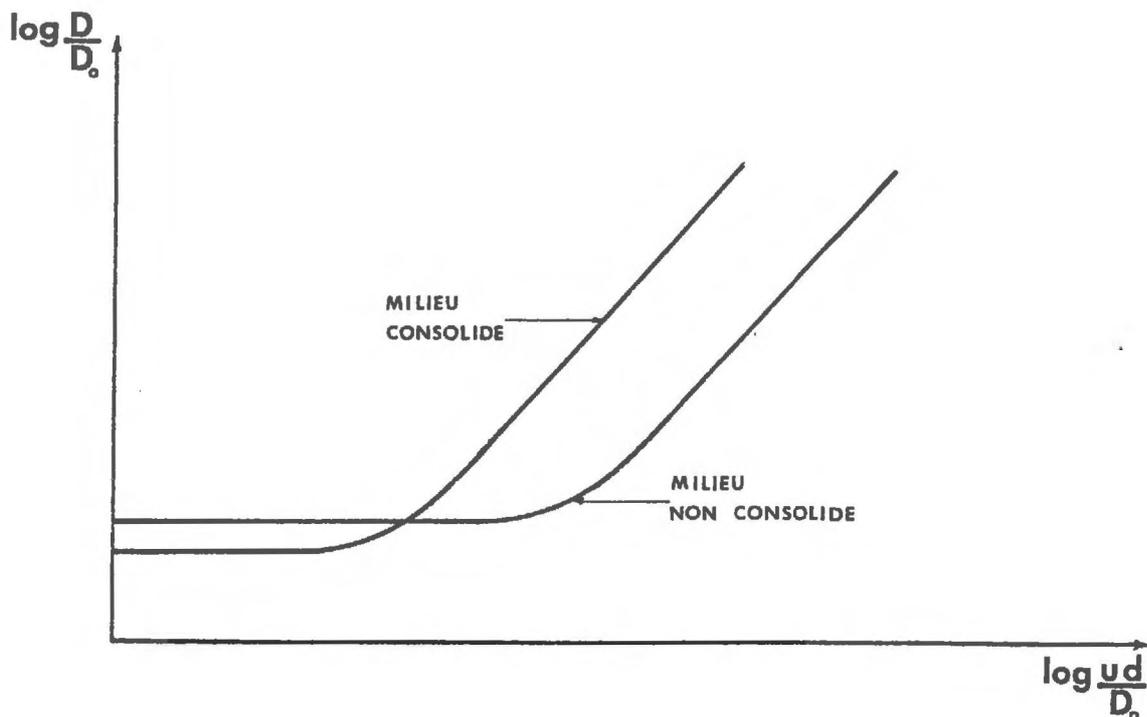


Figure 73 : Analogie des variations de $\frac{D}{D_0}$ en fonction de $\frac{u}{u_0}$ en milieux consolidé et non consolidé.

Remarque :

Les mêmes auteurs ont obtenu une courbe unique valable pour tous les types de milieux en portant $\frac{FnD}{D_0}$ en fonction de $\sigma \frac{u}{u_0}$ avec :

F = facteur de formation, c'est-à-dire le rapport de la conductivité électrique du fluide saturant à la conductivité électrique macroscopique du milieu poreux saturé

n = porosité

σ = coefficient arbitraire sans dimension ($1 < \sigma < \text{quelques dizaines}$) représentant le degré d'hétérogénéité à l'échelle centimétrique.

6.2.- LES PHENOMENES DE SORPTION-DESORPTION

Les processus d'interactions sont différents suivant que l'eau de rétention est prise en compte ou non.

6.2.1.- PROCESSUS DE TRANSFERT

Que la substance en solution soit électrolytique ou non, la succession des processus de transfert mis en oeuvre lors d'une sorption solide-liquide peut être scindée en 3 étapes :

- α) La diffusion du soluté dans la phase fluide : une molécule de soluté passe de la phase fluide au voisinage immédiat de la surface du substrat par convection de matière impliquant une diffusion à travers un filon entourant la particule.
- β) La diffusion dans les pores : ces pores peuvent être constitués par de gros accidents à la surface des grains de substrat ou par des interfeuilletts inhérents à la structure même du matériau (argile).
- γ) La sorption proprement dite entre le soluté et les sites du solide.

La figure 74 illustre ces diverses étapes :

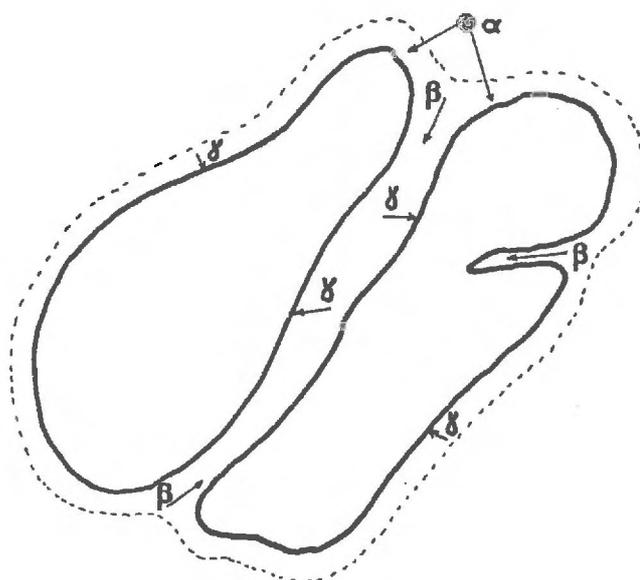
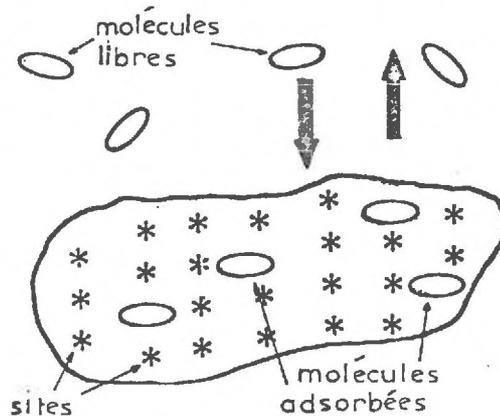


Figure 74 : Schématisation des différentes étapes de la sorption.

6.2.2.- INTERFACES

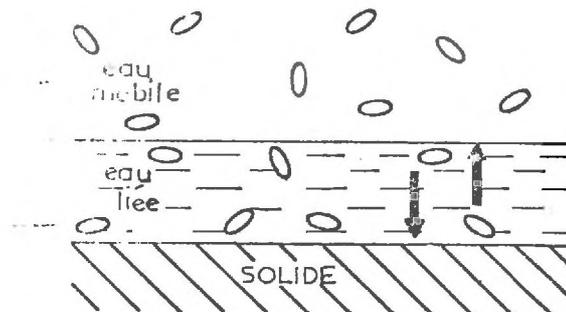
a) Interaction directe eau gravitaire-solide

Dans cette hypothèse simplificatrice, le seul processus intervenant est la sorption du soluté dissous dans l'eau gravitaire sur le solide.



b) Prise en compte de l'eau de rétention

Si le solide est feuilleté ou poreux, le soluté circulant dans les chenaux de la matrice poreuse (eau gravitaire) n'interagit avec le milieu qu'après diffusion dans l'eau de rétention



Une telle diffusion progressant jusqu'à l'eau de constitution a été mise en évidence au moyen de traceurs intrinsèques de la molécule d'eau (eau deutériée, eau tritiée, eau marquée à l'Oxygène 18) [HANSHAW (1973)]

Il faut alors prendre en compte 3 processus :

- le transfert du soluté entre l'eau gravitaire et l'eau de rétention
- la diffusion du soluté dans l'eau de rétention
- l'interaction solide-eau de rétention.

6.2.3.- CINÉTIQUE DE FIXATION

La vitesse de la fixation dépend à la fois de sa nature et de la localisation de ses sites.

Il est toutefois possible de caractériser la fixation par une cinétique globale appelée "cinétique formelle" par OZIL (1974).

Cette cinétique peut être suivant les cas :

- instantanée : si nous considérons que la sorption est très rapide vis à vis des vitesses d'écoulement,
- du premier ordre : si la vitesse du transfert n'est plus infiniment grande par rapport à celle de l'écoulement,
- d'ordre supérieur à 1 : cette cinétique est rarement invoquée à cause de la complexité supplémentaire qu'elle amènerait à l'étude.

Nous avons déjà dit (cf. Chap. 2.2.- que l'échange était le phénomène prépondérant de la fixation sur des argiles. D'après GRIM (1953) si l'échange a lieu en bordure il est presque instantané, par contre quand il doit y avoir pénétration entre des feuillets d'argiles, l'échange est plus long mais quand même rapide puisque 99 % de l'équilibre est réalisé au bout de quelques minutes |KRISHNAMOORTY (1950)|.

Si l'écoulement d'un soluté dans un sous-sol ou dans une colonne est lent nous pourrions donc considérer que sa fixation, si elle est due à l'échange, est instantanée. Si l'écoulement est rapide il faudra alors tenir compte de la cinétique de l'interaction.

Quelle que soit la cinétique d'interaction invoquée, elle tend à amener le système solide-liquide à un état d'équilibre caractérisée par une isotherme

$$c_{\text{seq}} = f(c_{\text{eq}})$$

Les différentes formes de cette relation f sont mentionnées dans le chapitre 2.

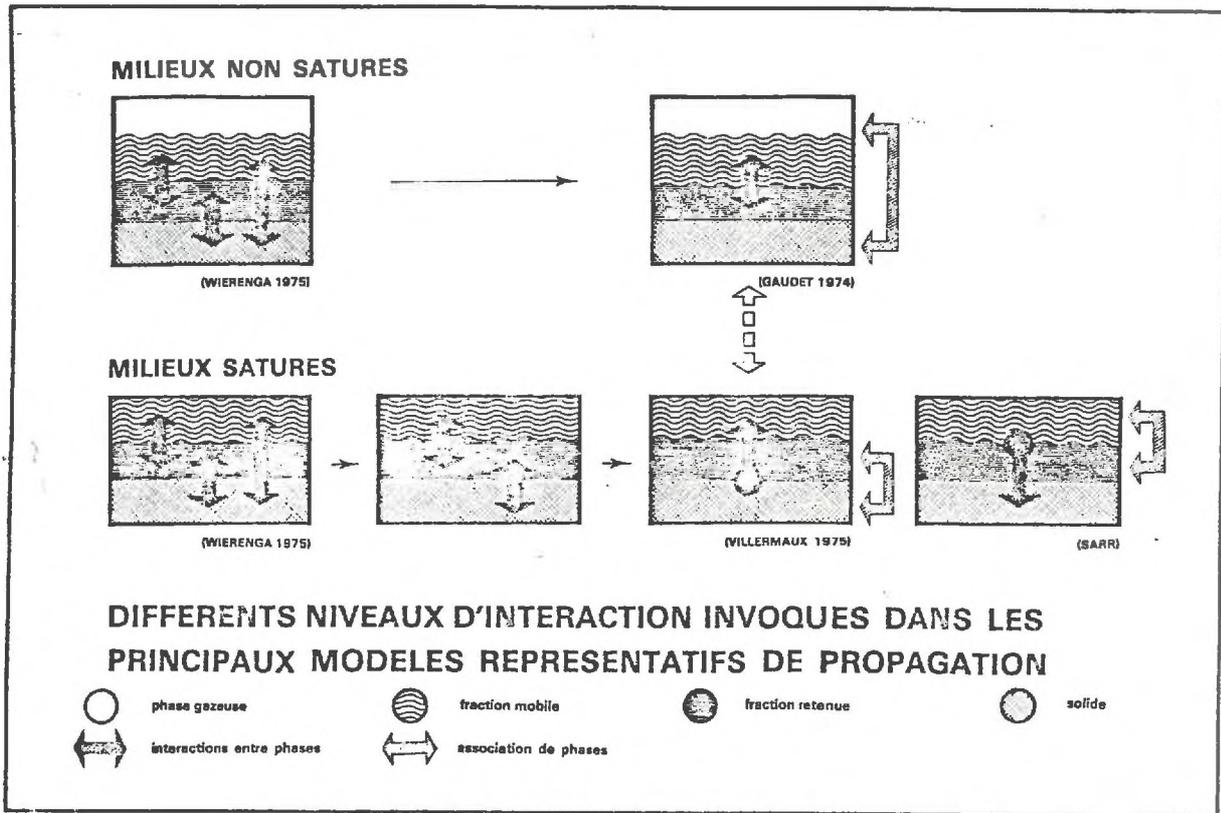


Figure 75 : Représentation schématique du milieu poreux
 [in MOLINARI-ROCHON-GAILLARD (1976)]

CHAPITRE 7
 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA MODELISATION
 DE LA PROPAGATION UNIDIRECTIONNELLE DE FLUIDES
 MISCIBLES EN MILIEU POREUX

[ROCHON-MOLINARI (1976)]

7.1.- EQUATION GENERALE

7.1.1.- HYPOTHESES SIMPLIFICATRICES

a) Hypothèses concernant la structure du milieu

Les représentations les plus courantes décomposent schématiquement le milieu triphasique (gaz, liquide, solide) en au plus 4 catégories (Figure 75).

- le gaz libre ou piégé (en milieu non saturé)
- le solide
- le liquide "mobile" (apparenté à l'eau gravitaire)
- le liquide "lié" ou "retenu" (apparenté à l'eau dite de rétention)

Ce milieu est considéré comme continu à l'échelle de l'élément de volume représentatif (E.V.R.).

La matrice solide est indéformable, homogène et isotrope à cette échelle.

b) Hypothèses concernant l'écoulement

Ces hypothèses sont les suivantes :

- l'écoulement est unidirectionnel
- l'écoulement est isotherme
- la phase gazeuse (en milieu non saturé) est à pression constante
- les variations de masse volumique et de viscosité de la solution en fonction de la concentration en soluté sont négligeables.

7.1.2.- EXPRESSION ANALYTIQUE DE LA DYNAMIQUE DE LA PROPAGATION

L'équation la plus générale du transfert est celle en milieu non saturé en régime transitoire. Nous allons l'établir dans un premier temps et indiquer les simplifications que nous pouvons apporter.

a) Transport dû à l'écoulement (processus convectif)

Ecrivons la variation de masse entre les deux sections délimitant le volume élémentaire :

Pendant un intervalle de temps, dt , entre par la section amont :

$$\mathcal{M}_1 = \Omega \cdot q(x, t) \cdot c_m(x, t) \cdot dt$$

On notera que θ n'apparaît pas, car q en tient compte implicitement (loi de Darcy étendue au milieu poreux non saturé).

Pendant ces mêmes intervalles de temps il sort par la section aval :

$$\begin{aligned} \mathcal{M}'_1 &= \Omega \cdot q(x + dx, t) \cdot c_m(x + dx, t) \cdot dt \\ &= \Omega \cdot \left[q(x, t) + \frac{\partial q}{\partial x} \cdot dx \right] \cdot \left[c_m(x, t) + \frac{\partial c_m}{\partial x} \cdot dx \right] \cdot dt \end{aligned}$$

Il s'est donc accumulé dans l'élément de volume

$$\begin{aligned} \mathcal{M}_1 - \mathcal{M}'_1 &= - \Omega \cdot \left[q(x, t) \cdot \frac{\partial c_m}{\partial x} + c_m(x, t) \cdot \frac{\partial q}{\partial x} \right] \cdot dx \cdot dt \\ &= - \Omega \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left[q(x, t) \cdot c_m(x, t) \right] \cdot dx \cdot dt \end{aligned}$$

b) Transport par dispersion (diffusion moléculaire et dispersion cinématique)

Comme en a), entre dans la section amont la masse :

$$\mathcal{M}_2 = \left[\theta_m(x, t) \cdot J_m(x, t) + \theta_r(x, t) \cdot J_r(x, t) \right] \cdot \Omega \cdot dt$$

et il sort par la section aval :

$$\mathcal{M}'_2 = \left[\theta_m(x + dx, t) \cdot J_m(x + dx, t) + \theta_r(x + dx, t) \cdot J_r(x + dx, t) \right] \cdot \Omega \cdot dt$$

Il s'est donc accumulé dans l'élément de volume :

$$\mathcal{M}_2 - \mathcal{M}'_2 = \Omega \cdot dx \cdot dt \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x} (\theta_m J_m) + \frac{\partial}{\partial x} (\theta_r J_r) \right]$$

Or, en généralisant la loi de FICK et en prenant des coefficients de dispersion apparente D_m et D_r dans la direction de l'écoulement, nous pouvons écrire :

$$J_m = - D_m \frac{\partial c_m}{\partial x} \quad \text{et} \quad J_r = - D_r \frac{\partial c_r}{\partial x}$$

d'où :

$$\mathcal{M}_2 - \mathcal{M}'_2 = \Omega \cdot dx \cdot dt \cdot \left[\frac{\partial}{\partial x} \left[D_m \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[D_r \theta_r \frac{\partial c_r}{\partial x} \right] \right]$$

c) Variation de la quantité de soluté présente (dont l'interaction avec la matrice solide)

Il faut tenir compte des fractions mobile (m), retenue (r) et sorbée (s).

Au temps t , la masse de soluté présente à l'intérieur est :

$$\mathcal{M}_3 = \Omega \cdot dx \cdot \left[\theta_m(x,t) \cdot c_m(x,t) + \theta_r(x,t) \cdot c_r(x,t) + (1-n) \cdot c_s(x,t) \right]$$

au temps $t + dt$ subsiste :

$$\begin{aligned} \mathcal{M}'_3 &= \Omega \cdot dx \cdot \left[c_m \cdot \theta_m(x,t+dt) \cdot c_m(x,t+dt) + \theta_r(x,t+dt) \cdot c_r(x,t+dt) + (1-n) \cdot c_s(x,t+dt) \right] \\ &= \Omega \cdot dx \cdot \left[c_m \cdot \theta_m + \frac{\partial}{\partial t} [c_m \cdot \theta_m] \cdot dt + c_r \cdot \theta_r + \frac{\partial}{\partial t} [c_r \cdot \theta_r] \cdot dt + (1-n) \cdot \left[c_s + \frac{\partial c_s}{\partial t} \cdot dt \right] \right] \end{aligned}$$

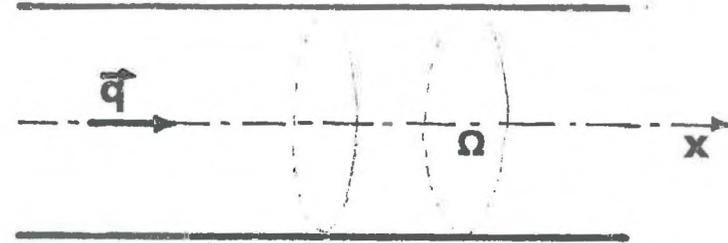
La variation entre t et $t + dt$ est donc de :

$$\mathcal{M}'_3 - \mathcal{M}_3 = \Omega \cdot dx \cdot dt \cdot \left[\frac{\partial}{\partial t} [c_m \cdot \theta_m] + \frac{\partial}{\partial t} [c_r \cdot \theta_r] + (1-n) \frac{\partial c_s}{\partial t} \right]$$

d) Expression analytique globale (voir Figure 76)

Ecrivons le bilan total :

q = débit unitaire de DARCY $q = \frac{Q}{\Omega}$



Q = débit volumique à travers l'élément

Ω = section de l'élément

n = porosité

θ = volume relatif de solution

θ_r = " " de la fraction retenue

θ_m = " " " mobile

c_r = concentration volumique fraction retenue

c_m = " " " mobile

c_s = " " " phase solide

D_r = coefficient dispersion axial fraction retenue

D_m = " " " " mobile

D_0 = " " diffusion moléculaire

NON SATURE
REGIME VARIABLE

$$- \frac{\partial}{\partial x} [q c_m] + \frac{\partial}{\partial x} [D_m \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial x}] + \frac{\partial}{\partial x} [D_r \theta_r \frac{\partial c_r}{\partial x}] = \frac{\partial}{\partial t} [c_m \theta_m] + \frac{\partial}{\partial t} [c_r \theta_r] + (1-n) \frac{\partial c_s}{\partial t}$$

NON SATURE
REGIME PERMANENT

$$- q \frac{\partial c_m}{\partial x} + D_m \theta_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} + D_r \theta_r \frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2} = \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + \theta_r \frac{\partial c_r}{\partial t} + (1-n) \frac{\partial c_s}{\partial t}$$

SATURE
REGIME PERMANENT

$$- q \frac{\partial c_m}{\partial x} + D_m \theta_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} + D_r \theta_r \frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2} = \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + \theta_r \frac{\partial c_r}{\partial t} + (1-\theta) \frac{\partial c_s}{\partial t}$$

Figure 76 : Expression analytique générale de la dynamique de propagation et ses simplifications.

(transport convectif) + (transport par dispersion) = (variation de la quantité de soluté accumulé).

Après simplification nous obtenons l'expression analytique recherchée :

$\frac{\partial}{\partial x} [qc_m]$	+	$\frac{\partial}{\partial x} [D_m \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial x}] + \frac{\partial}{\partial x} [D_r \theta_r \frac{\partial c_r}{\partial x}]$	=	$\frac{\partial}{\partial t} [c_m \theta_m] + \frac{\partial}{\partial t} [c_r \theta_r] + (1-n) \frac{\partial c_s}{\partial t}$
convection		dispersion		variation de la quantité de soluté accumulé

7.1.3.- DIFFERENTS CAS DE SIMPLIFICATION DE CETTE EQUATION

a) Hypothèse de la permanence du régime

En fait la plupart des modèles simples reposent sur l'hypothèse de la permanence du régime. Dans ce cas les conditions deviennent :

$$q = \text{constante}$$

$$\theta_m = \text{constante}$$

$$\theta_r = \text{constante}$$

$$D_r = \text{constante}$$

$$D_m = \text{constante}$$

Nous obtenons alors l'expression suivante :

$$-q \frac{\partial c_m}{\partial x} + D_m \theta_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} + D_r \theta_r \frac{\partial^2 c_r}{\partial x^2} = \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + \theta_r \frac{\partial c_r}{\partial t} + (1-n) \frac{\partial c_s}{\partial t}$$

b) Expression analytique globale en milieu saturé (en liquide)

En milieu saturé, la porosité n est égale au volume relatif de solution θ , ce qui revient à modifier uniquement le dernier terme de l'expression analytique.

c) La vitesse interstitielle est élevée

La dispersion du soluté dans la fraction mobile (D_m) devient prépondérante et on peut négliger le terme en D_r , dans l'équation générale qui devient :

$$- q \frac{\partial c_m}{\partial x} + D_m \theta_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} = \theta_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + \theta_r \frac{\partial c_r}{\partial t} + (1 - n) \frac{\partial c_s}{\partial t}$$

d) La vitesse interstitielle est faible

Nous savons que la dispersion axiale du soluté dans la fraction mobile devient du même ordre de grandeur que sa dispersion D_r dans la fraction liée (cf. 6.1.3.-).

Il ne convient plus de distinguer les deux fractions du fluide, le transport du soluté étant le même dans ces deux fractions. Tout se passe comme si tout le soluté s'écoulait avec la même vitesse.

L'expression globale s'écrit alors :

$$- q \frac{\partial c}{\partial x} + D\theta \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \theta \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - n) \frac{\partial c_s}{\partial t}$$

C'est l'expression la plus fréquemment adoptée par la plupart des auteurs et en fait, certains auteurs négligent même le terme de sorption et utilisent l'expression très simplifiée :

$$- q \frac{\partial c}{\partial x} + D\theta \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \theta \frac{\partial c}{\partial t}$$

Citons l'expression proposée par KYTE (1973) qui néglige la dispersion:

$$- q \frac{\partial c}{\partial x} = \theta \frac{\partial c}{\partial t} + (1 - n) \frac{\partial c_s}{\partial t}$$

7.2.- EXPLICITATION DU TERME DE RETENTION SUIVANT LA NATURE DES PROCESSUS PHYSICO-CHIMIQUES

7.2.1.- TABLEAU SYNOPTIQUE DES DIFFÉRENTES APPROCHES DE L'INTERACTION

Les processus physico-chimiques d'interaction se traduisent par des compétitions entre réactions de vitesses différentes conduisant à des états d'équilibre caractérisés par des isothermes.

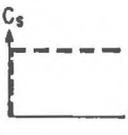
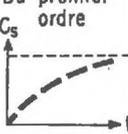
		ISOTHERMES			
		Réversibles		Non réversibles	
		C_s linéaires	C_s non linéaires	C_s linéaires	C_s non linéaires
CINÉTIQUES	Instantanées 	LAPIDUS-AMUNDSON(1952) OGATA (1964) HASHIMOTO (1964) PREUL-KHERA(1971) CLEARY-ADRIAN (1973)	HOUGHTON (1963) (second degré) KAY-ELRICK(1967) (Freundlich) DAVIDSON-CHANG(1972) (Freundlich) LAI-JURINAK(1972) (exponentielle) AIZEN-FEDOTKIN(1973) (second degré)	GAYRAUD (1974), (second degré) VAN GENUCHTEN (1974) (Freundlich) WIERENGA (1974) (Freundlich)	
	Du premier ordre 	PDE - MCE LAPIDUS-AMUNDSON (1952) ODDSON (1970)	HOUGHTON (1964) (second degré) LINDSTROM(1971) (exponentielle) TAGAMETS (1974) (Langmuir) OZIL (1974) (Langmuir)	HORNSBY-DAVIDSON (1973) (Freundlich)	
	D'ordre supérieur à l'unité 		GUPTA-GREENKORN (1973) (second ordre-Langmuir)		

Figure 77 : Tableau synoptique des différentes approches de l'interaction [in ROCHON, MOLINARI (1976)]

La complexité de ces phénomènes a conduit les différents auteurs à formuler diverses hypothèses simplificatrices.

L'ensemble de ces tentatives est rassemblé dans le tableau synoptique de la figure 77 qui distingue les processus selon la nature des cinétiques d'atteinte à l'équilibre et l'allure des isothermes.

7.2.2.- PROCESSUS REVERSIBLES

Quelle que soit sa forme, l'isotherme d'équilibre, peut s'exprimer par une relation du type :

$$c_s(\text{eq}) = f(c_{\text{eq}})$$

où c_{eq} représente, selon le modèle hydrodynamique adopté, $c_{\text{m}(\text{eq})}$, $c_{\text{r}(\text{eq})}$ ou $c_{(\text{m}+\text{r})\text{eq}}$

Le terme de sorption s'écrit alors selon la nature de la cinétique et la forme de l'isotherme adoptées.

a) Influence des cinétiques sur le terme $\frac{\partial c_s}{\partial t}$

- cinétique instantanée : on suppose qu'à chaque instant l'équilibre est atteint et qu'en tout point :

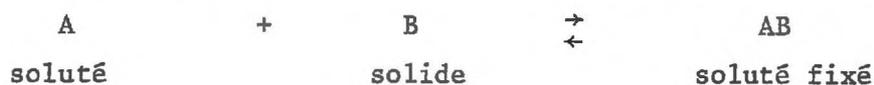
$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} [f(c)]$$

- cinétique d'ordre 1 : la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la concentration c en phase liquide, et la vitesse de désorption à la concentration c_s en phase solide ; la vitesse globale s'écrit alors :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_a c - k_d c_s$$

lorsque l'équilibre est atteint $\frac{\partial c_s}{\partial t} = 0$, d'où $c_s(\text{eq}) = \frac{k_a}{k_d} c_{\text{eq}}$ équation de l'isotherme.

- Cinétique d'ordre supérieur à l'unité : la réaction d'interaction est :



GUPTA et GREENKORN (1973) retiennent une cinétique de réaction d'ordre 2 :

$$\frac{\partial [AB]}{\partial t} = k_a \cdot [A] \cdot [B] - k_d [AB]$$

[B] représente la quantité de solide encore accessible à la sorption.
Si S est la capacité maximale :

$$[B] = S - c_s$$

La cinétique s'écrit alors :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_a \cdot c \cdot (S - c_s) - k_d c_s$$

lorsque l'équilibre est atteint $\frac{\partial c_s}{\partial t} = 0$

$$\frac{k_a}{k_d} = \frac{c_{s(eq)}}{c_{eq} \cdot (S - c_{s,eq})}$$

En supposant que l'isotherme de sorption a la forme de LANGMUIR :

$$c_{s(eq)} = \frac{K \cdot S \cdot c_{eq}}{1 + K c_{eq}}$$

qui s'écrit encore

$$K = \frac{c_{s(eq)}}{c_{eq} \cdot (S - c_{s,eq})}$$

qui n'est autre que la loi d'action de masse, on a : $k_d = \frac{k_a}{K}$

La cinétique s'écrit donc :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_a \left[c \cdot (S - c_s) - \frac{1}{K} c_s \right]$$

b) Forme des isothermes

- Isothermes linéaires : Dans ce cas $c_{s(eq)} = K c_{eq}$, K étant la pente de l'isotherme.

Si la cinétique est instantanée [LAPIDUS (1952), OGATA (1964), HASHIMOTO (1964), PREUL (1971), CLEARY (1973)]

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = K \frac{\partial c}{\partial t}$$

Si la cinétique est d'ordre 1 [VAN DEEMTER (1956), VILLERMAUX (1972), ODDSON (1970)]

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_a \left(c - \frac{c_s}{K} \right)$$

- isothermes du second degré

Cette représentation de l'isotherme, proche de la linéarité, est retenue par différents auteurs [HOUGHTON (1963), HOVGATON (1964), AIZEN (1973)]

Le développement adopté est le suivant :

$$c_{s(eq)} = k_0 + k_1 c_{eq} + k_2 c_{eq}^2$$

- Autres représentations

D'autres représentations peuvent être proposées : [TAGAMETS (1974), OZIL (1973)]

- . Isothermes de LANGMUIR

$$c_{s(eq)} = \frac{K c_{eq}}{1 + K c_{eq}}$$

où K est la constante d'équilibre (loi d'action de masse)

- . Isothermes de FREUNDLICH [KAY (1967), DAVIDSON (1972)]

$$c_{s(eq)} = K c_{eq}^{\frac{1}{\alpha}} \quad \alpha \text{ constante} > 1$$

. Isothermes exponentielles [LAI (1972), LINDSTROM (1971)]

On trouvera le détail de ces expressions dans [ROCHON (1974)]

7.2.3.-PROCESSUS NON REVERSIBLES

Les recherches de WARNCKE et BARBER (1973) introduisent parallèlement à la notion d'isotherme d'adsorption, celle d'isotherme de désorption ce qui permet de mettre en évidence les fractions réversibles et irréversibles de la sorption.

A l'exception de HORNSBY et de DAVIDSON (1973) qui considèrent une cinétique du premier ordre autour de l'équilibre, représenté par une isotherme de FREUNDLICH, avec :

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_d \left[K_c \frac{1}{\alpha} - c_s \right],$$

cette approche est généralement traitée en supposant la cinétique instantanée comme le font : VAN GENUCHTEN, DAVIDSON et WIERENGA (1974) ainsi que GAYRAUD (1973).

Dans tous les cas, on considère que la fonction d'entrée dans le système se caractérise par un seul extrémum (fonctions d'entrée de type impulsif) et que chaque tranche élémentaire est soumise successivement à un front de montée et à une phase de désorption.

On se trouve en présence de plusieurs relations :

- une relation d'adsorption unique obéissant à la loi d'isotherme de sorption choisie,
- une infinité de relations de désorption (à une date déterminée). A chaque section de la colonne de milieu poreux correspond une relation de désorption particulière. GAYRAUD lui attribue, comme pour la sorption, l'équation dérivée de l'isotherme de désorption du second degré. VAN GENUCHTEN la caractérise par une équation de même type, mais avec une représentation de FREUNDLICH pour l'isotherme de désorption.

Au cours de l'intégration, pour t constant, on introduit alors dans l'équation du bilan, un terme de sorption dans les tranches élémentaires affectées par le front de montée, et un terme de désorption dans les tranches élémentaires affectées par le front de descente. Les coefficients des termes de désorption dépendent évidemment des concentrations maximales ayant affecté les dites tranches.

7.3.- CHOIX DE MODELES PRATIQUES POUR L'EXPLOITATION RAPIDE D'ESSAIS DE LABORATOIRE ET DE TERRAIN.

7.3.1.- CRITERES DE CHOIX

Avant toute considération, il ne faut pas oublier que le degré de raffinement d'un modèle mathématique doit être adapté à l'usage que l'on en attend.

Il doit être en particulier compatible avec la précision des données expérimentales dont on dispose et avec celles des paramètres que l'on cherche à déterminer.

Le seul modèle capable de tenir compte à la fois des processus de sorption et de désorption ainsi que de la cinétique est le modèle de HORNSBY-DAVIDSON (1973).

La mise en oeuvre d'un tel modèle comme de celle des modèles simplifiés de GAYRAUD (1973), VAN GENUCHTEN (1974) et WIERENGA (1974) implique un traitement numérique itératif d'un coût rhédibitoire.

En outre, notre préoccupation première consistant à appréhender les processus de propagation de l'eau au moyen de traceurs de la phase liquide peu affectés par les processus de sorption, il paraissait justifié de renoncer, en première approche, à ces modèles sophistiqués pour faire appel à des modèles plus simples faisant intervenir un nombre de paramètres moins élevé.

Parmi ces modèles simples, il nous a paru judicieux de puiser dans l'arsenal des modèles utilisés en génie chimique, modèles qui ont été mis à l'épreuve d'exploitation systématique.

7.3.2.- MODELE A UN PARAMETRE : "CONVECTIF DISPERSIF" OU
"PISTON DISPERSIF" (P.D.)

C'est le modèle le plus fréquemment invoqué dans les études de transfert de fluides et utilisé jusqu'à présent par le SARR dans toutes ses interprétations.

a) Description

Aux hypothèses du paragraphe 7.1.1. s'ajoutent celles de la permanence du régime, de la saturation du milieu et de l'inactivité totale de la matrice solide. Dans ces conditions l'équation de la dispersion s'écrit :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

Les conditions aux limites :

- supérieures sont dépendantes de la forme d'injection,
- inférieures : $c [\infty, t \geq 0] = 0$

b) Exploitation

La transformation de LAPLACE permet d'obtenir très rapidement la solution analytique de l'équation différentielle précédente que l'on exprime en temps réduit $\tau = \frac{t}{t_R}$ (t_R est le temps moyen de rétention = abscisse du centre de gravité de la réponse à une impulsion).

L'ajustement des résultats expérimentaux est effectué automatiquement par un programme de calcul dont les caractéristiques sont les suivantes [COROMPT (1973)]

- la vitesse moyenne u est calculée à partir des valeurs numériques relevées sur la courbe de restitution :

$$u = \left(\frac{\bar{x}}{t} \right) = x \cdot \int_0^{\infty} \frac{1}{t} \cdot h(t) \cdot dt \quad (h(t) \text{ est la courbe de restitution normée en surface})$$

- l'ajustement se fait par exploration des valeurs du paramètre D jusqu'à optimisation d'un critère fondé sur la mesure de l'aire constituée par l'écart des 2 courbes.

Lorsque la vitesse interstitielle est inconnue une autre méthode consiste à ajuster simultanément par une méthode analogue D et u en tenant compte de la quasi proportionnalité (cf. 6.1.3.e.) entre ces 2 paramètres

L'inconvénient majeur de ce modèle est qu'il ne tient pas compte des interactions entre la phase en mouvement et les zones stagnantes du fluide ou la matrice solide.

Son emploi devrait donc être limité :

- au mesure de temps de séjour en conduite en génie chimique,
- à l'hydrologie fluviale (où les zones mortes sont peu importantes)
- à l'hydrogéologie karstique.

7.3.3.- MODELE A 2 PARAMETRES : "PISTON DISPERSIF AVEC ECHANGE INSTANTANE" (PDEI)

Ce modèle très classique a été proposé par de nombreux auteurs (cf. tableau 77)

a) Description

Il suppose l'instantanéité d'atteinte d'un équilibre de sorption gouverné par une isotherme linéaire et réversible, ce qui se traduit pour la propagation du soluté par le système d'équations suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-n}{n} \frac{\partial c_s}{\partial t} \\ \frac{\partial c_s}{\partial t} = K \frac{\partial c}{\partial t} \quad (\text{à l'équilibre } c_{seq} = K c_{eq}) \end{array} \right.$$

En pratique cela revient à ajouter un terme de retard ($\frac{1-n}{n} K$) à l'équation de propagation du modèle P.D. :

$$D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} = \left[1 + \frac{1-n}{n} K \right] \frac{\partial c}{\partial t}$$

b) Exploitation

En posant $\frac{1-n}{n} K = \lambda$, l'équation précédente peut encore s'écrire :

$$D' \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u' \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t}$$

avec $D' = \frac{D}{1+\lambda}$ $u' = \frac{u}{1+\lambda}$

Nous constatons que ce modèle est assimilable à un modèle convectif-dispersif ou "Piston dispersif" (P.D.) dont le coefficient de dispersion et la vitesse sont pondérés par la constante d'échange (pente de l'isotherme linéaire réversible).

L'ajustement des paramètres D' et u' se fera donc comme précédemment pour le modèle P.D.

Note :

En posant $\frac{1-R}{R} = \frac{1-n}{n} K$, nous voyons que $R = \frac{u'}{u} = \frac{D'}{D}$. Ce paramètre R n'est autre (à un facteur de transposition près) que le " R_F " utilisé par les chromatographistes pour caractériser la migration d'un soluté sur une couche mince.

7.3.4.- MODELES A 3 PARAMETRES "PISTON DISPERSIF AVEC ECHANGE" (PDE) ET "MELANGEURS EN CASCADE AVEC ECHANGE" (MCE)

Pour représenter la dispersion axiale avec échange de matière, le génie chimique propose deux représentations commodes basées sur des hypothèses simplificatrices : les modèles PDE et MCE.

a) Modèle P.D.E.

Ce modèle reprend les hypothèses hydrodynamiques du modèle simplifié donné en 7.1.3.- et suppose que le transfert de masse est gouverné par une cinétique de transfert et une isotherme linéaire. Le système d'équations à résoudre est :

$$\left\{ \begin{array}{l} D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-n}{n} \frac{\partial c_s}{\partial t} \\ \frac{\partial c_s}{\partial t} = k \left(c - \frac{c_s}{K} \right) \end{array} \right.$$

La solution analytique de ce système est donnée dans le domaine de LAPLACE [VAN DEEMTER (1956)] en fonction de 3 paramètres, pour certaines conditions limites.

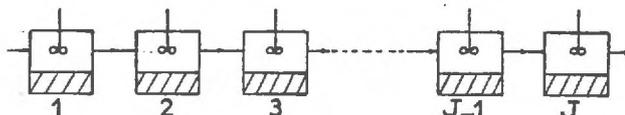
$P = \frac{uL}{D}$ critère de PÉCLET axial (paramètre de dispersion)

$N = \frac{kL}{u} \frac{1-n}{n}$ nombre d'unités de transfert (paramètre cinétique)

R tel que $\frac{1-R}{R} = K \cdot \frac{1-n}{n}$ critère de rétention (paramètre d'équilibre).

b) Modèle MCE

Ce modèle repose sur les mêmes hypothèses d'interaction mais l'écoulement axial est, dans ce cas, représenté par une cascade de J cellules identiques en série contenant chacune les phases mobile et stationnaire supposées de composition uniforme à chaque instant.



Ecrivons le bilan de matière dans la cellule i

$$q n c_{i-1} = q n c_i + \frac{V}{J} n \frac{dc_i}{dt} + \frac{V(1-n)}{J} \frac{dc_{si}}{dt}$$

$$\frac{dc_{si}}{dt} = k \left(c_i - \frac{c_{si}}{K} \right)$$

$\frac{V}{J}$ = volume d'une cellule V = volume de la colonne équivalente

La solution analytique de ce système est donnée [VILLERMAUX (1972)] en fonction des 3 paramètres :

J Nombre de cellules (paramètre de dispersion)

$N = k \frac{V}{q} \frac{1-n}{n}$ nombre d'unités de transfert (paramètre cinétique)

$R = \frac{n}{n + K(1-n)}$ critère de rétention (paramètre d'équilibre).

c) Conditions d'équivalence

Lorsque le nombre de cellules (J) est grand, il est facile de montrer que ces modèles (P.D.E. et M.C.E.) sont équivalents pour :

$$P \approx 2 J$$

Le choix préférentiel du modèle M.C.E., discontinu, n'est dicté souvent que par la commodité de traitement mathématique, les différences étant, dans les conditions habituellement rencontrées, insignifiantes.

d) Exploitation de ces modèles

Ces modèles peuvent être traités principalement de 4 façons différentes.

- Utilisation de la solution analytique :

connaissant la solution analytique [VAN DEEMTER (1956), VILLERMAUX (1972)], on peut déterminer les valeurs optimales des 3 paramètres N, J, R par une méthode de recherche directe de régression non linéaire à partir de la courbe expérimentale.

- Utilisation de la méthode des moments :

rappelons qu'il s'agit de calculer les paramètres du modèle en confrontant les valeurs expérimentales des moments aux expressions théoriques qu'on obtient facilement à partir de la seule connaissance de la transformée de LAPLACE de la distribution [VILLERMAUX, VAN SWAAIJ (1969), LEES (1969)]

Cette méthode s'avère lourde et imprécise en raison notamment du poids considérable attribué dans les calculs aux mesures expérimentales affectées de la plus grande incertitude (queues de courbes). Ceci exclut en pratique le recours à des moments d'ordre supérieur à 2.

Notons toutefois que le moment d'ordre 1 donne avec une bonne approximation de temps moyen de passage (t_R) permettant de définir le paramètre R

$$R = \frac{t_0}{t_R} \quad t_0 : \text{temps théorique de l'eau}$$

- Utilisation de la fonction de transfert :

La fonction de transfert d'un système est la transformée de LAPLACE de la réponse impulsionnelle $E(t)$ à une impulsion de DIRAC.

$$G(s) = \mathcal{L}[E(t)] = \int_0^{\infty} e^{-st} \cdot E(t) \cdot dt$$

$G(s)$ est calculable expérimentalement à partir d'un couple quelconque de signaux entrée-sortie, soient $c_1(t)$ et $c_2(t)$

$$G(s) = \frac{\mathcal{L}[c_2]}{\mathcal{L}[c_1]} = \frac{\bar{c}_2}{\bar{c}_1}$$

Connaissant G nous obtenons $F(s)$, fonction dépendant uniquement du mécanisme d'échange entre les phases puisque $F(s) = R + \frac{N(1-R)}{(1-R)s + N}$.

En effet :

$$F(s) = \frac{J}{s} \left[\left(\frac{1}{G} \right)^{\frac{1}{J}} - 1 \right]$$

Posons $Y = (1-F)^{-1}$ et $X = \frac{1}{s}$

Nous obtenons :

$$Y = (1-R)^{-1} + NX(1-R)^{-2}$$

En traçant cette droite nous obtenons immédiatement N et R par la pente et l'ordonnée à l'origine [VILLERMAUX (1972)]

- Utilisation de critères de forme :

Les méthodes précédentes de traitement sont bien connues mais souvent inapplicables par le praticien ne disposant pas d'un ordinateur et voulant exploiter l'information contenue dans une courbe expérimentale.

VILLERMAUX (1973) a sélectionné des critères graphiques sensibles aux variations des 3 paramètres et a établi des corrélations les estimant. Les abaques qu'il fournit permettent d'évaluer l'ordre de grandeur de ces paramètres et il ne convient pas d'y rechercher une grande précision.

-: Solution numérique :

Nous pouvons discrétiser les équations en différences finies explicites de façon à pouvoir traiter le problème sur calculatrice programmable HP 9825. La méthode d'intégration utilisée est donnée en annexe avec l'organigramme de calcul.

7.4.-CONCLUSIONS

Il apparait que toutes les descriptions mathématiques reposent sur un modèle dans lequel il est admis que le flux dû à la dispersion cinématique est proportionnel au gradient de concentration. Il en résulte que le coefficient de dispersion cinématique peut s'exprimer à l'aide d'une fonction quasi-linéaire de la vitesse interstitielle.

Quand le milieu poreux présente des propriétés sorptives vis-à-vis du soluté, la signification du coefficient de dispersion devient plus complexe. Néanmoins une description analytique est encore possible si la sorption est linéaire instantanée (PDEI) ou d'ordre un (PDE). Quand ce n'est pas le cas, il faut faire appel à des méthodes de calcul numérique qui, si elles sont trop complexes, se révèlent peu pratiques pour une utilisation systématique par l'ingénieur de terrain.

<p>CHAPITRE 8</p> <p>ETUDE DYNAMIQUE EN LABORATOIRE</p> <p>DES PROCESSUS DE FIXATION</p>
--

8.1.- DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Ce dispositif a été obligeamment mis à notre disposition par MM. VACHAUD et GAUDET de l'Institut de Mécanique de Grenoble. (*)

8.1.1.- LA COLONNE DE MATERIAU

Le matériau est contenu dans un tube cylindrique en plexiglas, de 6,16cm de diamètre intérieur et de 40,3cm de hauteur. Pour approcher au mieux la saturation, le remplissage se fait en laissant toujours au-dessus du solide une petite colonne d'eau. Ainsi, les particules de sable libèrent leur enveloppe d'air avant de s'entasser sur le solide déjà en place. Le tassement se fait par vibration. Nous considèrerons que la colonne, remplie de cette manière, est saturée en eau lorsque l'écart entre la teneur en eau et la porosité est de l'ordre de 1 %. [GAUDET (1974)]

8.1.2.- DISPOSITIF DE MESURE

a) Description

La température de la pièce où ont été effectués les essais est demeurée à peu près constante au cours de l'expérimentation (20°C). N'ayant pas de pompe à notre disposition, pour assurer un débit constant nous avons alimenté la colonne par des vases de MARIOTTE. Nous avons relié 2 vases, à même charge, par l'intermédiaire d'un robinet 3 voies à l'extrémité supérieure de la colonne. L'un contenait l'eau distillée (fluide vecteur) et l'autre la substance à injecter (traceur ou polluant).

(*) Institut de Mécanique de Grenoble - E.N.S.H.

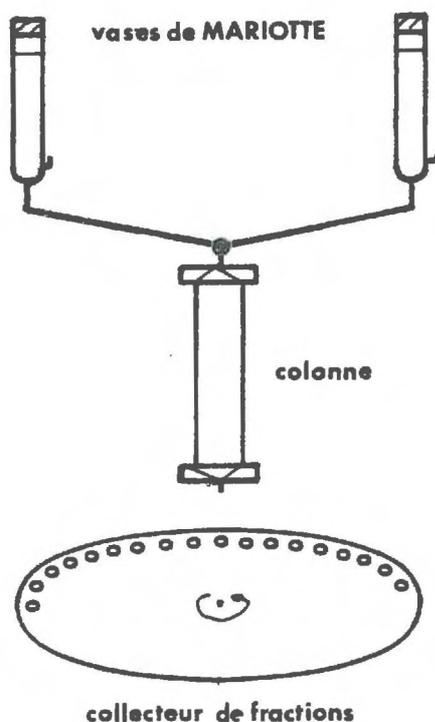


Figure 78 : Schéma descriptif du dispositif expérimental.

Ce dispositif permet d'alimenter la colonne de terrain en eau distillée et en soluté en conservant le même débit, et par conséquent, l'injection se fait sans perturbation de l'écoulement.

Le volume du circuit d'alimentation, situé entre le robinet 3 voies et la surface supérieure du matériau, est réduit au minimum afin de ne pas apporter de perturbation. Ce volume représente, dans le cas le plus défavorable, 2 % du volume d'eau contenu dans la colonne.

A des intervalles de temps constants, des volumes de solution ayant percolé sont prélevés pour être analysés.

Les concentrations en soluté des échantillons sont déterminées par les différents processus physico-chimiques répertoriés en 3.2.2.

b) Mesure des débits écoulés

Les niveaux de charge imposés aux burettes de MARIOTTE ainsi que l'extrémité inférieure de la colonne sont positionnés. Les volumes infiltrés sont relevés par lecture de niveaux dans les vases de MARIOTTE et, pour contrôle, en extrémité de colonne, nous pesons les échantillons recueillis.

La précision relative ainsi obtenue sur les débits est de l'ordre de 2 %. Les débits utilisés dans nos expériences varient de 60 à 900 ml/h.

Pour l'interprétation des mesures, nous utiliserons la vitesse interstitielle moyenne du déplacement u , obtenue en divisant le débit volumique par le produit de la section de colonne S et de la porosité moyenne n :

$$u = \frac{Q}{S.n}$$

8.1.3.- TECHNIQUE UTILISEE

Nous avons préféré l'injection-impulsion à l'injection en échelon pour deux raisons :

- la réponse à un échelon de concentration suppose la saturation progressive du milieu sorbant dans lequel transite le soluté. Les quantités énormes qui seraient nécessaires pour saturer le sous-sol excluent l'emploi de ce type d'injection pour les expérimentations de terrain.
- la réponse à une injection-impulsion en sortie d'un système fournit de plus une information plus complète sur les modalités spatio-temporelles de transfert.

En introduisant un mince créneau de soluté à l'entrée de la colonne, assimilable à une injection-impulsion, nous obtenons en sortie une courbe concentration-temps que nous appellerons "Réponse Impulsionnelle" (R.I.) du système constitué par la colonne.

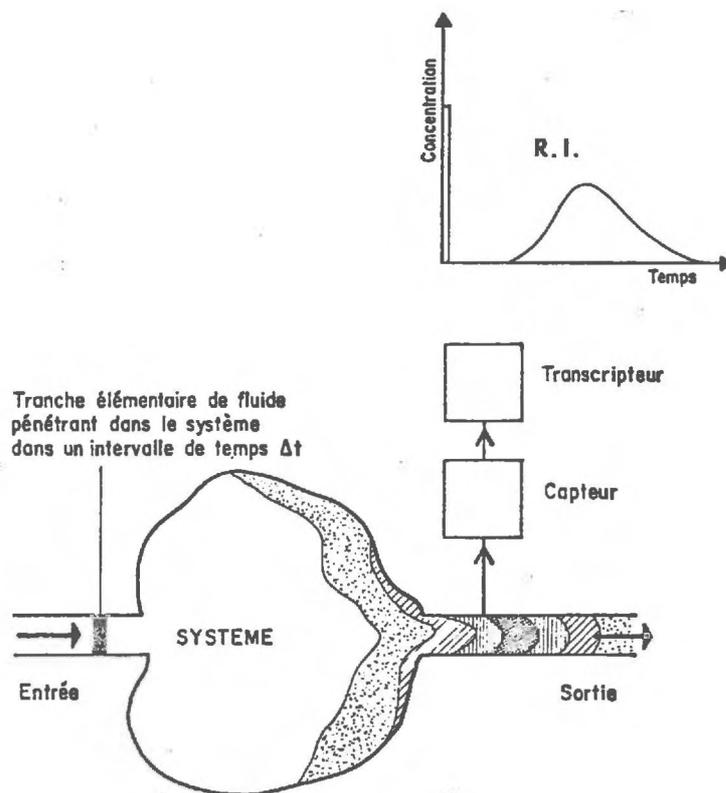


Figure 79 : Schéma d'obtention de la réponse impulsionnelle d'un système. [in MOLINARI (1973)]

Cette courbe de restitution fournit les informations de deux types :

- détermination des temps caractéristiques du transfert de la substance
- établissement du taux de restitution.

Rappelons que la quantité de soluté restituée en sortie de colonne dans un intervalle de temps dt est égale au produit :

$$Q \cdot c \cdot dt$$

Q = débit volumique

c = concentration à l'instant t .

Si l'on connaît le débit, le bilan de soluté A s'obtient par l'intégration

$$A = \int_0^{\infty} Q.c.dt$$

$$= Q \cdot \int_0^{\infty} c.dt \quad \text{si } Q \text{ est constant}$$

Pour tous nos essais le volume injecté a été fixé à 10 ml.

8.2.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

8.2.1.- COLONNE DE SABLE DE L'ISERE

a) Tableau récapitulatif des essais

La majorité des essais ont été effectués à un même débit que nous avons volontairement choisi élevé afin de diminuer les temps de séjour dans la colonne. Pour la famille des traceurs fluorescents, substances dont nous avons approché les mécanismes de rétention par les essais statiques, nous avons renouvelé les essais dans différentes conditions hydrodynamiques. Nous pensons ainsi mettre en valeur l'influence de la cinétique de sorption sur le comportement global de la substance.

Le tableau suivant récapitule l'ensemble des percolations effectuées sur le sable de l'Isère.

Q ml/h	Uranine	Rh.Wt	Rh.B	Sulfo.G	I ⁻	NO ₃ ⁻	Li ⁺	Cu ⁺⁺	Lindane	Phénol
880	*	*	-	*	*	*	*	-	0	*
650	* * *	*	-	+						
210	*	*	-	+						

* : essai réussi (R.I. complète)

+ : essai médiocre (R.I. incomplète)

0 : essai non réussi (analyses défectueuses)

- : essai négatif (pas de R.I. détectable)

Essai	Substance	φ %	u cm/h	$t_0 = \frac{L}{u}$ mn	C inj M/l ou eq-g/l	5 % maxi †		5 % maxi †		Bilan %
						t arrivée mn	t modal mn	t moyen mn	t fin mn	
01	Uranine	0,38	60,8	39,8	$2 \cdot 10^{-6}$	30	36,1	44,43	78,4	90 %
02	Uranine	0,38	60,6	39,91	$2 \cdot 10^{-6}$	32,6	37,9	46,81	79,6	95 %
02	Rh.WT	0,38	60,6	39,91	$7,7 \cdot 10^{-6}$	50	76,4	130,8	?	35 %
03	Uranine	0,38	62,1	38,95	$2,4 \cdot 10^{-6}$	32,6	34,4	44,26	80,4	90 %
12	Uranine	0,36	19,4	124,7	$2,6 \cdot 10^{-6}$	111	126,7	149,4	204	96 %
13	Sulfo. G	0,36	18,9	127,8	$1,8 \cdot 10^{-6}$	900	2447,2	3986,1	?	32 %
14	Rh.WT	0,36	21,4	112,78	$1,85 \cdot 10^{-6}$	200	375	581,3	1540	24 %
21	Uranine	0,36	83,5	28,95	$1,97 \cdot 10^{-6}$	26,1	29,6	33,6	46,8	94 %
22	Rh.WT	0,36	83	29,15	$4,49 \cdot 10^{-6}$	33	53,3	103,4	265	40 %
23	Sulfo. G	0,36	82,8	29,21	$1,21 \cdot 10^{-6}$	81	165,6	242,4	568,5	54 %
25	Rh.WT	0,36	82,7	29,25	$1,94 \cdot 10^{-6}$	32,3	60,8	108,4	324	30 %
26	Rh.B	0,36	83	29,15	$2,3 \cdot 10^{-6}$	pas de restitution				0 %
27	I ⁻	0,36	82,6	29,28	$2 \cdot 10^{-6}$	25,5	30	30,8	43,2	99 %
28	Li ⁺	0,36	82	29,48	$2,14 \cdot 10^{-2}$	27	30,8	37,5	53,7	70 %
31	Uranine	0,35	86,3	28,02	$2 \cdot 10^{-6}$	22,5	28,5	30,5	39,75	90 %
32	Rh.WT	0,35	84,4	28,66	$2 \cdot 10^{-6}$	28,7	45,9	90	213	41 %
33	NO ₃ ⁻	0,35	85,7	28,21	$2,2 \cdot 10^{-3}$	23,7	30,9	30	38,5	90 %
34	Phénol	0,35	85,8	28,13	$1,87 \cdot 10^{-3}$	25,7	30,7	31,4	40,8	93 %
36	Cu ⁺⁺	0,35	87,1	27,77	$2 \cdot 10^{-2}$	pas de restitution				0 %
35	Lindane	0,35	76,5	31,6	$2 \cdot 10^{-5}$	analyses ratées				0 %

Figure 80 : Tableau récapitulatif des essais effectués sur la colonne de sable de l'ISERE

Le temps imparti à cette étude ne nous permettait pas de recommencer les essais négatifs ou défectueux.

b) Dépouillement des Réponses Impulsionnelles (R.I.) obtenues

Nous avons regroupé dans le tableau 80 les temps caractéristiques des pics de restitution et le bilan global obtenu par planimétrie de chacun des essais.

Nous appellerons :

- temps modal : le temps correspondant à la concentration maximale atteinte en sortie de colonne (t_m)
- temps moyen : le temps correspondant au centre de gravité de la courbe de restitution (t_R)
- temps d'arrivée et temps final : les temps pour lesquels les concentrations en sortie de colonne sont égales à 5 % de la concentration maximale atteinte
- t_0 : temps théorique de l'eau ou d'un soluté non retenu

c) Commentaires sur ces Réponses Impulsionnelles

Les figures 81 à 87 représentent quelques courbes de restitution lissées puis relevées à la table de lecture. Nous constatons que les R.I. ont toutes la forme classique des "pics chromatographiques", mais avec des amplitudes et des largeurs variant avec la vitesse et la nature de la substance.

Pour faire apparaître plus visiblement les différences entre les temps de rétention, nous avons représenté sur une même figure les réponses à fort débit de 5 substances. Pour ce faire, nous avons ramené tous les essais à une même vitesse interstitielle et une même concentration d'injection en pondérant les échelles du tracé automatique des courbes. L'erreur que nous commettons en faisant ceci reste faible puisque les concentrations d'injection et les débits sont voisins.

Sur la figure 88 ainsi obtenue, 2 groupes de substances se détachent :

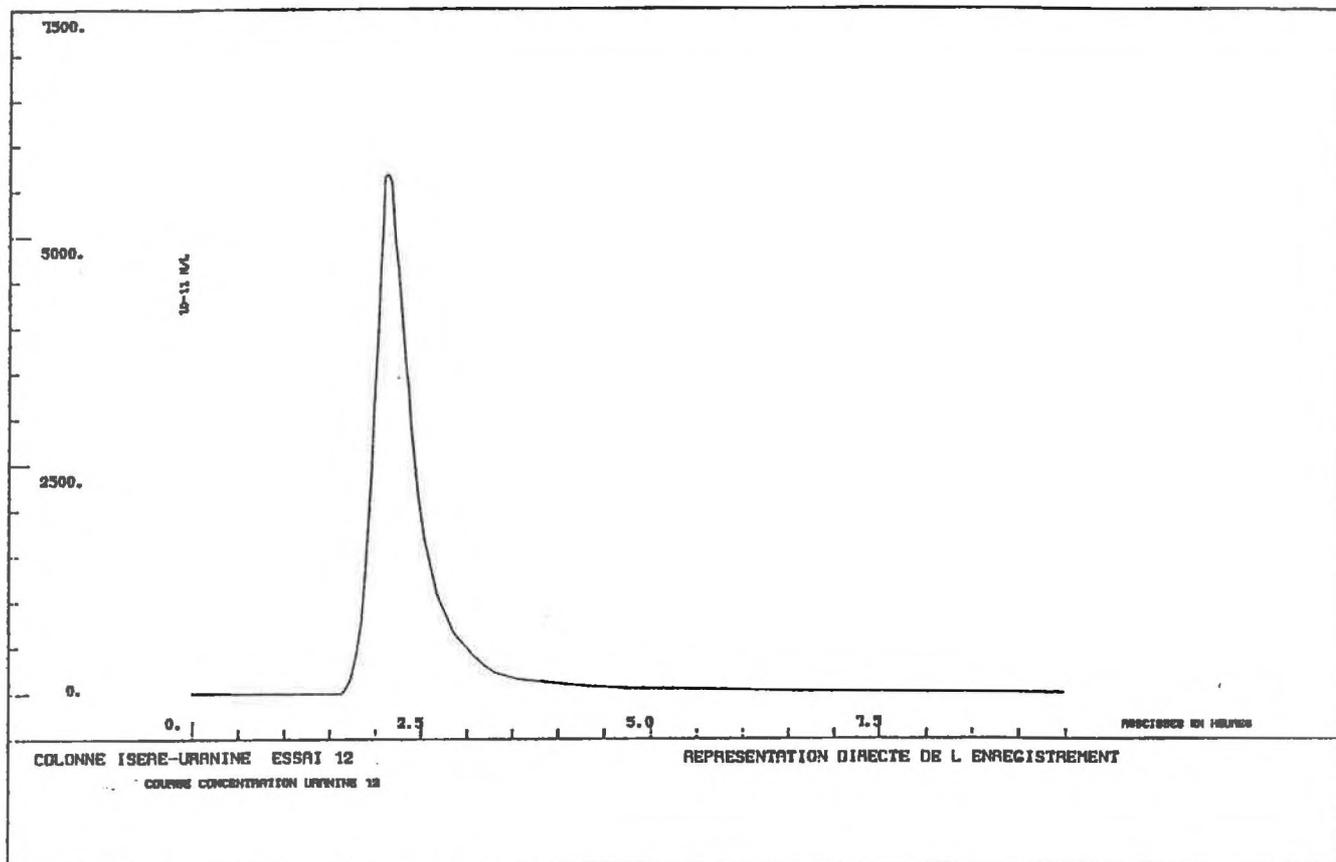


Figure 81 : Réponse Impulsionnelle de l'uranine à travers la colonne de sable de l'ISERE. Essai 12.

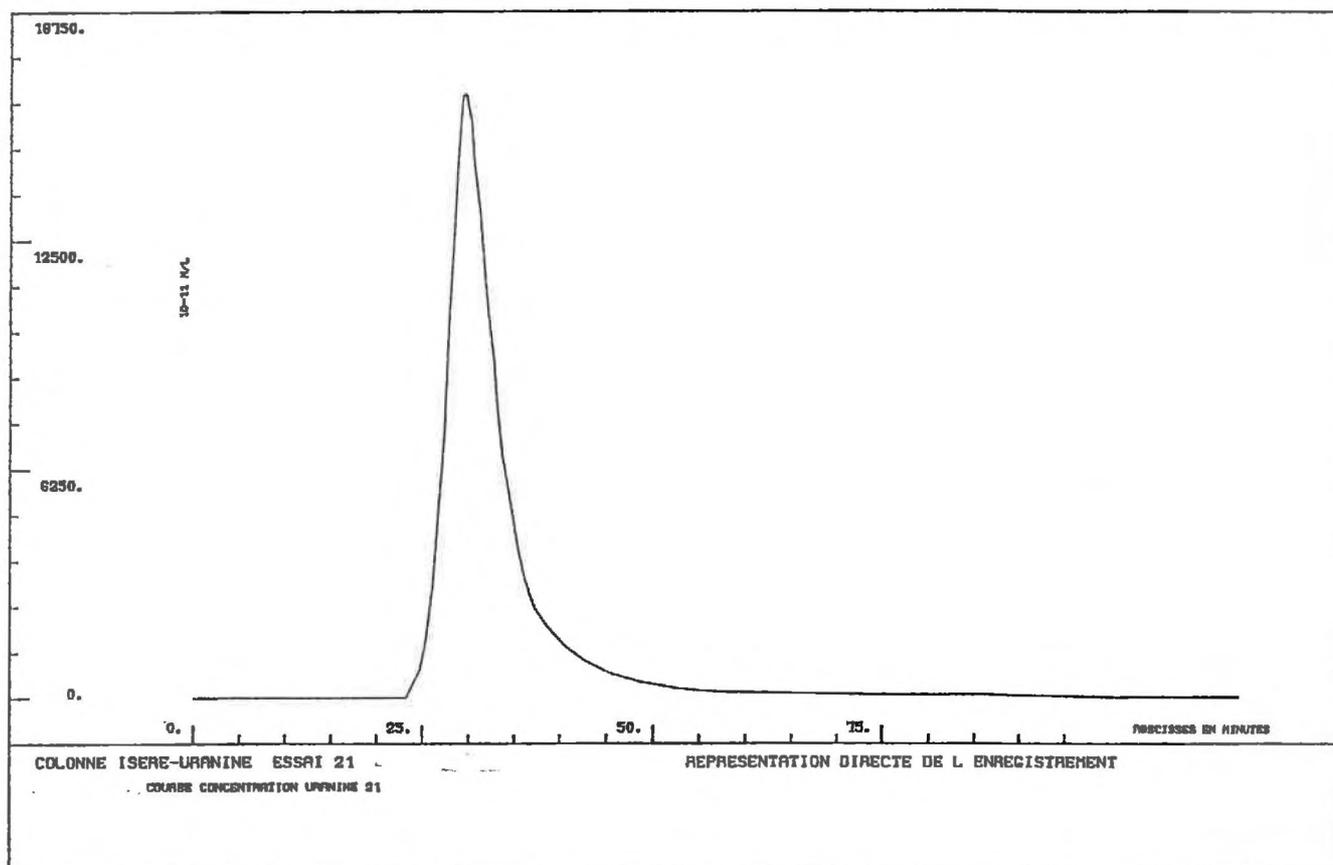


Figure 82 : Réponse Impulsionnelle de l'uranine à travers la colonne de sable de l'ISERE. Essai 21.

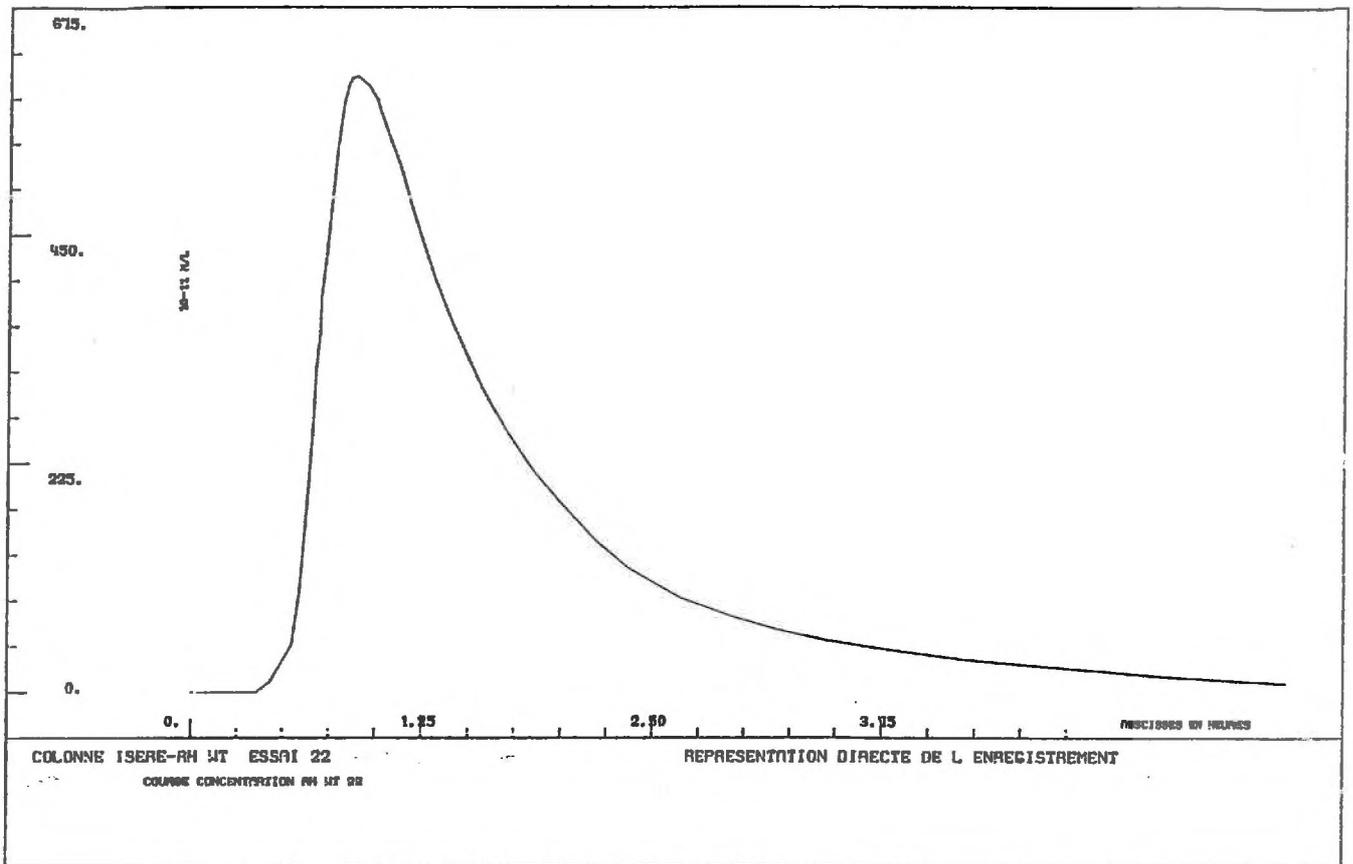


Figure 83 : Réponse Impulsionnelle de la Rhodamine Wt à travers la colonne de sable de l'ISERE. Essai 22.

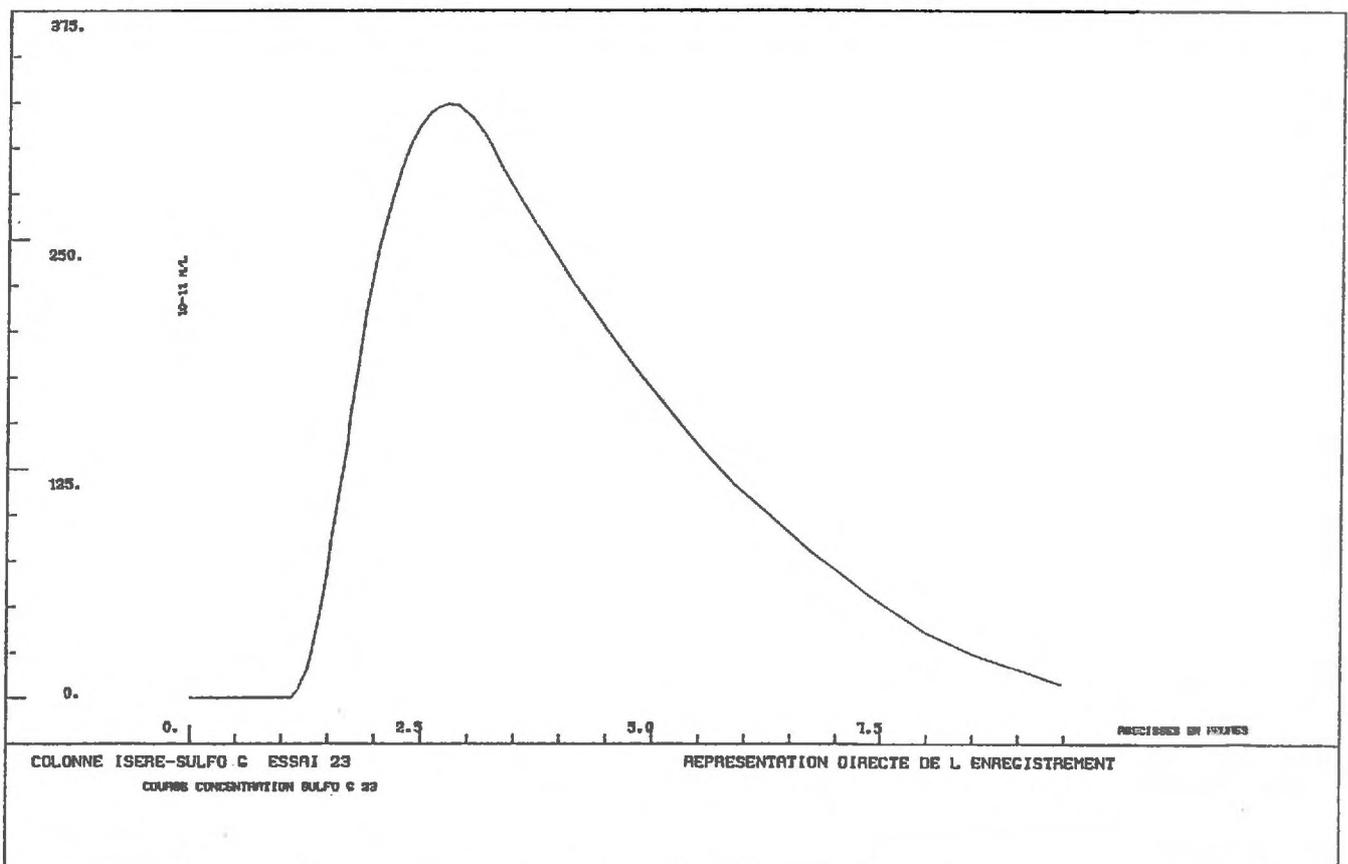


Figure 84 : Réponse Impulsionnelle de la Sulforhodamine G à travers la colonne de sable de l'ISERE. Essai 23.

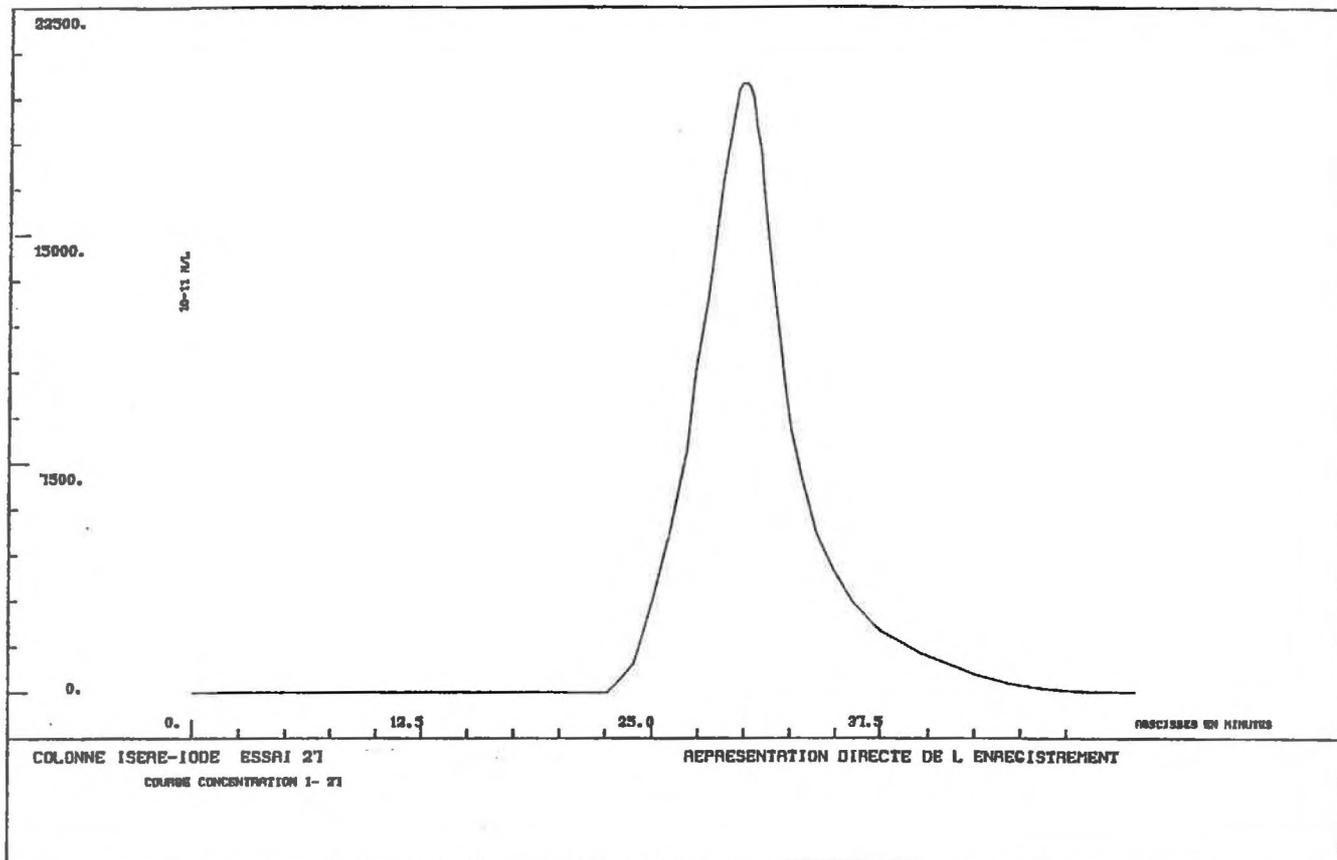


Figure 85 : Réponse Impulsionnelle de l'ion iodure à travers la colonne de sable de l'ISERE. Essai 27.

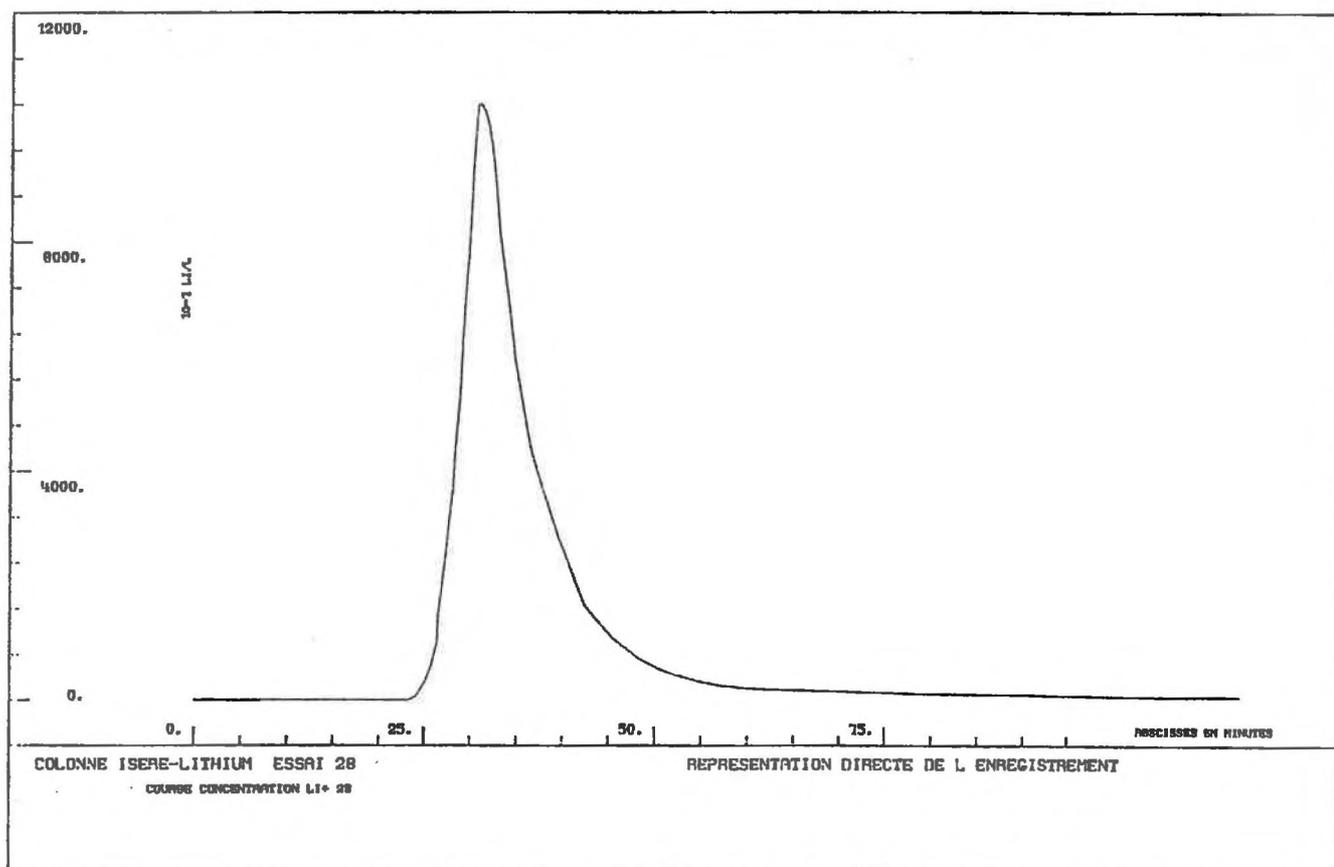


Figure 86 : Réponse Impulsionnelle de l'ion lithium à travers la colonne de sable de l'ISERE. Essai 28.

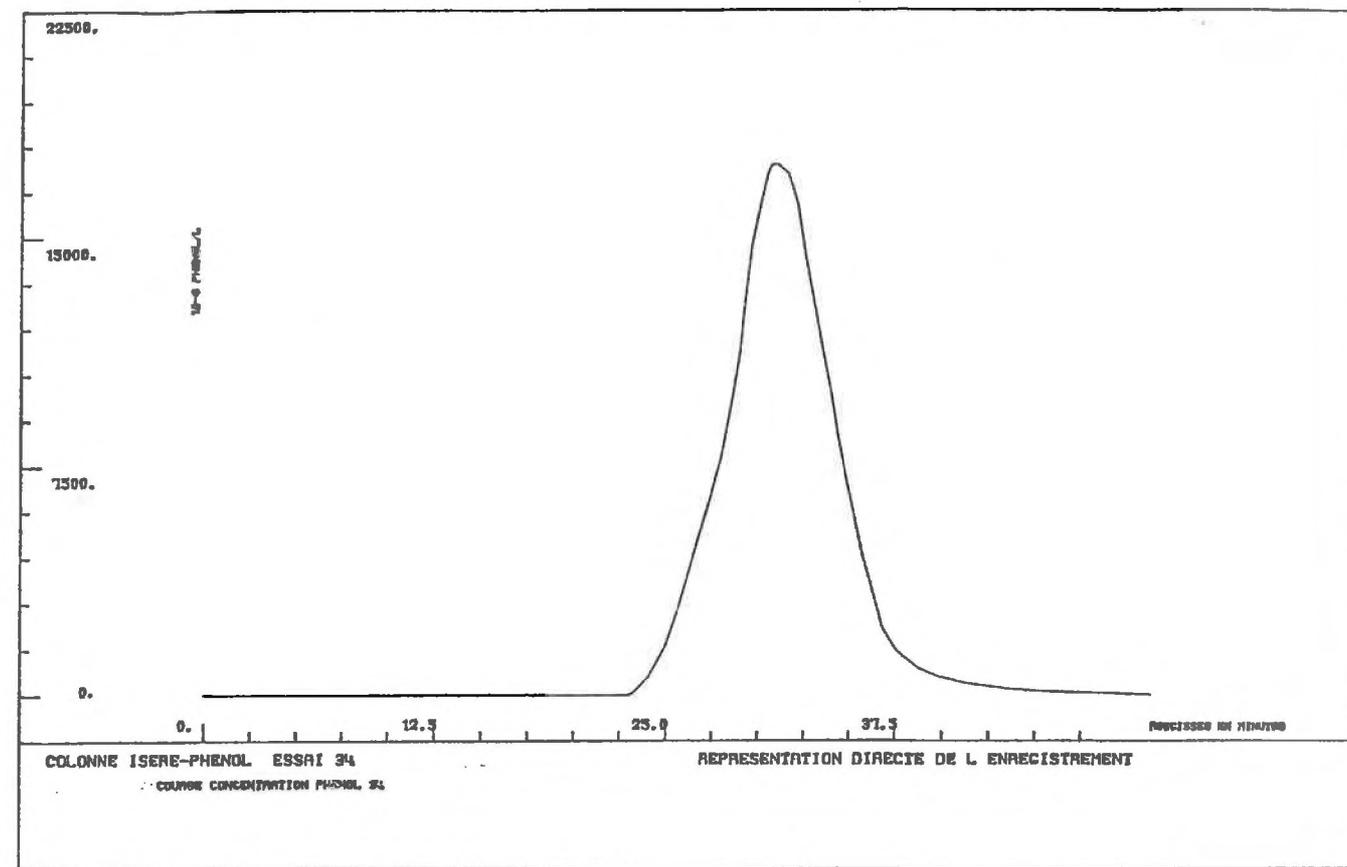


Figure 87 : Réponse Impulsionnelle du phénol à travers la colonne de sable de l'ISERE. Essai 34.

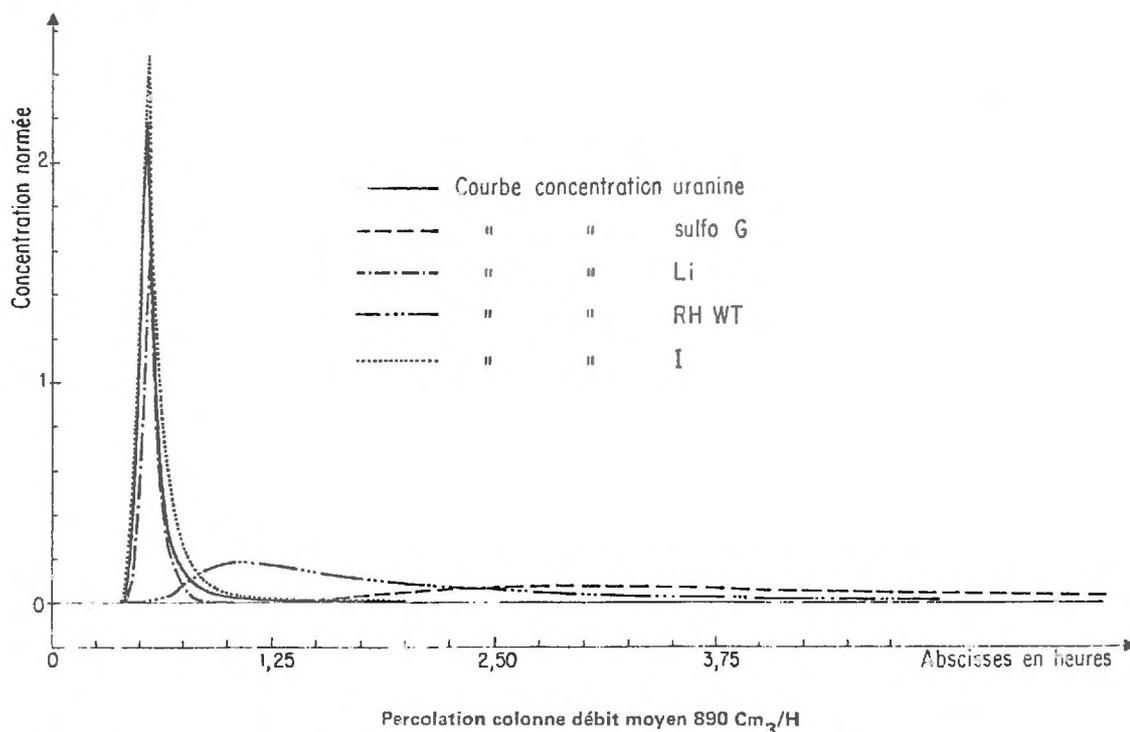


Figure 88 : Réponses Impulsionnelles de 5 substances miscibles à travers la colonne de sable de l'ISERE.

L'ion nitrate et le phénol non représentés figureraient dans le premier groupe [in MOLINARI-ROCHON (1976)]

- un premier groupe de substances qui migrent sensiblement de la même façon à travers le sable. Tous les temps de rétention moyens étant proches du temps théorique d'un soluté non retenu, ces substances peuvent être considérées comme de "bons traceurs" de l'eau à travers le sable de l'Isère. Ce sont : l'uranine, l'ion iodure, l'ion lithium, auxquels nous pouvons ajouter l'ion nitrate et le phénol.
- un deuxième groupe de substances dont les temps de rétention moyens sont plus importants et les traînées plus longues. Ces "mauvais traceurs" sont : la Rhodamine Wt, la Sulforhodamine G, et la Rhodamine B qui ne semble pas ressortir de la colonne (ou ressort à une concentration inférieure au seuil de détection).

Avant même de tenter une interprétation, nous pouvons faire une première constatation sur l'ordre d'apparition des colorants xanthéniques en sortie de colonne :

- uranine
- Rhodamine Wt
- Sulforhodamine G
- Rhodamine B (non détectée en sortie de colonne)

Nous distinguons également 3 sortes de bilan :

- uranine : taux de restitution élevé
- Rhodamine Wt } taux de restitution médiocre
- Sulforhodamine G }
- Rhodamine B : taux de restitution nul

Il y a donc une certaine concordance entre ces résultats et les conclusions des essais statiques concernant l'amplitude et la réversibilité des sorptions (5.2.1.e)

- l'uranine dont la fixation est peu prononcée et de plus réversible se restitue bien en un temps minimum
- la Rhodamine Wt et la Sulforhodamine G dont les fixations sont plus fortes et partiellement réversibles ont des temps moyens de passages plus importants et des taux de rétention médiocres
- la Rhodamine B qui se fixe fortement et de façon quasiment irréversible n'est pas détectée en sortie de colonne.

8.2.2.- COLONNE DE L'ECHANTILLON DE TERRAIN DE BONNAUD

a) Tableau récapitulatif des essais

Comme précédemment, nous avons, pour certaines substances, fait des injections dans différentes conditions hydrodynamiques. Le tableau suivant répertorie et analyse les résultats obtenus.

	Uranine	Rh.Wt	Sulfo.G	Rh.B	Tritium	NO ₃ ⁻	Phénol
Débit faible	* +	*	-	-	*	*	*
Débit fort	* *	*	-	-	* +	*	*

	Li ⁺	Cu ⁺⁺	Na ⁺	I ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁼	Cr ₂ O ₇ ⁼	Lindane
Débit fort	+	--	++	***	0*	0*	0*	*

- * : essai réussi
- + : essai médiocre
- 0 : essai non réussi
- : essai négatif

Rappelons (cf. 3.1.3.b-) que pour réaliser les essais à fort débit nous avons dû éliminer un certain pourcentage de fines particules, modifiant ainsi le matériau utilisé pour les essais statiques. Etant donné l'importance qu'ont les fines particules d'argile sur la rétention des traceurs, on conçoit que les essais effectués à fort débit ne seront pas comparables aux résultats obtenus en statique.

b) Dépouillement des réponses obtenues

Nous avons, comme précédemment, regroupé les temps caractéristiques et les bilans de restitution des réponses à des injections-impulsions dans le tableau 89 :

Essai	Substance	θ %	u cm/h	$t_0 = \frac{l}{u}$ mn	C inj	t arrivée mn	t modal mn	t moyen mn	t fin mn	Bilan
41	Uranine	0,31	11,3	213	$2,4 \cdot 10^{-6}$ M/l	75	164	300,6	640	80 % en 13 h
42	Uranine	"	12,02	201,24	$3,1 \cdot 10^{-6}$ M/l	122	186	248,17	480	91 %
43	Rh WT	"	10,1	239	$1,92 \cdot 10^{-6}$ M/l	138	267,5	532	1320	40 %
46	Tritium	"	8,2	294	$6,3 \cdot 10^{-6}$ Ci/l	161,5	258,2	362,6	714	70 %
47	NO ₃ ⁻	"	7,36	328,5	$2 \cdot 10^{-3}$ NO ₃ ⁻ /l	240	332,2	436	690	90 %
48	Sulfo. G	"	7,10	340,6	$2 \cdot 10^{-6}$ M/l	pas de restitution				0
49	Phénol	"	7,14	338,4	$2 \cdot 10^{-3}$ ϕ OH/l	264	374,1	381,4	505,5	42 %
51	Uranine	0,33	87,66	27,59	$1,95 \cdot 10^{-6}$ M/l	23,13	30,55	31,4	42,38	98 %
52	I ⁻	0,33	86,43	27,97	$1,98 \cdot 10^{-6}$ I ⁻ /l	22,13	29,4	29,75	37,75	100 %
53	Rh WT	0,33	90,2	26,81	$2,1 \cdot 10^{-6}$ M/l	27	39,22	48,54	80	44 %
54	Phénol	0,33	92,54	26,13	$1,96 \cdot 10^{-3}$ M/l	22,6	27,89	28,24	34,4	82 %
55	NO ₃ ⁻	0,33	89,49	27,02	$2 \cdot 10^{-3}$ NO ₃ ⁻ /l	23,8	28,46	30	35,6	90 %
56	Tritium	0,33	88,38	29	6,62 μ Ci/l	22,5	29,41	29,78	37,7	94 %
57	RhB	0,33	89,49	27,02	$2 \cdot 10^{-6}$ M/l	pas de restitution				0
58	Li ⁺	0,33	86,43	27,97	$1,02 \cdot 10^{-2}$ Li ⁺ /l	52	85,42	121,9	246,1	
59	Sulfo. G	0,33	82,37	29,36	$2 \cdot 10^{-6}$ M/l	pas de restitution				0
101	I ⁻	0,33	74,74	32,35	$1,89 \cdot 10^{-6}$ I ⁻ /l	24,3	33,1	34,02	45,4	100 %
201	I ⁻	0,33	77,08	31,37	$2,03 \cdot 10^{-6}$ I ⁻ /l	26	32,94	33,77	43	98 %
203	Lindane	0,33	86,3	28,01	$2,75 \cdot 10^{-6}$ M/l	29,1	44,56	53,61	98	96 %
204	Tritium	0,33	75,86	31,87	6 μ Ci/l	26,7	32,95	33,34	40,7	90 %
205	Uranine	0,33	81,86	29,54	$2,5 \cdot 10^{-7}$ M/l	25	32,8	34,17	43,9	95 %
206	Cu ⁺⁺	0,33	75,45	32,05	$1,42 \cdot 10^{-3}$ Cu ⁺⁺ /l	pas de restitution				0
206	SO ₄ ⁼	0,33	75,45	32,05	$1,88 \cdot 10^{-3}$ SO ₄ ⁼ /l	32	41,32	41,89	54	
207	Cr ₂ O ₇ ⁼	0,33	76,98	31,41	$3,85 \cdot 10^{-5}$ Cr ₆ /l	31,2	38,95	41,61	54,6	
208	Na ⁺	0,33	77,28	31,29	$2,2 \cdot 10^{-3}$ Na ⁺ /l	pas de restitution				0
208	Cl ⁻	0,33	77,28	31,29	$2,17 \cdot 10^{-3}$ Cl ⁻ /l	30,38	37,33	39,58	52,75	
209	Cr ₂ O ₇ ⁼	0,33	88,47	27,33	$3,1 \cdot 10^{-4}$ Cr ₆ /l	24/25	32,02	33,13	42,38	100 %
210	Na ⁺	0,33	82,16	29,43	$2,04 \cdot 10^{-2}$ Na ⁺ /l	68	116,7	124,7	195,5	77 %
210	Cl ⁻	0,33	82,16	29,43	$1,97 \cdot 10^{-2}$ Cl ⁻ /l	26,13	33,84	36,54	45	70 % en 100m
211	Cu ⁺⁺	0,33	88,47	27,33	$1,42 \cdot 10^{-2}$ Cu ⁺⁺ /l	pas de restitution				0
211	SO ₄ ⁼	0,33	88,47	27,33	$1,88 \cdot 10^{-2}$ SO ₄ ⁼ /l	25,7	34,45	35,33	47,3	100 %

Nota : Essais 41 à 49 échantillon de BONNAUD utilisé en statique

Essais 51 à 211 échantillon après élimination des fines particules.

Figure 89 : Tableau récapitulatif des essais effectués sur la colonne de terrain de BONNAUD

c) Commentaires sur ces Réponses Impulsionnelles

Les figures 90 à 101 donnent les tracés de quelques-unes de ces courbes lissées et relevées à la table de lecture. Nous pouvons faire les mêmes remarques que pour le sable de l'Isère quant à la forme des pics obtenus. Les différences entre les essais à fort et faible débit sont plus marquées que pour le sable de l'Isère. Ceci peut s'expliquer par la variation plus importante du facteur vitesse (10-90 cm/h au lieu de 20-90 cm/h) et surtout par la modification du matériau.

Pour mettre en évidence les variations importantes du temps de rétention moyen d'une substance à l'autre, nous avons, une fois encore, représenté les réponses pour plusieurs solutés sur une même figure. Sur les figures 102 et 103, nous pouvons encore distinguer 2 groupes :

- les "bons traceurs" : l'ion iodure, l'eau tritiée, le phénol, l'ion nitrate, l'uranine, auxquels nous pouvons ajouter (cf. tableau figure 89) l'ion chlorure, l'ion sulfate et l'ion bichromate qui ne sont pas représentés sur les figures.
- les "mauvais traceurs" : la Rhodamine Wt, le lindane, le lithium et (cf. tableau figure 89) la Rhodamine B, la Sulforhodamine G, l'ion cuivre, l'ion sodium qui n'apparaissent pas sur les figures.

Comme pour le sable de l'Isère, nous constatons que l'ordre d'apparition des traceurs fluorescents détectés en sortie de colonne est le même que celui des isothermes de sorption et que les bilans sont cohérents avec la plus ou moins grande réversibilité des fixations (cf. 5.2.2.e). La non-détection de la Sulforhodamine G, qui a quasiment la même isotherme de sorption réversible que la Rhodamine Wt, peut s'expliquer par sa plus forte interaction irréversible mise en évidence par la comparaison des isothermes de fixation globale (Fig. 60 et 61).

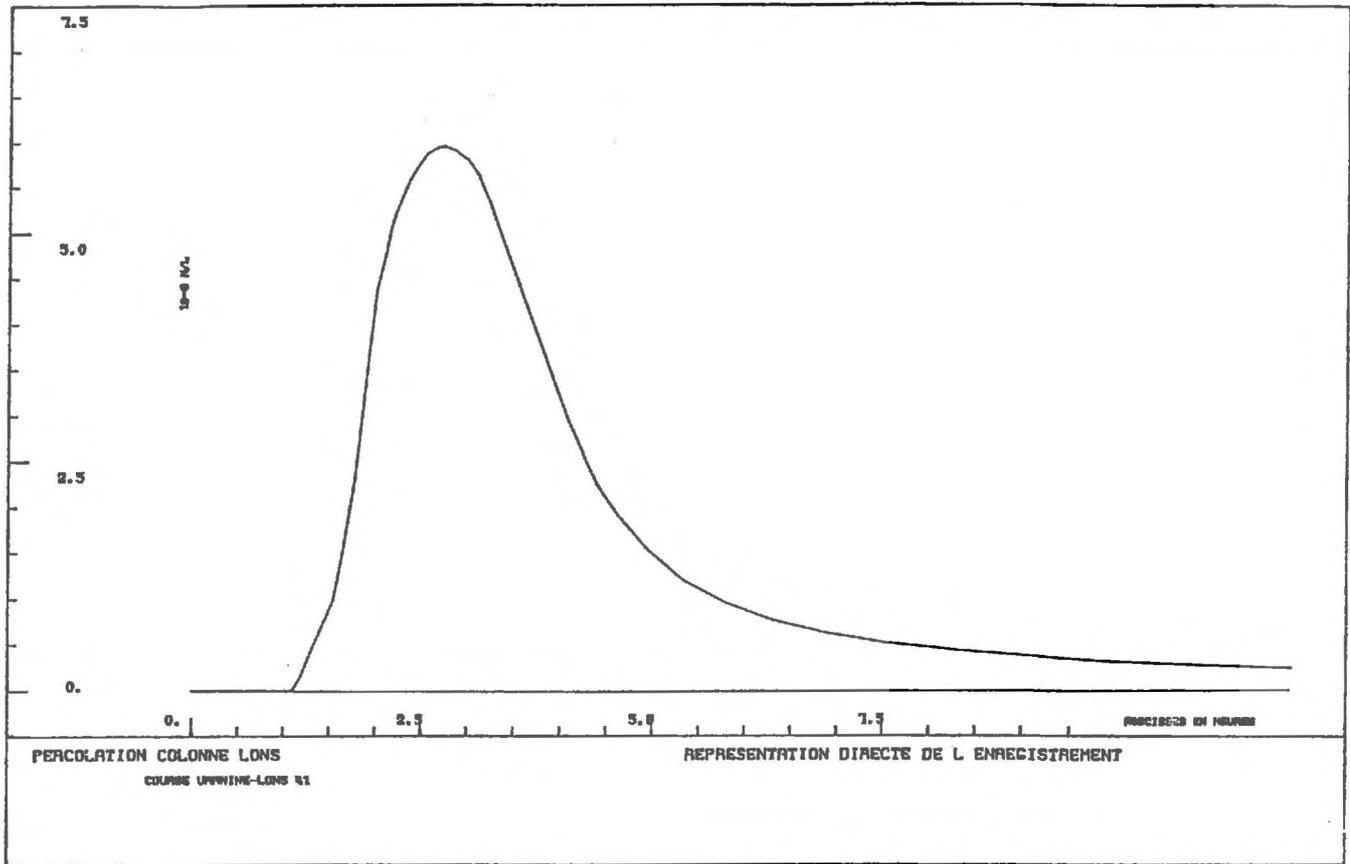


Figure 90 : Réponse Impulsionnelle de l'uranine à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD utilisé en statique

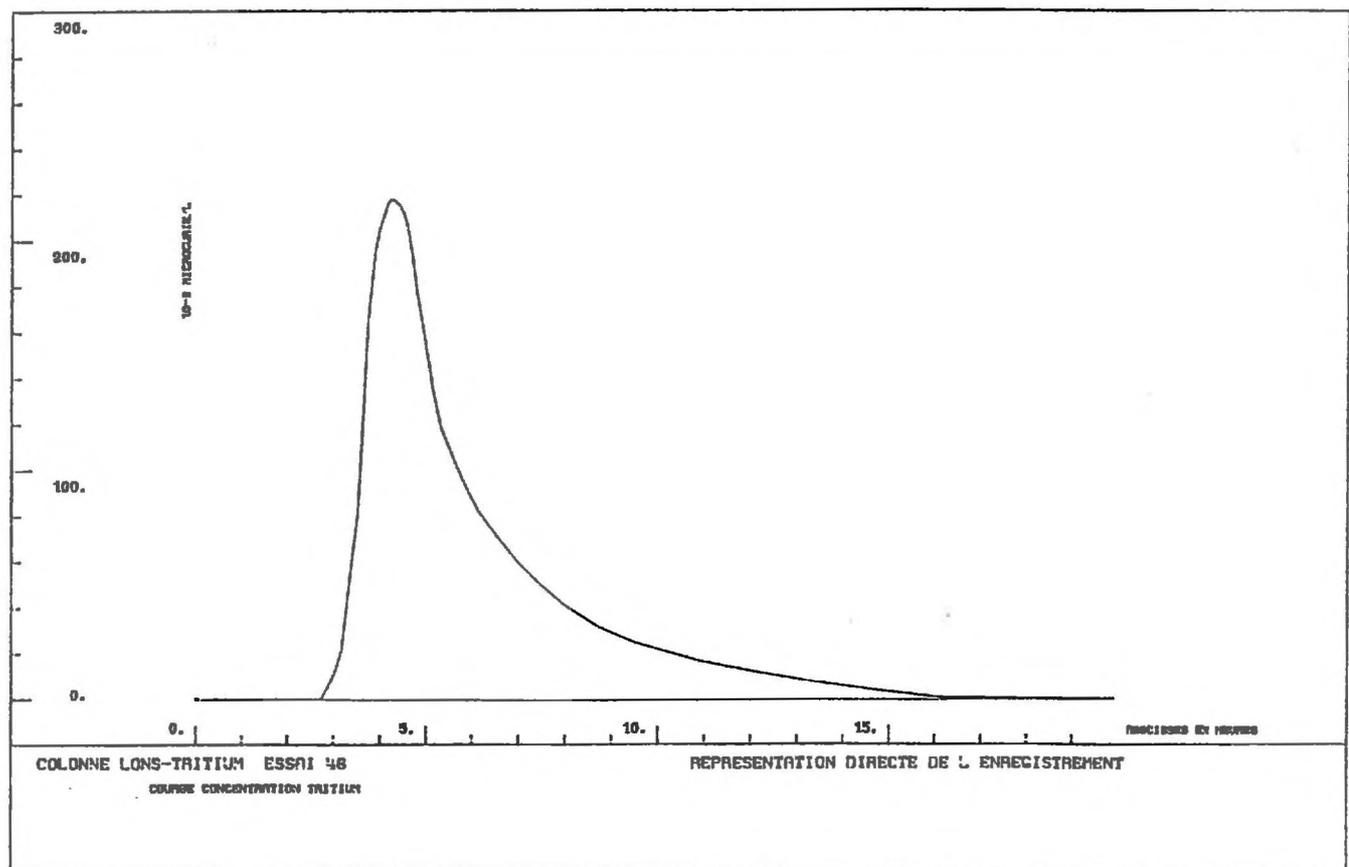


Figure 91 : Réponse Impulsionnelle de l'eau tritiée à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD utilisé en statique

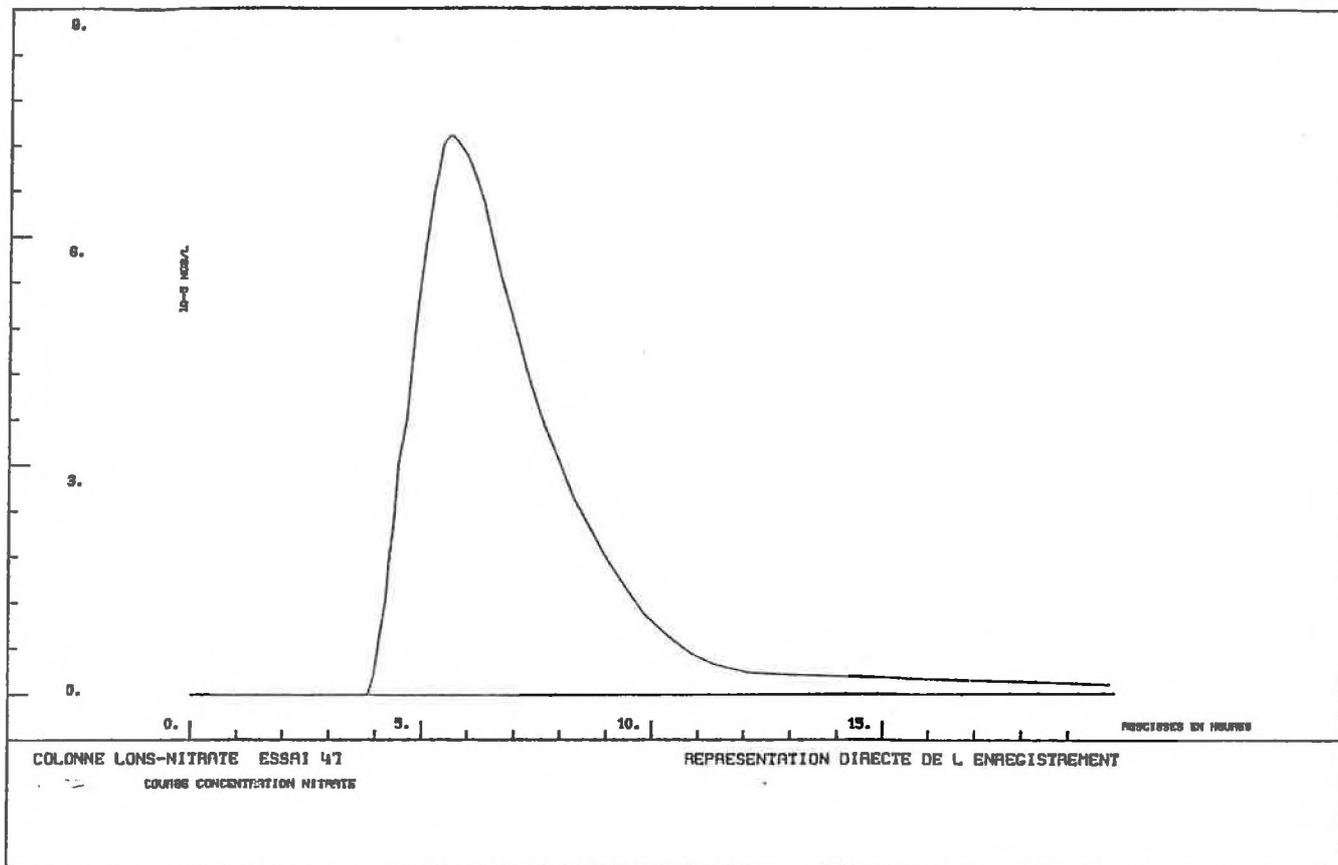


Figure 92 : Réponse Impulsionnelle de l'ion nitrate à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD utilisé en statique

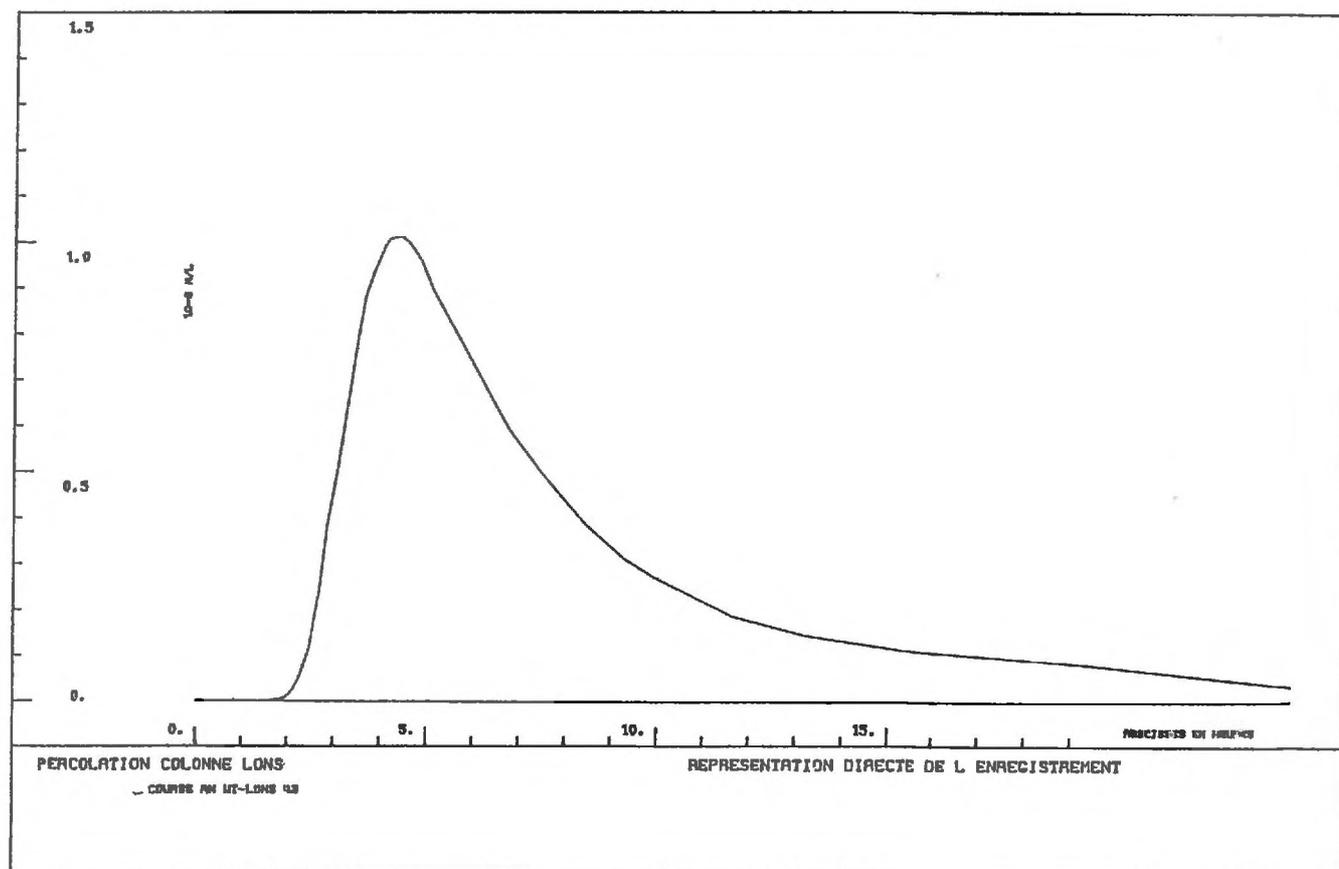


Figure 93 : Réponse Impulsionnelle de la Rhodamine Wt à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD utilisé en statique

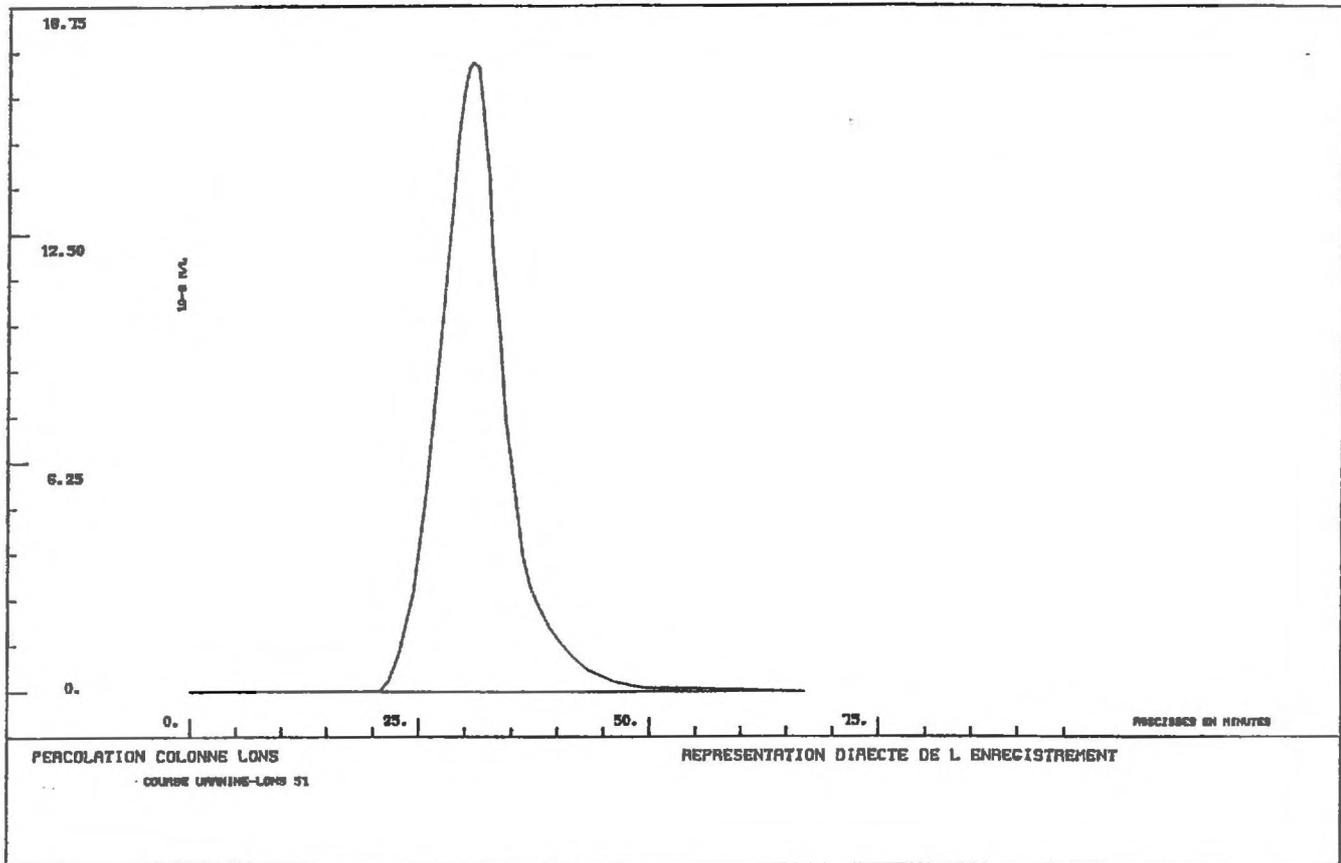


Figure 94 : Réponse Impulsionnelle de l'uranine à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD lavé d'une partie des fines particules.

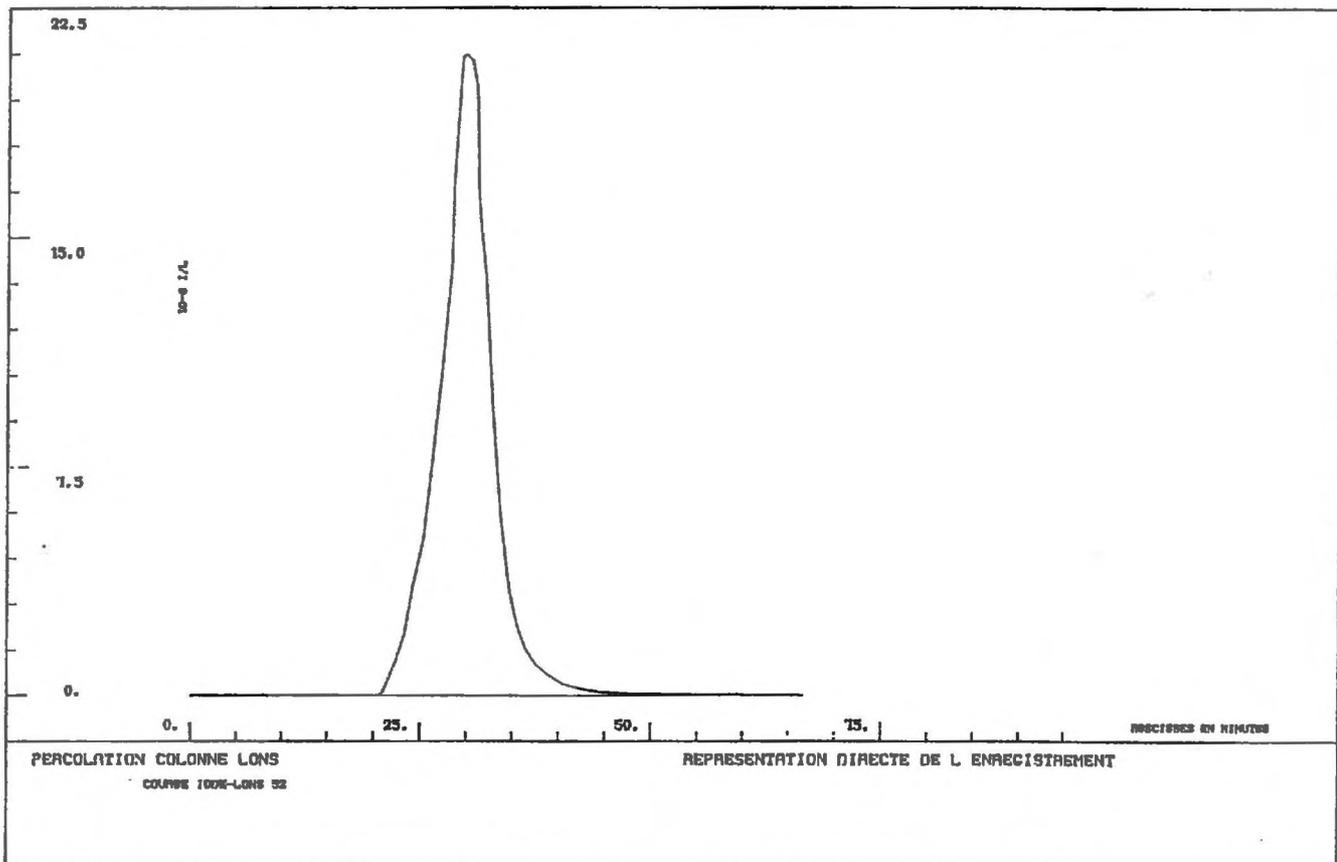


Figure 95 : Réponse Impulsionnelle de l'ion iodure à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD lavé.

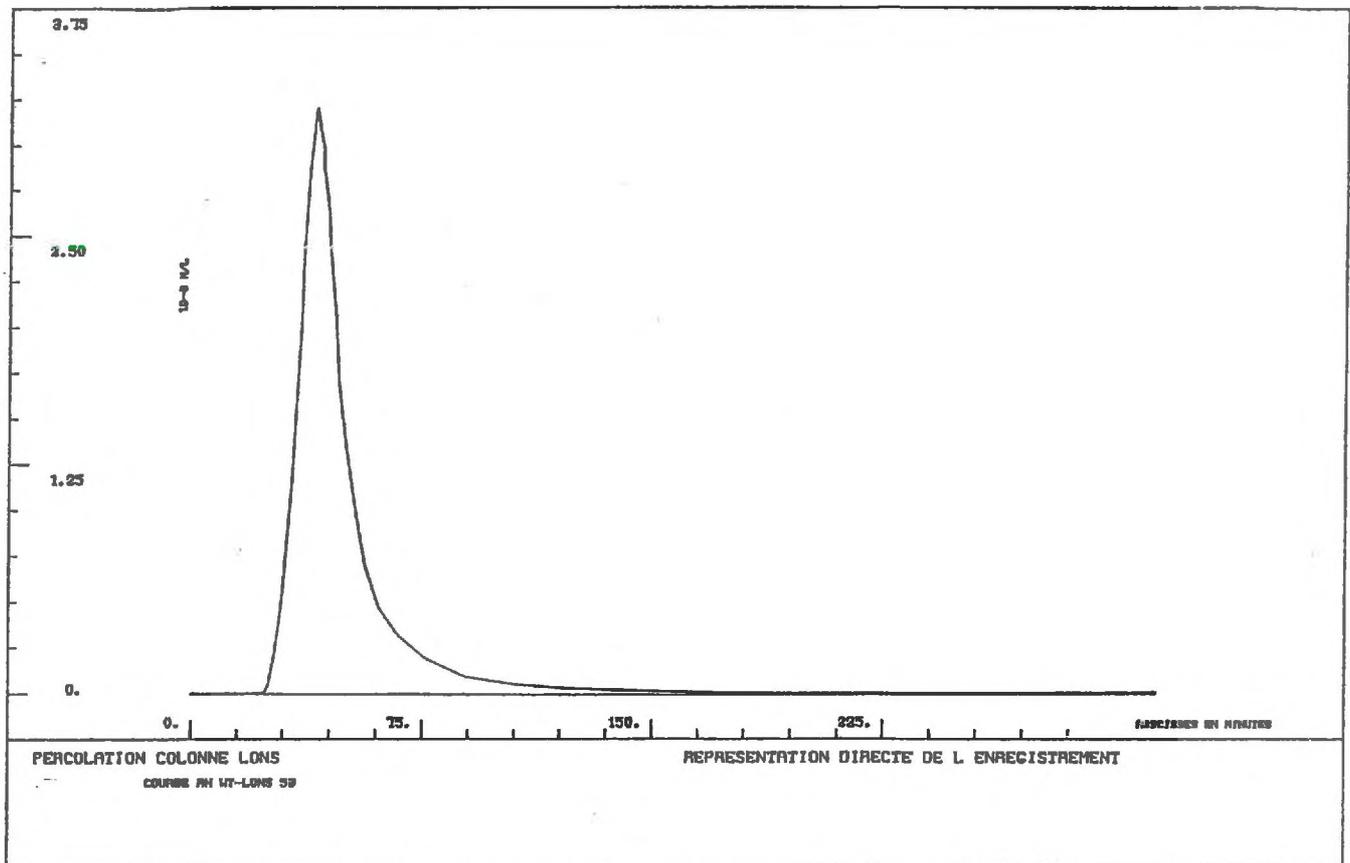


Figure 96 : Réponse Impulsionnelle de la Rhodamine Wt à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD lavé.

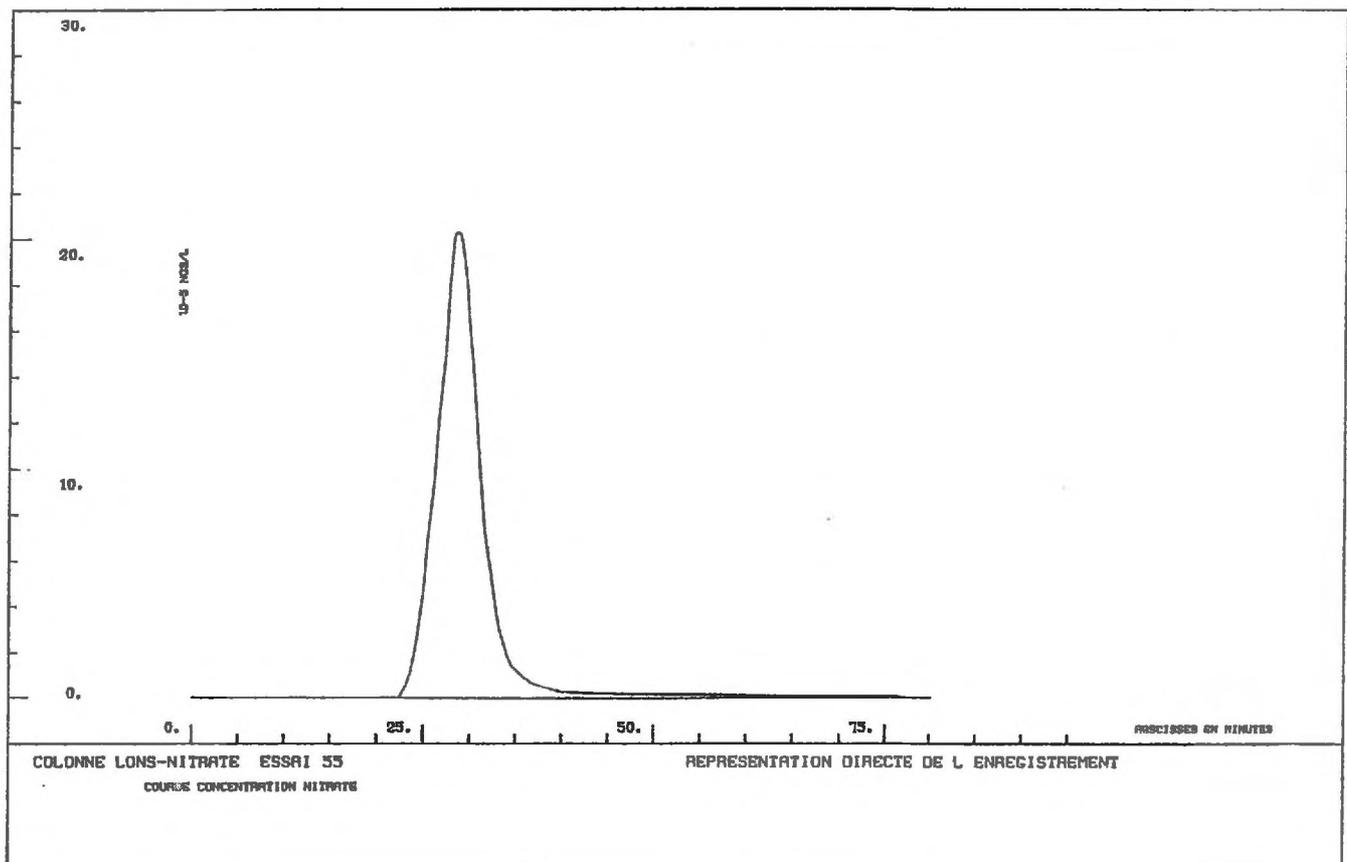


Figure 97 : Réponse Impulsionnelle de l'ion nitrate à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD lavé.

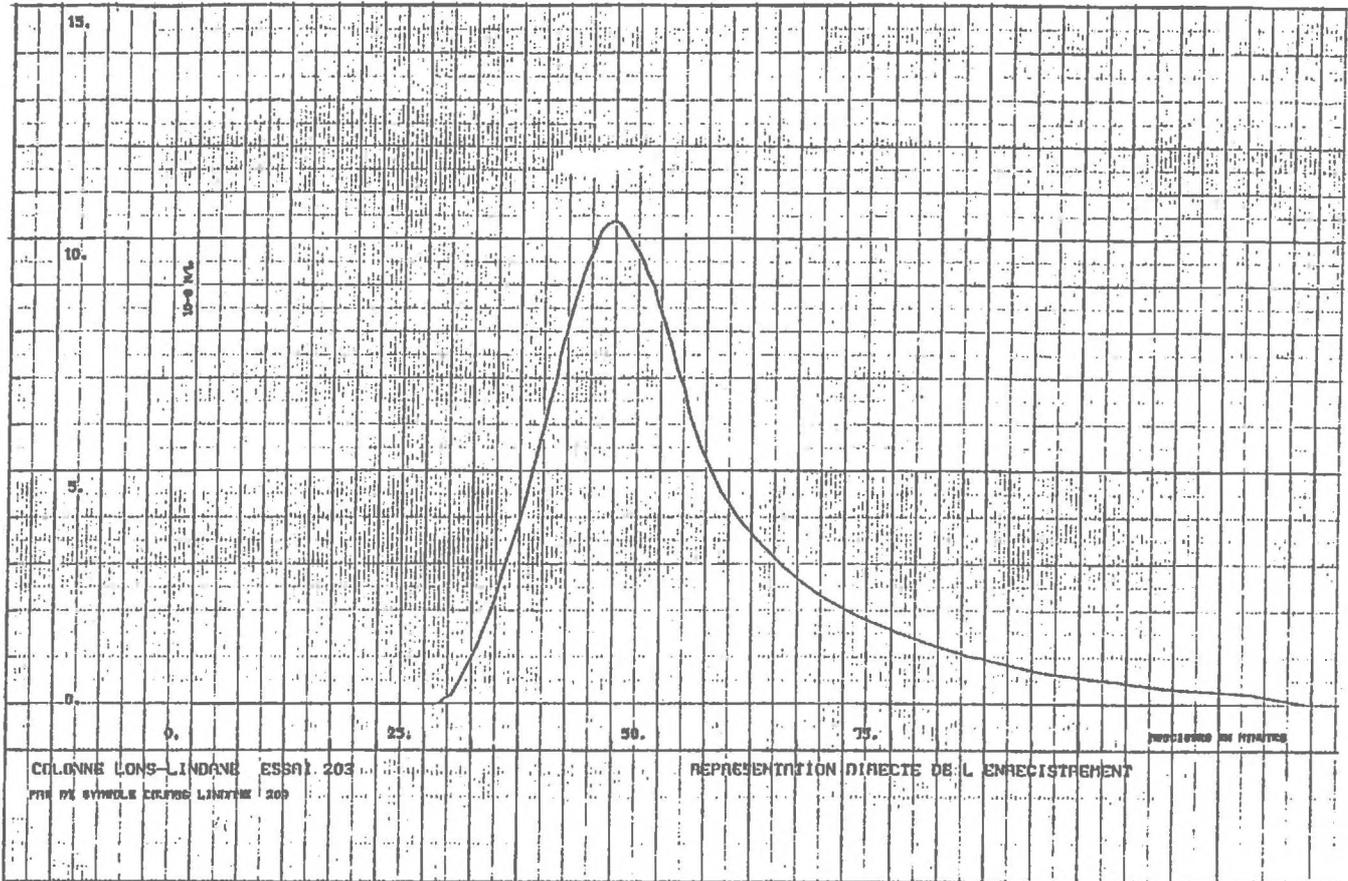


Figure 98 : Réponse Impulsionnelle du lindane à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD lavé.

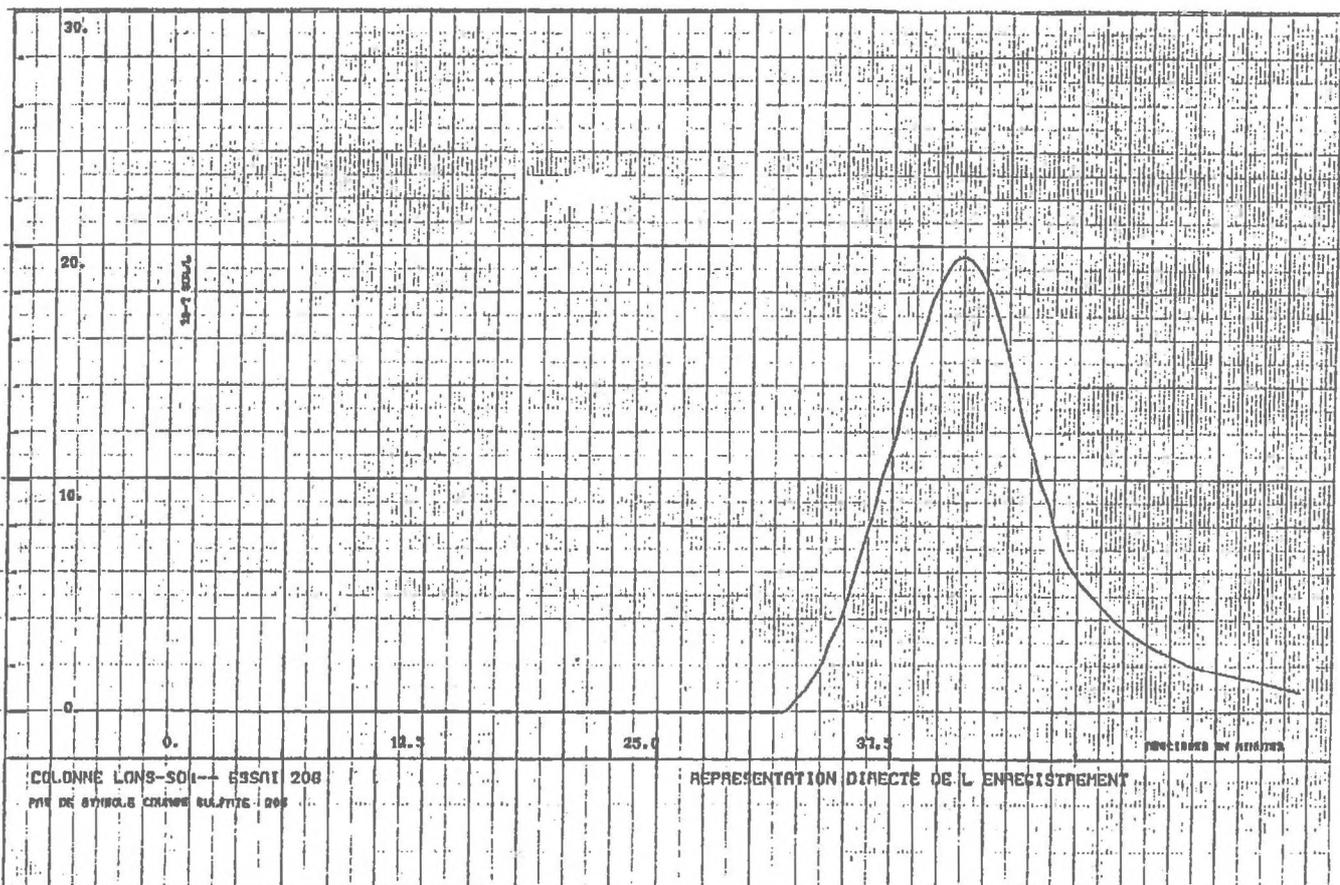


Figure 99 : Réponse Impulsionnelle de l'ion sulfate à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD lavé.

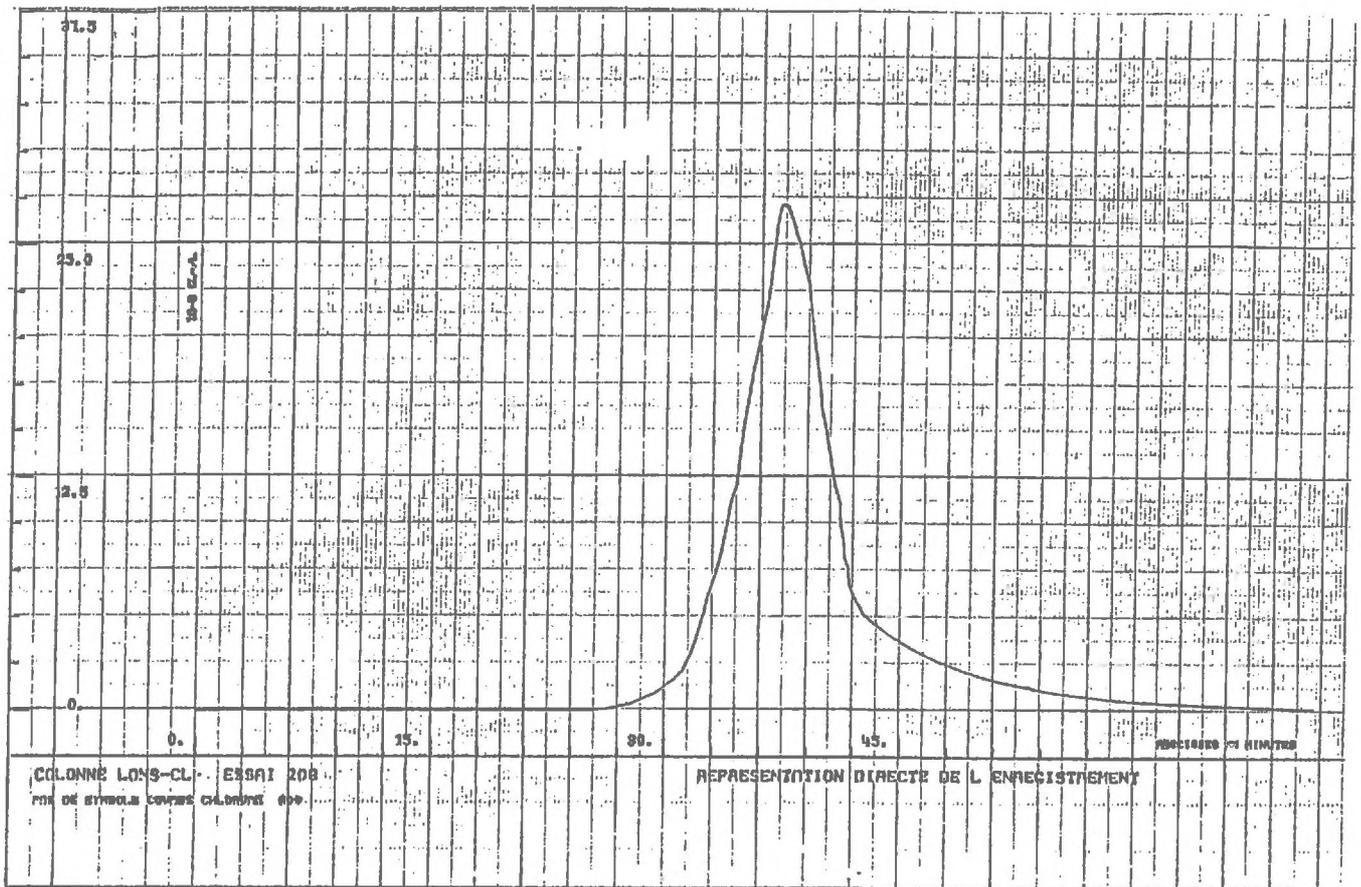


Figure 100 : Réponse Impulsionnelle de l'ion chlorure à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD lavé.

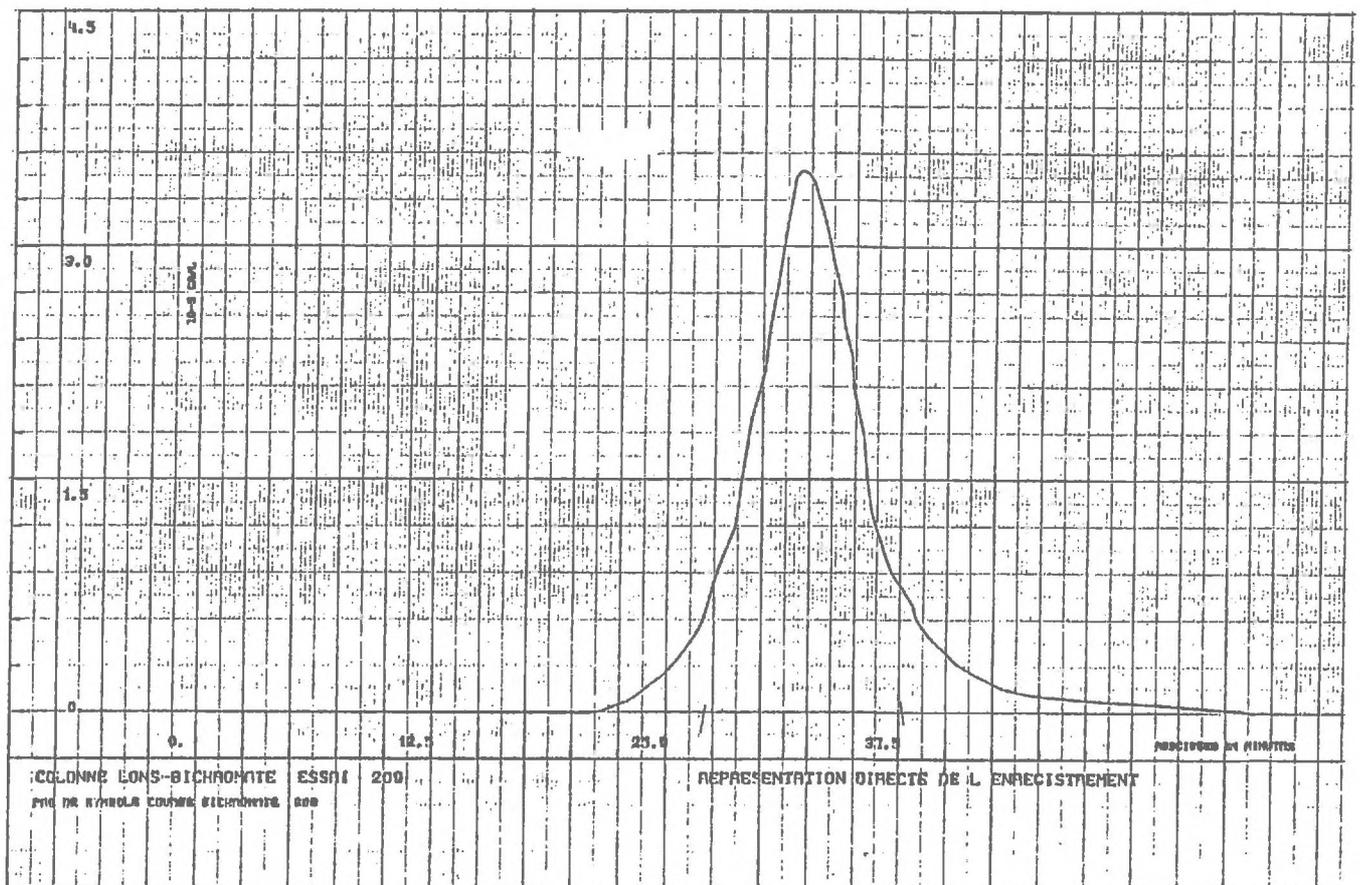


Figure 101 : Réponse Impulsionnelle de l'ion bichromate à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD lavé.

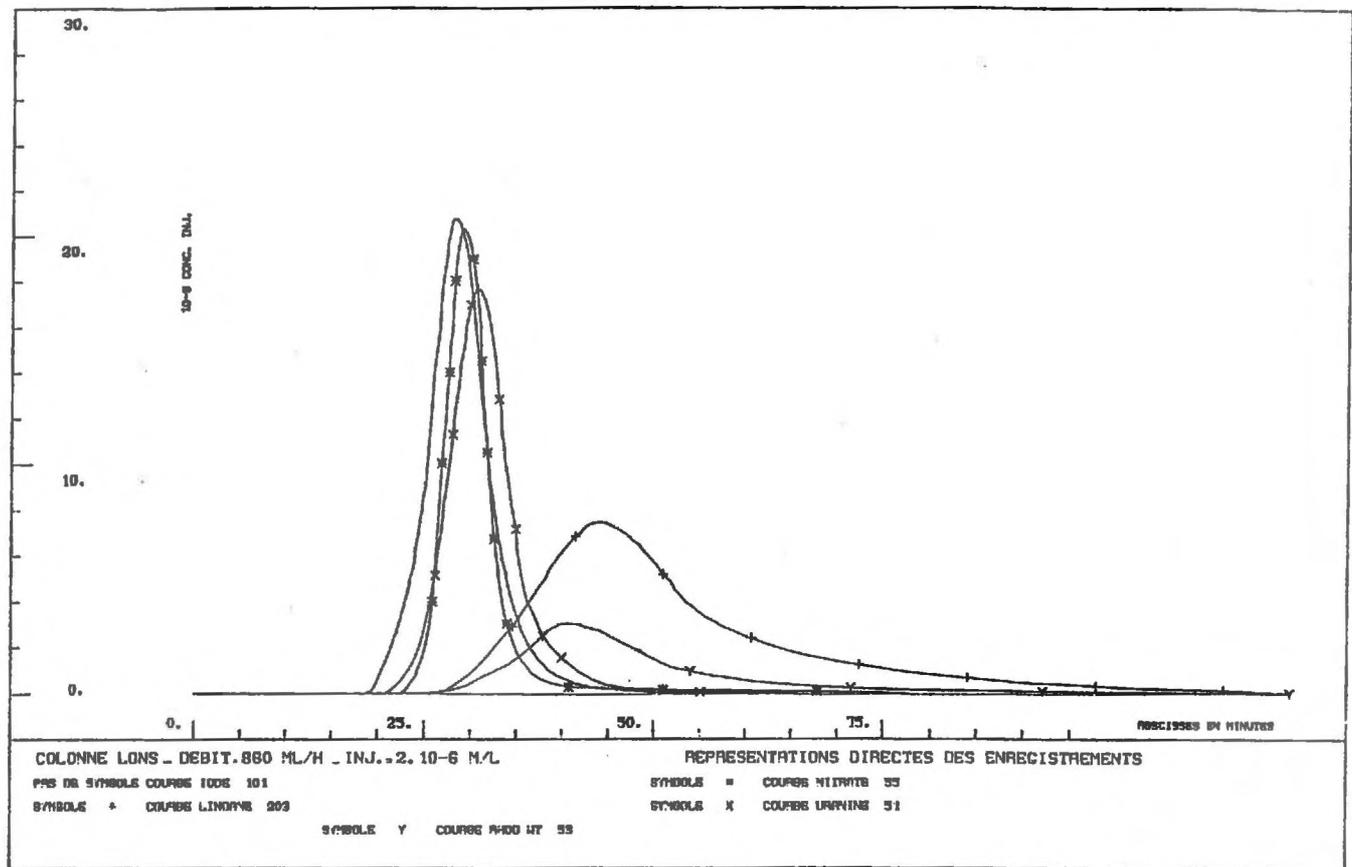


Figure 102 : Réponses Impulsionnelles à un même débit de 5 substances à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD lavé.

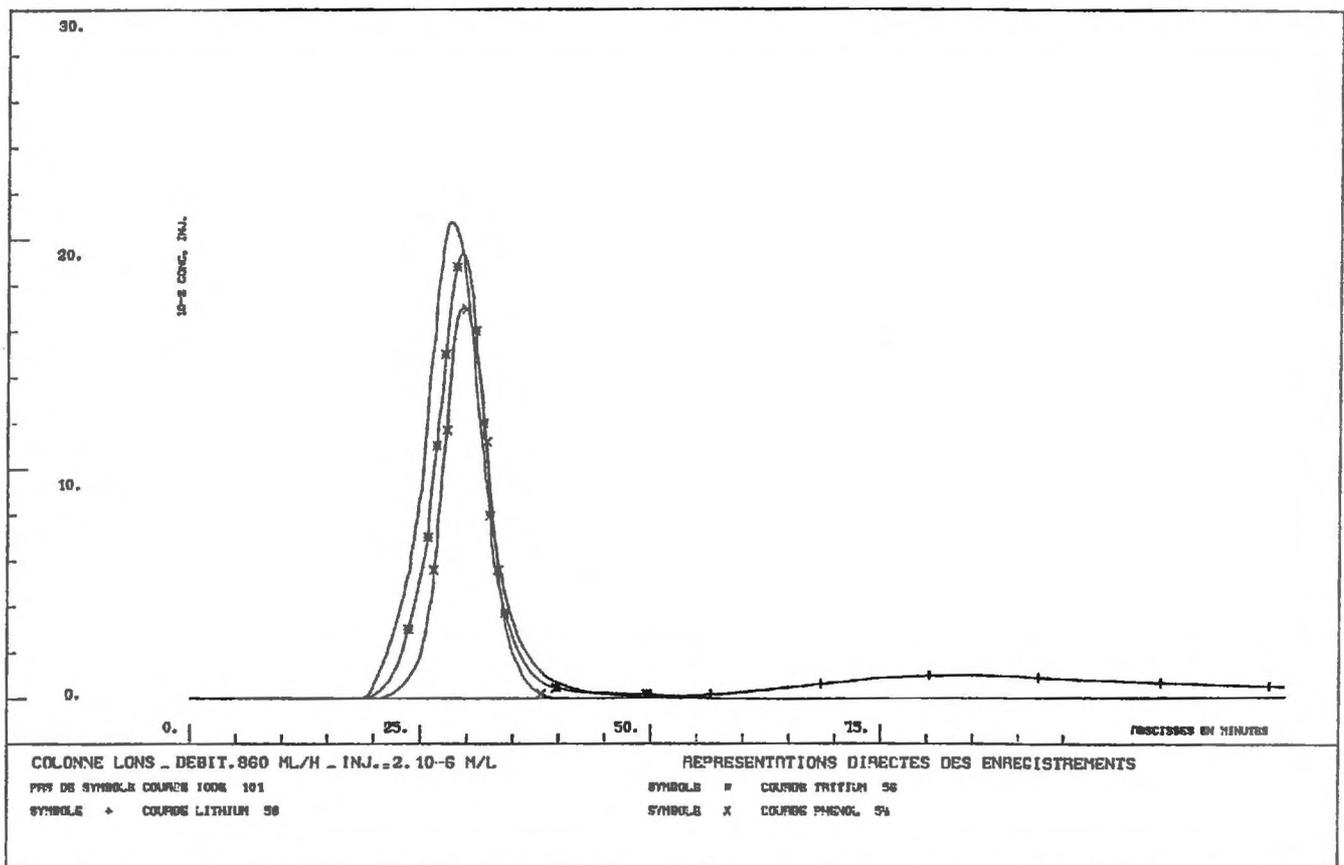


Figure 103 : Réponses Impulsionnelles à un même débit de 4 substances à travers la colonne de l'échantillon de terrain de BONNAUD lavé.

CHAPITRE 9
 INTERPRETATION DES ESSAIS DYNAMIQUES
 EN LABORATOIRE - CORRELATION AVEC LES ESSAIS STATIQUES

9.1.- PARTI ADOPTE

La comparaison sommaire des Réponses Impulsionnelles (R.I.) obtenues par percolation sur les deux matériaux polycomposés permet de classer les substances en deux groupes bien distincts :

a) Premier groupe :

On peut y classer des substances très diverses telles que les anions iodure ; nitrate, bichromate, chlorure, l'eau tritiée, le phénol, l'uranine, le lindane dont la caractéristique commune est le rendement de restitution important (> 90 %). Dans ce groupe, le lindane se distingue des autres substances par l'importance de son temps moyen de transfert à travers la colonne.

b) Deuxième groupe :

Nous y placerons toutes les autres substances dont les vitesses apparentes de migration sont plus faibles et dont la restitution est moins complète (rendement faible). Le transfert de la substance est alors manifestement modifié par une disparition du soluté au sein du milieu poreux. Nous remarquons que toutes ont un caractère cationique plus ou moins marqué.

9.1.1.- ANALYSE DU COMPORTEMENT DES SUBSTANCES DU PREMIER GROUPE

a) Choix de modèles d'interprétation

L'excellent bilan de restitution qui caractérise ces substances peut avoir deux significations :

- il n'y a pas d'interaction avec la matrice solide
- les processus de sorption sont presque totalement réversibles.

Dans le premier cas l'interprétation consisterait à tenter d'identifier les Réponses Impulsionnelles avec des réponses obtenues avec le modèle de propagation le plus simple c'est-à-dire le modèle "Piston dispersif" (PD) (cf. 7.3.2.-). Ce modèle est le plus fréquemment invoqué par les ingénieurs pour l'interprétation des études de transfert de fluides et un programme de calcul a été mis au point au S.A.R.R. ajustant automatiquement l'unique paramètre D, coefficient de dispersion.

Dans le deuxième cas, si nous faisons l'hypothèse simplificatrice de linéarité des phénomènes d'interaction, deux modèles d'interprétation pratiques sont envisageables.

- si la cinétique de transfert peut être considérée comme instantanée, nous sommes dans les conditions d'application du modèle P.D.E.I. (cf. 7.3.3.-).
- si la cinétique de transfert est du premier ordre, nous sommes dans les conditions d'application des modèles PDE-MCE (cf. 7.3.4.-).

b) Limitation de ce choix

Le lindane dont la restitution est nettement retardée par rapport aux autres substances (iodure ou eau tritiée par exemple), appartient à ce premier groupe puisque son bilan de restitution est bon (96 %).

Si nous ajustons le paramètre D du modèle P.D. avec la R.I. obtenue avec l'iodure (par exemple) nous définissons le facteur σ (caractéristique de la colonne de matériau) de la relation hydrodynamique donnée en 6.1.3.c.- : $\frac{D}{D_0} = \sigma \left(\frac{ud}{D_0}\right)^{1,2}$.

En appliquant cette relation, ainsi parfaitement définie, au lindane, nous obtenons le paramètre D caractérisant sa migration. La courbe, imposée par D, étant trop éloignée de la réponse réelle obtenue avec le lindane, nous avons été conduit à abandonner le modèle simple P.D.

Il faudra donc, dans notre interprétation, tenir compte des interactions solide-solution.

Les vitesses interstitielles élevées (u) que nous avons imposées pour tous les essais, ne nous permettent pas de considérer instantanées les cinétiques de sorption. Cette prise en considération de la rapidité plus ou moins grande du transfert entre phase, nous conduit à éliminer pour ces substances le modèle P.D.E.I.

Dans les limites de complexité dans la modélisation que nous nous sommes fixés, ne restent à notre disposition que les modèles PDE et MCE en faisant l'approximation nécessaire à leur emploi, à savoir celle de linéarité de l'isotherme et de la cinétique.

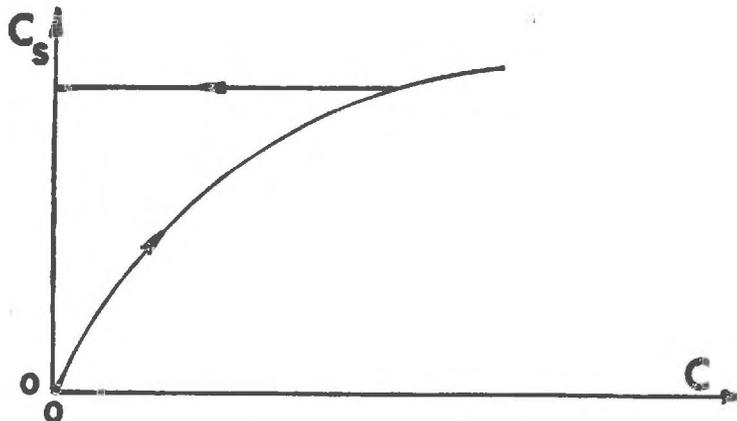
9.1.2.- ANALYSE DU COMPORTEMENT DES SUBSTANCES DU DEUXIEME GROUPE

Ces substances se distinguent des précédentes par la médiocrité de leur bilan de restitution caractérisant une irréversibilité plus ou moins grande de leur fixation.

Cette non-réversibilité n'est peut être qu'apparente les substances pouvant être restituées lentement et à des concentrations inférieures au seuil de détectabilité des appareils de mesure.

Pour tenir compte de l'irréversibilité des fixations deux possibilités sont envisageables :

- la fixation est totalement irréversible, ce qui correspondrait à des isothermes de fixation et de désorption du type suivant.

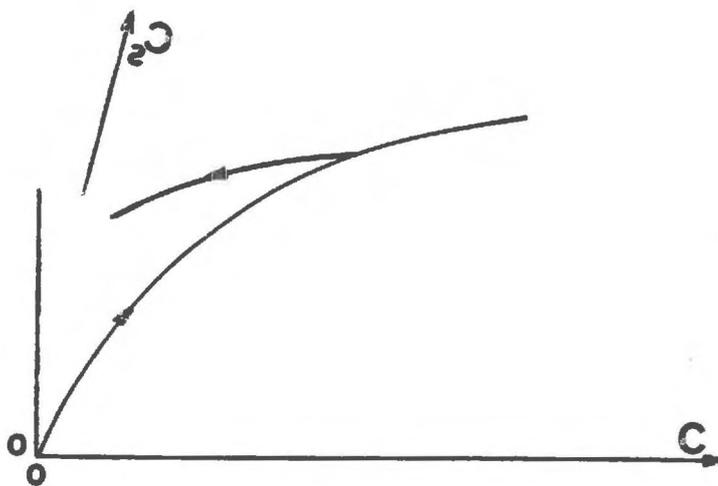


Dans ce cas, en supposant que la cinétique de fixation est du premier ordre et que les concentrations sont suffisamment faibles pour que l'on puisse supposer que le solide est loin de son état de saturation, nous pouvons proposer l'équation de propagation suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-n}{n} \frac{\partial c_s}{\partial t} \\ \frac{\partial c_s}{\partial t} = kc \end{array} \right.$$

Les courbes de restitution correspondant à un tel modèle auraient toutes des temps moyens de passage voisins du temps théorique de l'eau. Ce n'est manifestement pas le cas (cf. 8.2.1.b et 8.2.2.b) pour des substances comme la Rhodamine Wt, la Sulforhodamine G, la Rhodamine B ou la plupart des cations utilisés.

- la fixation n'est que partiellement réversible ce qui correspondrait à des isothermes de fixation et de désorption du type suivant :



Remarquons que presque toutes les isothermes obtenues par nos essais statiques (à l'exception de celles de l'uranine) sont de ce type.

Il faudrait alors faire appel à des modèles du type de ceux décrits en 7.2.3.-. L'ajustement à de tels modèles impliquerait des méthodes de calcul numérique peu commodes pour le praticien de terrain. De plus le nombre de paramètres de ces modèles dépasse très souvent le nombre optimal de paramètres ajustables pour les modèles dynamiques fondés sur l'exploitation d'un couple de signaux entrée-sortie. [VILLERMAUX (1977)].

Dans le domaine de complexité dans la modélisation que nous nous sommes fixés, il ne nous sera donc pas possible d'interpréter ces courbes de restitution des substances du deuxième groupe.

9.2.- AJUSTEMENT AU MODELE PDE DES SUBSTANCES "BONS TRACEURS"

9.2.1.- METHODE D'APPROCHE

N'ayant pas à notre disposition le programme d'ajustement automatique au modèle PDE couramment utilisé à l'ENSIC de Nancy par VILLERMAUX et ses collaborateurs, nous avons mis au point un programme de simulation numérique pouvant être traité par une calculatrice programmable H.P. 9825. Ce programme (cf. annexe) ne fait pas les ajustements qui ont été faits "de visu" après évaluation de 2 des 3 paramètres.

a) Evaluation du paramètre de dispersion

Pour cette approche du paramètre D, nous avons utilisé la relation empirique couramment employée par les hydrodynamiciens (cf. 6.1.2.c.).

$$\frac{D}{D_0} = \sigma \left(\frac{ud}{D_0} \right)^{1,2}$$

où σ est un degré d'hétérogénéité du milieu à l'échelle centimétrique [RAIMONDI, GARDNER, PETRICK (1959)]. Ce coefficient est égal à 1 pour les milieux bien homogènes constitués de grains sphériques tous égaux et à une valeur de l'ordre de quelques unités (jusqu'à une dizaine) pour les milieux hétérogènes [MARLE (1972)]. Etant donné son domaine de variation nous l'avons pris arbitrairement égal au coefficient d'uniformité $\frac{d_{85}}{d_{15}}$ (cf. 3.1.3.-).

Les tableaux suivants donnent les valeurs des coefficients de dispersion D et du critère de PECLET $P = \frac{uL}{D}$ obtenus pour tous les essais :

Sable de l'Isère $d = 0,03 \text{ cm}$ $\sigma = 3,24 \frac{d_{85}}{d_{15}}$

Essai	01	02	03	12	21	27	31	33	34
Substance	Ur	Ur	Ur	Ur	Ur	I ⁻	Ur	NO ₃ ⁻	Phénol
D _o (cm ² /h)	0,032					0,041	0,032	0,069	0,030
u (cm/h)	60,8	60,6	62,1	19,4	83,5	82,6	86,3	85,7	85,8
D (cm ² /h)	13,3	13,2	13,6	3,4	19,4	18,2	20,2	17,2	20,3
P	184	185	184	230	173	183	172	201	170

Echantillon de BONNAUD $d = 0,03 \text{ cm}$ $\sigma = 2,77 \frac{d_{85}}{d_{15}}$

	Echantillon utilisé en statique					Echantillon lavé				
Essai	41	42	46	47	49	51	52	54	55	56
Substance	Ur	Ur	Tritium	NO ₃ ⁻	Phénol	Ur	I ⁻	Phénol	NO ₃ ⁻	Tritium
D _o (cm ² /h)	0,032		0,088	0,069	0,030	0,032	0,041	0,030	0,069	0,088
u (cm/h)	11,3	12,02	8,2	7,36	7,14	87,7	86,4	92,5	89,5	88,4
D (cm ² /h)	1,5	1,6	0,84	0,8	0,9	17,6	16,5	1,9	15,5	14,5
P	303	303	393	371	320	201	211	196	233	246

Echantillon lavé								
Essai	101	201	203	204	205	209	210	211
Substance	I ⁻	I ⁻	Lindane	Tritium	Ur	Cr ₂ O ₇ ⁼	Cl ⁻	SO ₄ ⁼
D _o (cm ² /h)	0,041		0,045	0,088	0,032	0,039	0,073	0,039
u(cm/h)	74,7	77,1	86,3	75,9	81,9	88,5	82,2	88,5
D(cm ² /h)	13,8	14,4	16,1	12,1	16,2	17,1	13,8	17,1
P	218	216	216	253	204	209	240	209

b) Evaluation du paramètre d'équilibre

Le temps moyen de passage (t_R) de chaque substance dans le système constitué par la colonne de milieu poreux est calculé à partir des valeurs expérimentales au moyen d'un programme de calcul utilisé au S.A.R.R. et donnant le moment d'ordre un de la Réponse Impulsionnelle. Connaissant la vitesse moyenne théorique de l'eau $t_o = \frac{L}{u} = \frac{V_n}{Q}$, nous obtenons le paramètre $R = \frac{t_o}{t_R}$ (cf. 7.3.4.d).

Nous concevons aisément que cette valeur n'est qu'apprôchée étant donné les erreurs qui peuvent être faites dans le calcul du moment d'ordre un de la réponse, notamment en tronquant la traînée des pics.

A partir de R, nous obtenons directement la constante d'équilibre de partage : (cf. 7.3.4.)

$$K = \frac{1 - R}{R} / \frac{1 - n}{n}$$

Les tableaux suivants donnent les valeurs de K ainsi obtenues pour tous les essais.

Sable de l'Isère

Essai	01	02	03	12	21	27	31	33	34
Substance	Uranine					I ⁻	Ur	NO ₃ ⁻	Phénol
t _o (h)	0,66	0,67	0,65	2,08	0,48	0,49	0,47	0,47	0,47
t _R (h)	0,74	0,78	0,74	2,49	0,56	0,51	0,51	0,50	0,52
R	0,9	0,85	0,88	0,83	0,86	0,95	0,92	0,94	0,9
n	0,38	0,38	0,38	0,36	0,36	0,35	0,36	0,35	0,35
K	0,068	0,108	0,084	0,115	0,092	0,028	0,049	0,034	0,06

Echantillon de BONNAUD

	Echantillon utilisé en statique					Echantillon lavé				
Essai	41	42	46	47	49	51	52	54	55	56
Substance	Ur	Ur	Tritium	NO ₃ ⁻	Phénol	Ur	I ⁻	Phénol	NO ₃ ⁻	Tritium
t _o (h)	3,55	3,35	4,9	5,48	5,64	0,46	0,47	0,44	0,45	0,48
t _R (h)	5,01	4,14	6,04	7,27	6,36	0,52	0,5	0,47	0,5	0,5
R	0,71	0,81	0,81	0,75	0,89	0,88	0,94	0,93	0,9	0,97
n	0,31	0,31	0,31	0,31	0,31	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
K	0,184	0,105	0,105	0,150	0,056	0,067	0,031	0,037	0,055	0,015

	Echantillon lavé							
Essai	101	201	203	204	205	209	210	211
Substance	I ⁻	I ⁻	Lindane	Tritium	Ur	Cr ₂ O ₇ ⁼	Cl ⁻	SO ₄ ⁼
t _o (h)	0,54	0,52	0,47	0,53	0,49	0,46	0,49	0,46
t _R (h)	0,5	0,57	0,89	0,56	0,57	0,55	0,61	0,59
R	0,95	0,93	0,52	0,95	0,86	0,82	0,8	0,77
n	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33	0,33
K	0,026	0,037	0,455	0,026	0,08	0,108	0,123	0,147

c) Evaluation du paramètre cinétique

VILLERMAUX (1973) a mis au point des relations empiriques liant les 3 paramètres du modèle MCE à certains critères de forme. En travaillant en temps réduit, il peut être intéressant d'approcher ainsi la valeur du paramètre cinétique.

Pour notre part, nous avons procédé par essais successifs.

9.2.2.- RESULTATS DE QUELQUES AJUSTEMENTS

Nous remercions M. SCHWEICH d'avoir bien voulu réaliser pour nous quelques ajustements avec les méthodes dont dispose l'ENSIC.

Les figures 104 et 105 représentent les résultats d'ajustements (au modèle MCE) faits en temps réduit, (référence au temps moyen de passage) sur les Distributions des Temps de Séjour (D.T.S.) de l'uranine à travers le sable de l'Isère. Rappelons que la D.T.S. est la Réponse Impulsionnelle normée.

Uranine - Sable Isère
Essai 12

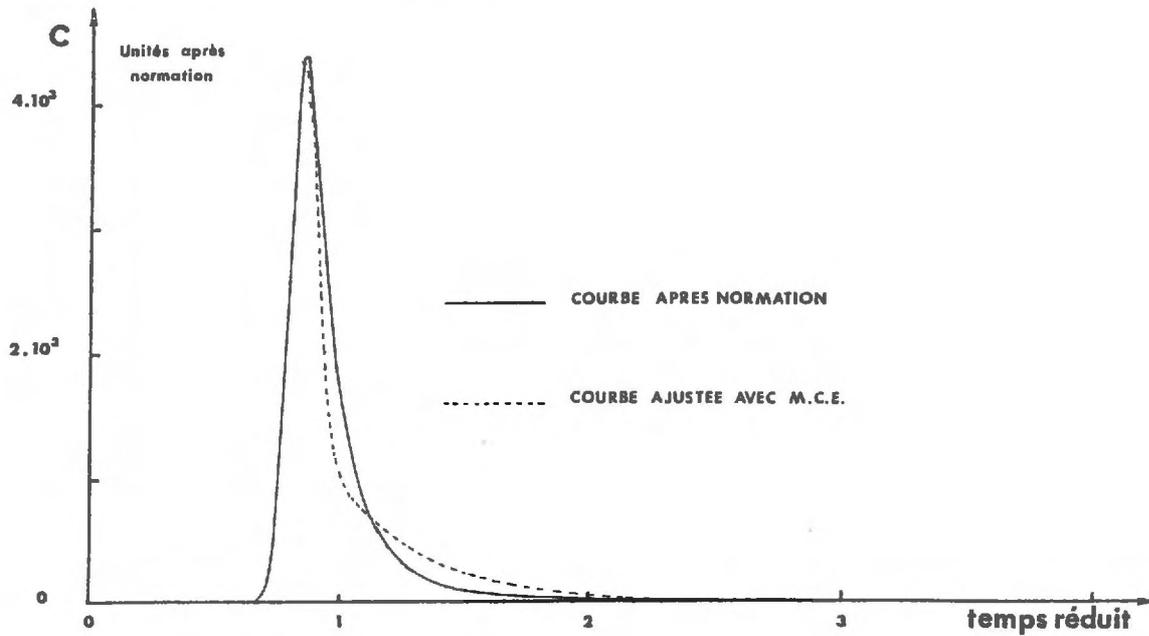


Figure 104 : Ajustement de la D.T.S. de l'uranine à travers la colonne de sable de l'ISERE au modèle MCE.

Uranine - Sable Isère
Essai 31

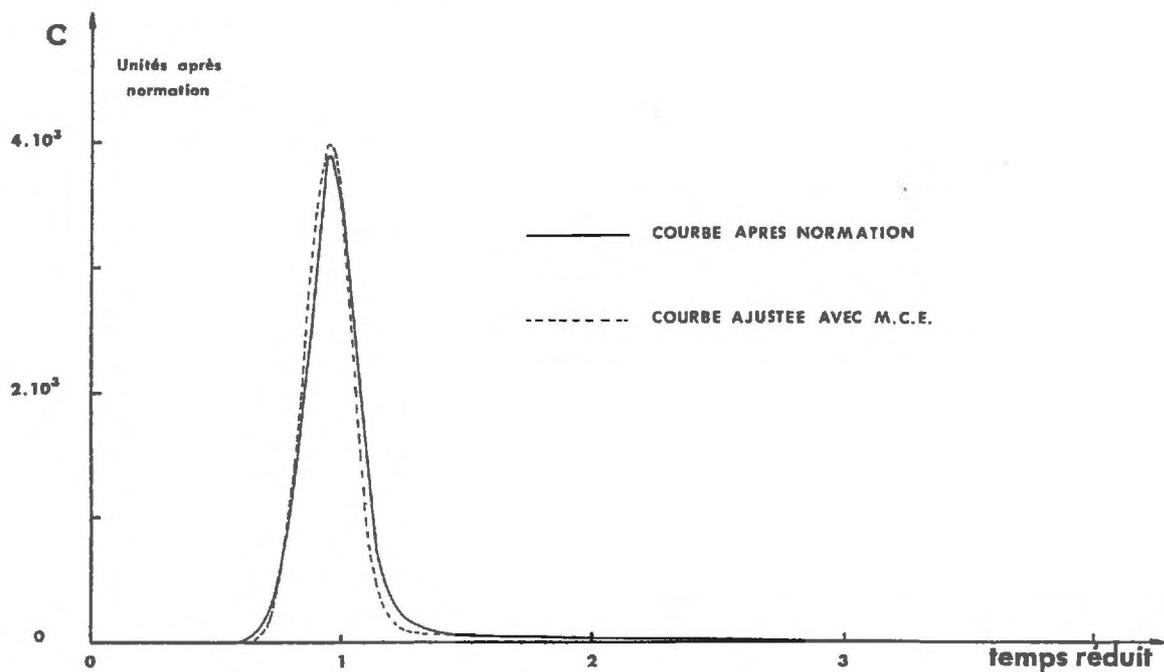


Figure 105 : Ajustement de la D.T.S. de l'uranine à travers la colonne de sable de l'ISERE au modèle MCE.

Les valeurs des paramètres sont :

	R	J	N
Uranine 31	0,92	100	0,1
Uranine 12	0,83	250	0,7

Il apparaît que pour ces 2 essais sur colonne le critère de PECLET $P = 2J$ est important (ce qui correspondrait à une dispersion faible) et qu'il peut varier dans un large domaine suivant le remplissage de la colonne et les vitesses interstitielles mises en jeu.

Le paramètre R, caractéristique de l'équilibre de partage entre les phases mobile et stationnaire, reste proche de l'unité et dénote donc une faible interaction réversible. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus en statique (cf. 5.5.-).

Le paramètre cinétique N est très faible ce qui signifierait que la cinétique de transfert entre le liquide mobile et le solide est lente. Ce résultat peut paraître en désaccord avec la rapidité de la fixation observée lors des essais en statique. Nous verrons en (9.2.3.b) que ce type de cinétique pourrait s'expliquer par la lenteur du processus de transfert entre les parties mobile et retenue de la phase liquide.

Pour juger de la validité de notre programme de simulation numérique, nous lui avons appliqué les valeurs des paramètres obtenus par les ajustements faits à l'ENSIC. Les tableaux suivants donnent la correspondance entre les paramètres de notre programme et ceux du modèle MCE. Rappelons que :

$$K = \frac{1-R}{R} / \frac{1-n}{n}$$

$$D = \frac{uL}{2J}$$

$$k = \frac{Nu}{L} \frac{n}{1-n}$$

Essai 12 Uranine	
M.C.E.	Simulation numérique
R = 0,83	↔ K = 0,12
J = 250	↔ D = 1,56 (cm ² /h)
N = 0,7	↔ k = 0,19 (h ⁻¹)
u = 19,4 (cm/h) L = 40,3 cm n = 0,36	

Essai 31 Uranine	
M.C.E.	Simulation numérique
R = 0,92	↔ K = 0,05
J = 100	↔ D = 17,4 (cm ² /h)
N = 0,1	↔ k = 0,12 (h ⁻¹)
u = 86,3 (cm/h) L = 40,3 cm n = 0,36	

En appliquant les paramètres K, D et k ainsi obtenus à notre programme de simulation, nous obtenons les courbes de restitution représentées sur les figures 106 et 107. Nous les avons tracées en temps réel (ce qui revient à amplifier l'échelle des temps) afin de pouvoir mieux les comparer en temps aux courbes expérimentales.

Il apparaît que les temps modaux des courbes ajustées sont plus petits que les temps modaux réels. On peut se demander si, pour tenir compte des traînées des réponses, l'ajustement n'a pas minoré la cinétique globale d'interaction.

En effet, si le modèle MCE est rigoureusement applicable, lorsque la cinétique globale d'interaction d'un soluté est lente, le temps modal (t_m) de son "pic" de restitution est voisin du temps théorique de l'eau (t_0). C'est alors le coefficient de partage différent de 1 qui détermine la longue traînée.

Par contre si la cinétique est rapide, la courbe de restitution est centrée sur le temps moyen de passage (t_R) mais la dissymétrie est moins marquée.

Au vu des courbes expérimentales et des résultats obtenus en statique, nous pensons que la nature de l'interaction serait plus proche de cette

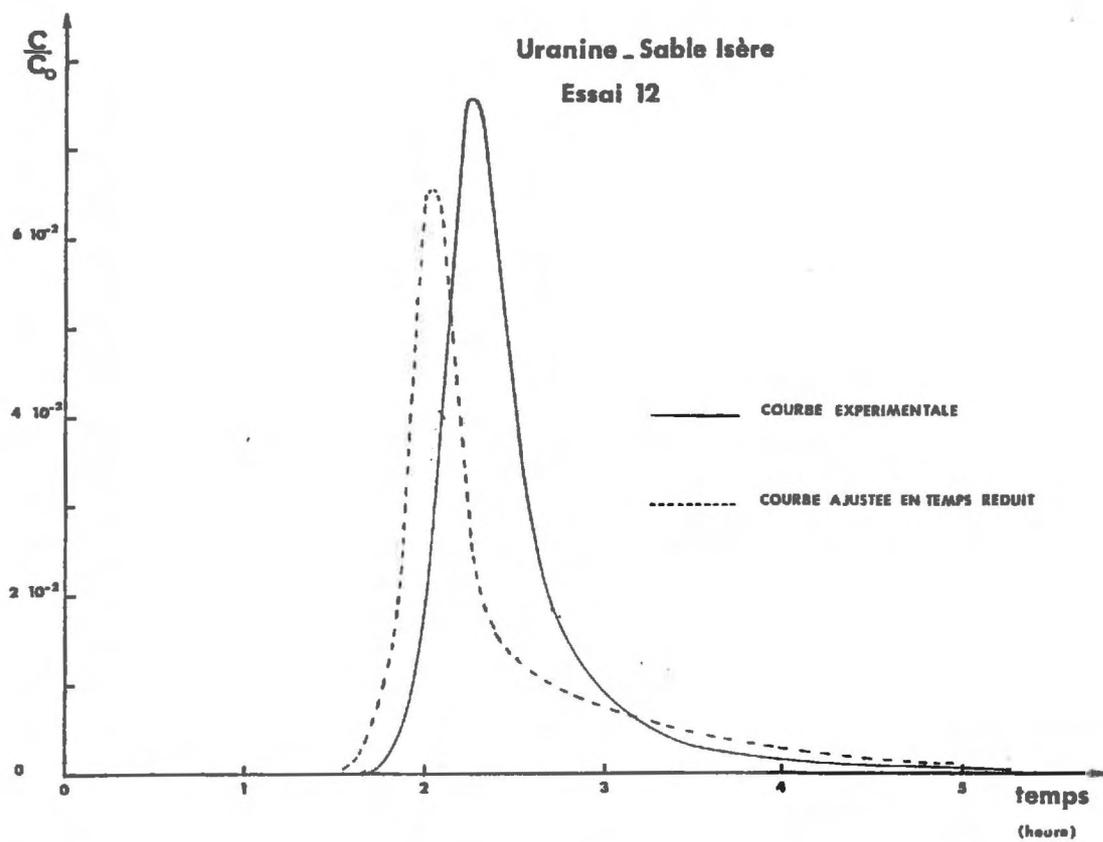


Figure 106 : Courbes de la figure 104 en temps réel et sans normation

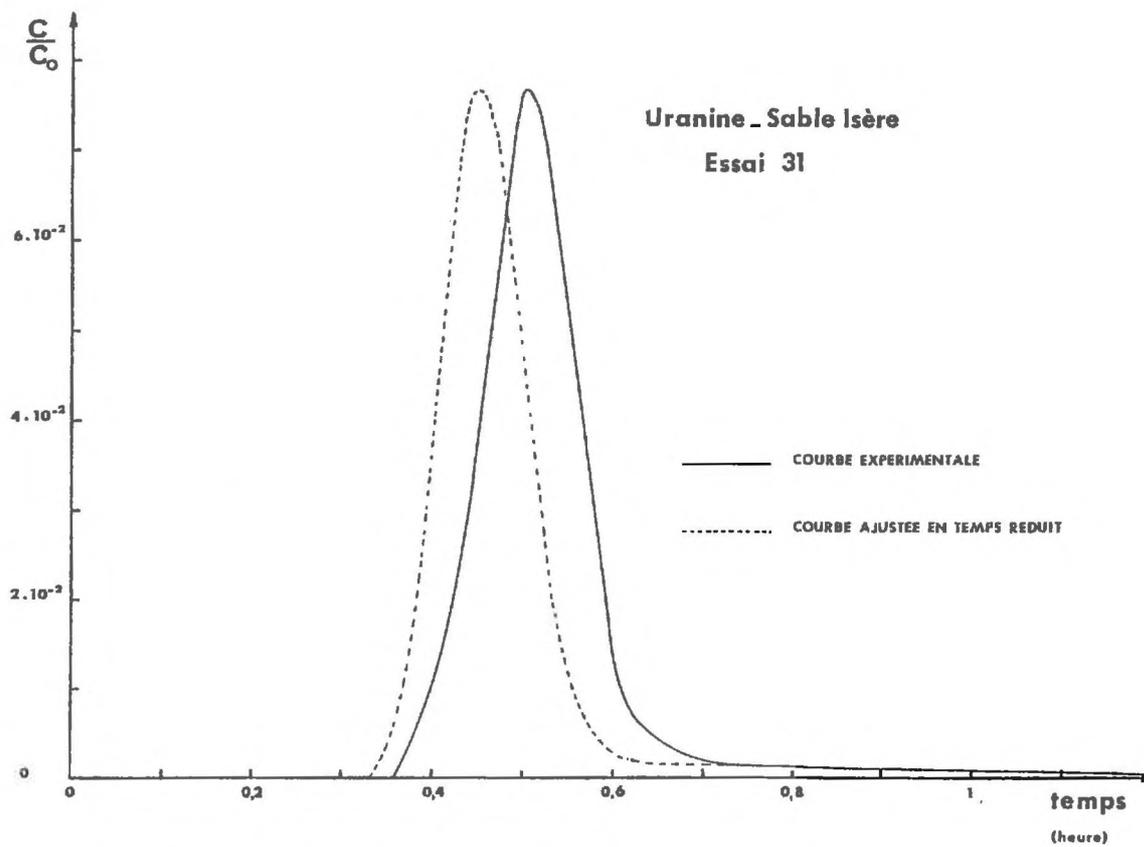


Figure 107 : Courbes de la figure 105 en temps réel et sans normation

deuxième hypothèse. Le phénomène de trainée observé expérimentalement pourrait alors être attribué à des effets de non linéarité de l'isotherme de fixation.

b) Ajustement par simulation numérique

Ne disposant pas du programme d'ajustement de l'ENSIC, nous avons procédé à un certain nombre d'ajustements à l'aide de notre programme de simulation numérique (cf. annexe). Les valeurs de K obtenues en 2.2.1.- peuvent être considérées comme proches de la réalité étant donné la simplicité de leur mode d'obtention.

Il fallait alors faire varier les deux autres paramètres, D et k, de façon à obtenir par essais successifs des courbes les plus proches possibles des Réponses Impulsionnelles expérimentales.

D'une façon générale, dans nos conditions opératoires en colonne, le coefficient de dispersion D doit peu influencer sur le temps modal (t_m) des pics de restitution. Par contre le terme cinétique k a une grande influence, le sommet de la courbe (t_m) étant proche du temps théorique de l'eau (t_0) lorsque la cinétique est lente et se décalant progressivement vers le temps moyen de passage (t_R) lorsque la cinétique devient plus rapide. Pour un K donné, k sera donc choisi de façon à faire coïncider au mieux les temps modaux (t_m) de la courbe simulée et de la courbe expérimentale.

D'autre part, dans le domaine des cinétiques rapides, le paramètre k a peu d'influence sur l'amplitude des pics. Par contre, dans ce cas, le paramètre D joue sur ce facteur le rôle prédominant. Les paramètres K et k déterminés, le paramètre D sera choisi de façon à faire coïncider au mieux l'amplitude maximale de la courbe simulée sur celle de la courbe expérimentale.

Le tableau suivant donne les résultats de quelques ajustements ainsi réalisés sur des Réponses Impulsionnelles à travers l'échantillon de terrain de BONNAUD.

Echantillon lavé												
Essai	203	201	210	205	204	211	55	56	209	51	52	101
Substance	Lindane	I ⁻	Cl ⁻	Ur	³ H	SO ₄ ⁼	NO ₃	³ H	Cr ₂ O ₇ ⁼	Ur	I ⁻	I ⁻
D(cm ² /h)	5	8	8	5	10	6	5	6	6	6	5	6,5
K	0,34	0,04	0,12	0,07	0,03	0,15	0,04	0,04	0,11	0,07	0,045	0,08
k (h ⁻¹)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10

Sur les figures 108 à 115 nous avons représenté quelques unes des courbes correspondant à ces valeurs des paramètres. Pour montrer l'influence du paramètre de dispersion, nous avons également tracé les courbes correspondant à $D = 0$ et à la valeur de D estimée en 9.2.1.- (les autres paramètres K et k restant constants).

9.2.3.- INTERPRETATION DES RESULTATS D'AJUSTEMENTS

a) Paramètre d'équilibre K

La bonne concordance des temps moyens de passage des courbes simulées avec les résultats expérimentaux prouve la qualité de nos lissages des pics avant leur relevé au lecteur automatique de courbes.

Les faibles valeurs du coefficient de partage sont caractéristiques du peu d'interaction des "bons traceurs" avec les milieux poreux utilisés pour cette étude.

b) Paramètre cinétique k

Les résultats d'ajustement obtenus à l'ENSIC et par nos simulations numériques aboutissent à des conclusions différentes sur la cinétique d'interaction.

Les résultats contradictoires peuvent s'expliquer par la difficulté qu'il y a de prendre en compte la trainée de la courbe, et du fait que les temps moyens de passage (t_R) sont d'une façon générale très voisins des temps

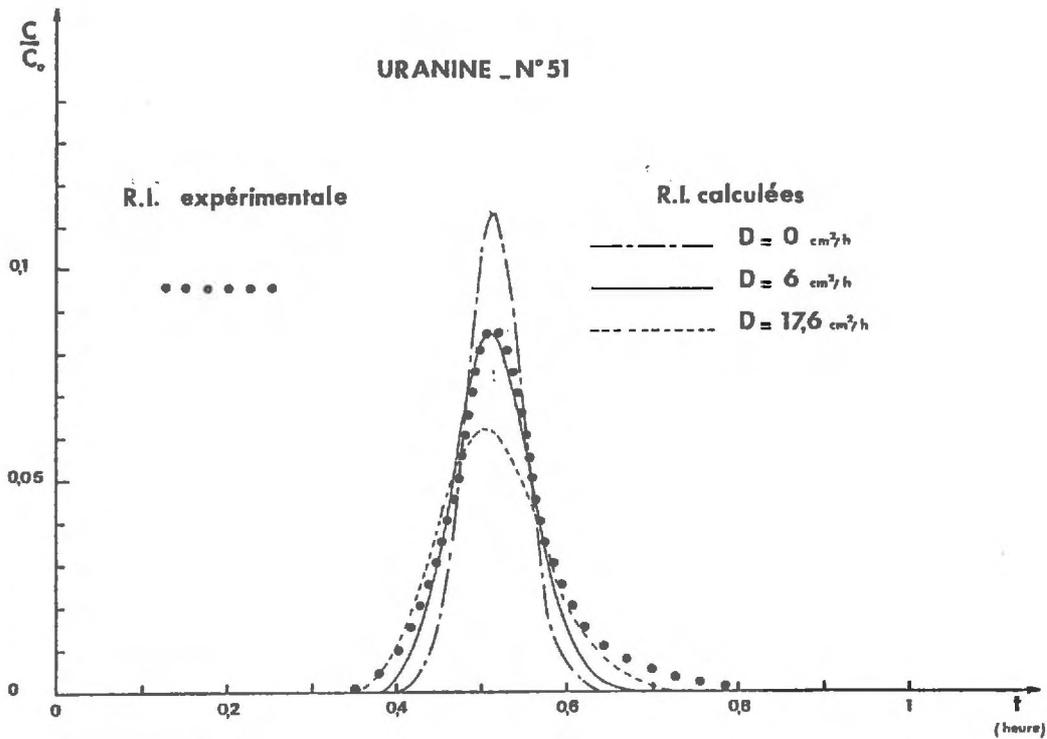


Figure 108 : Ajustement par essais successifs au modèle MCE de la R.I. de l'essai 51.

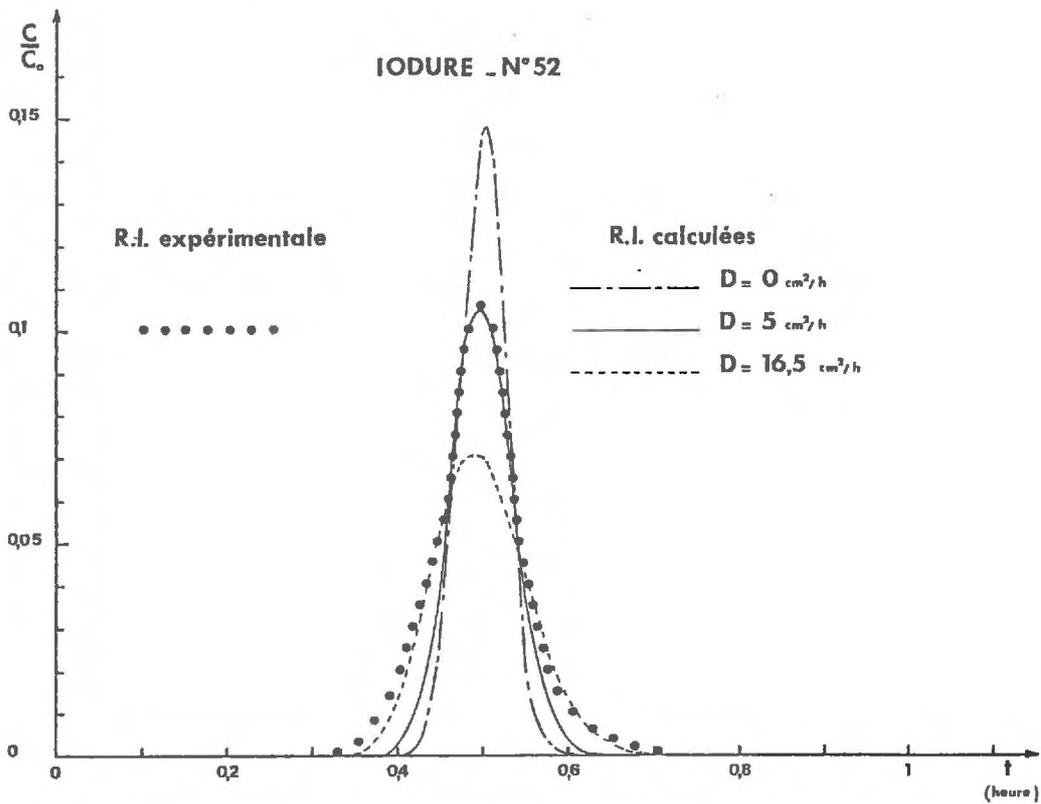


Figure 109 : Ajustement par essais successifs au modèle MCE de la R.I. de l'essai 52.

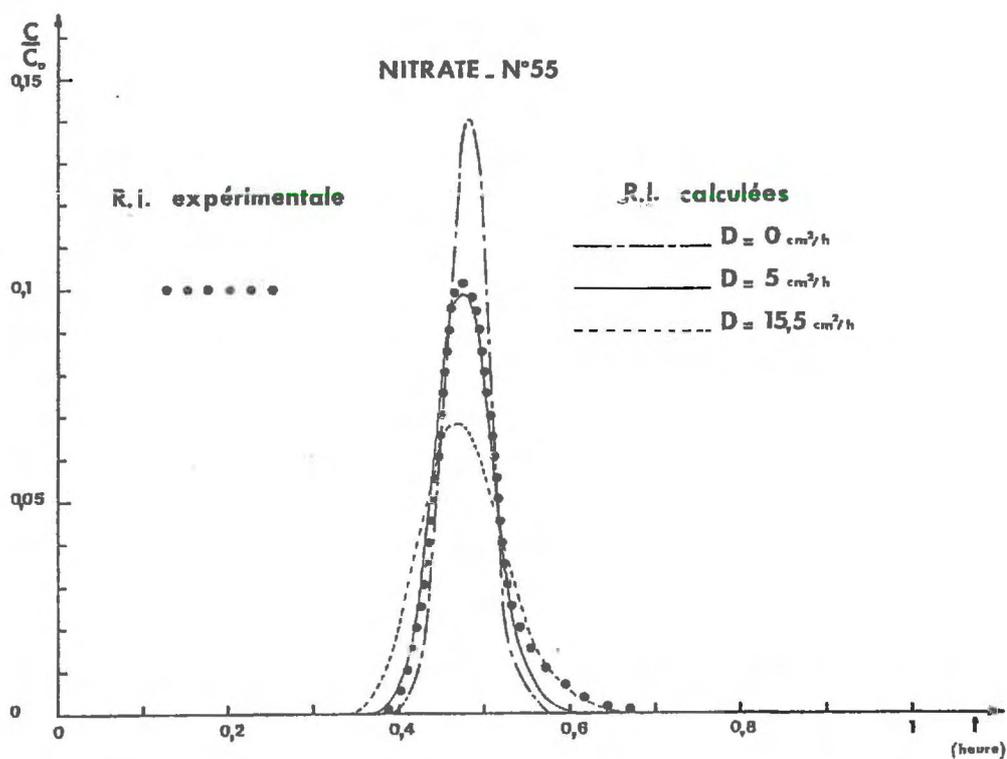


Figure 110 : Ajustement par essais successifs au modèle MCE de la R.I. de l'essai 55.

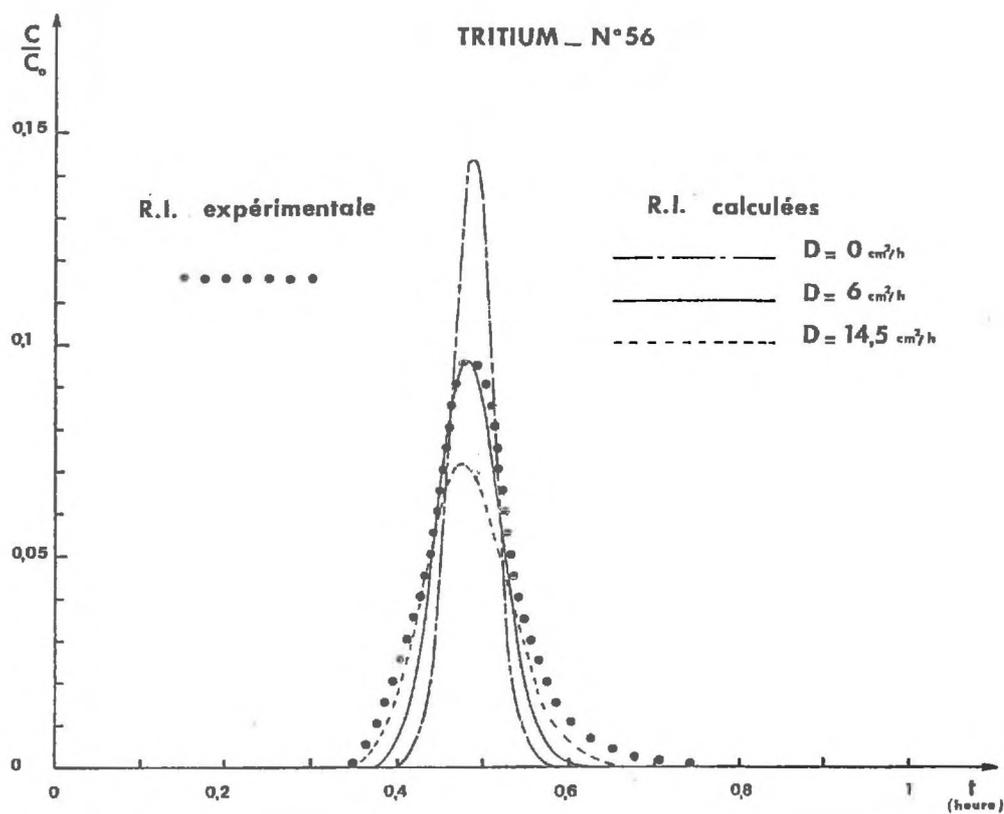


Figure 111 : Ajustement par essais successifs au modèle MCE de la R.I. de l'essai 56.

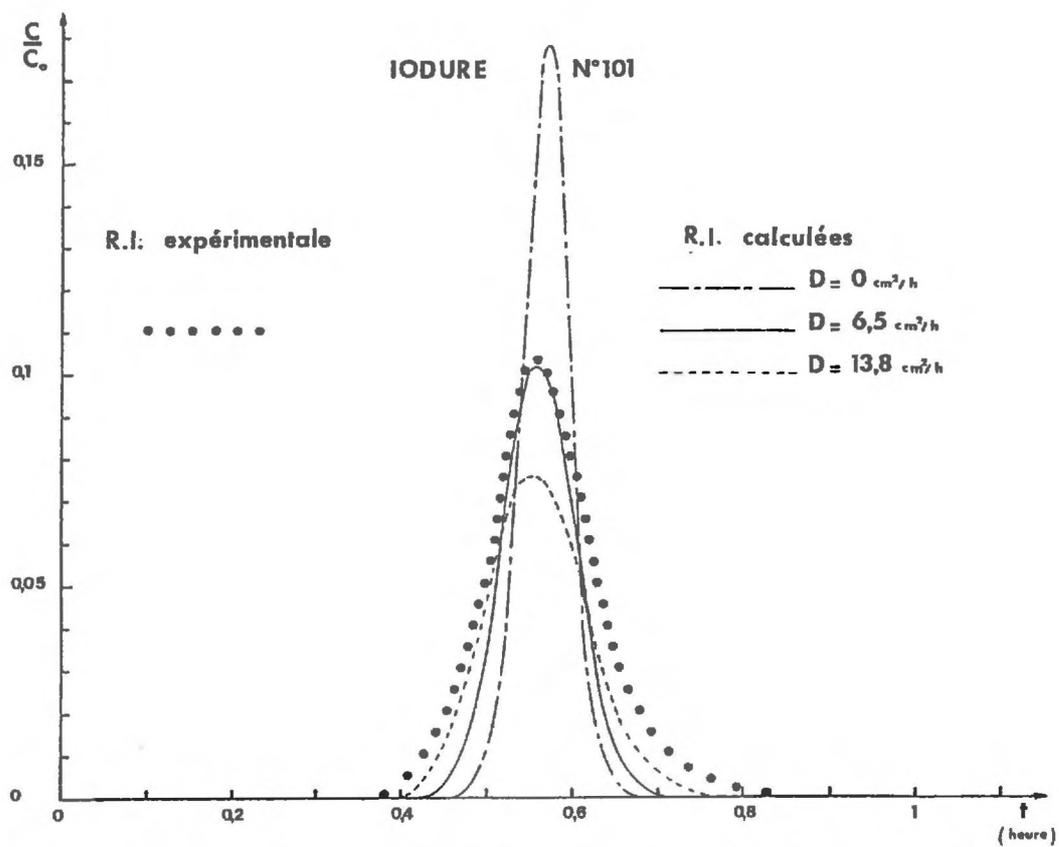


Figure 112 : Ajustement par essais successifs au modèle MCE de la R.I. de l'essai 101.

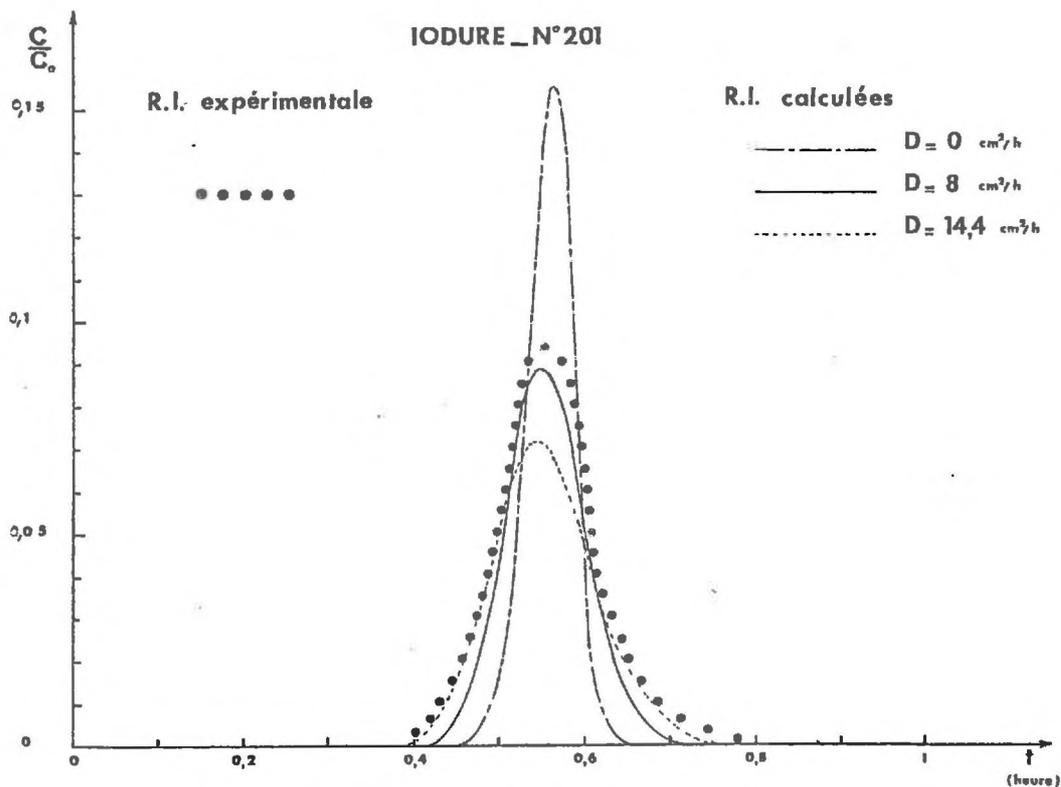


Figure 113 : Ajustement par essais successifs au modèle MCE de la R.I. de l'essai 201.

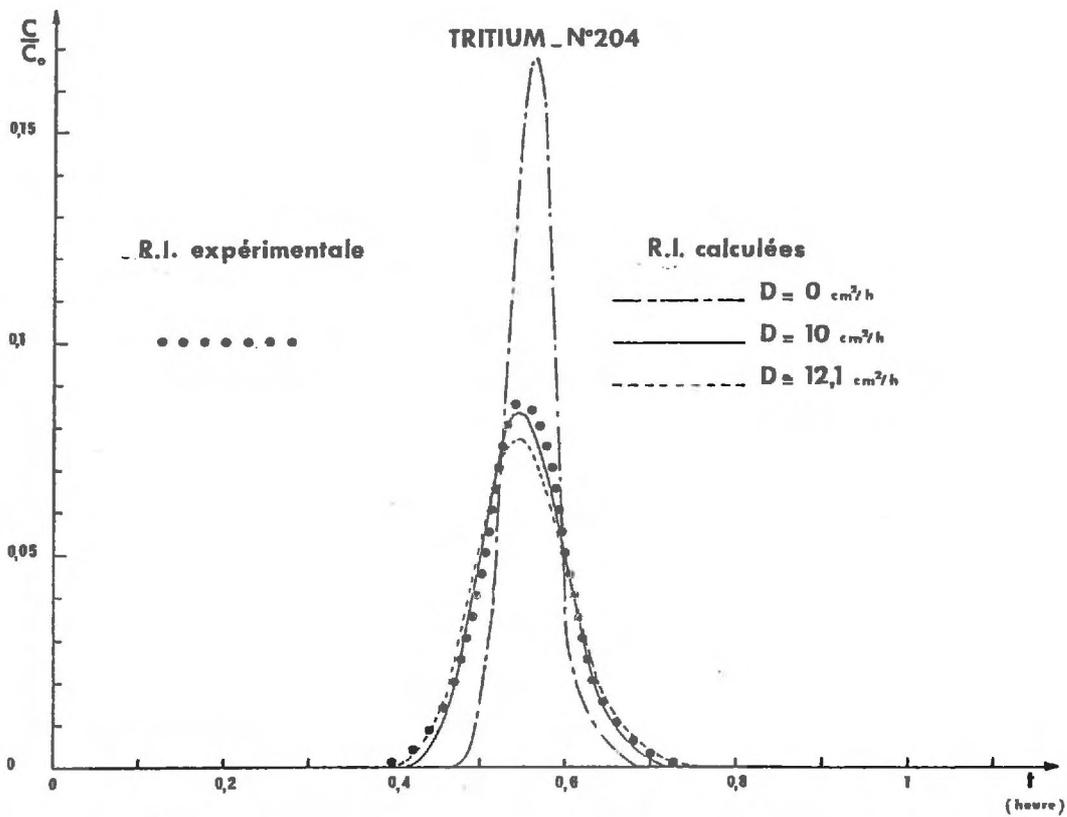


Figure 114 : Ajustement par essais successifs au modèle MCE de la R.I. de l'essai 204.

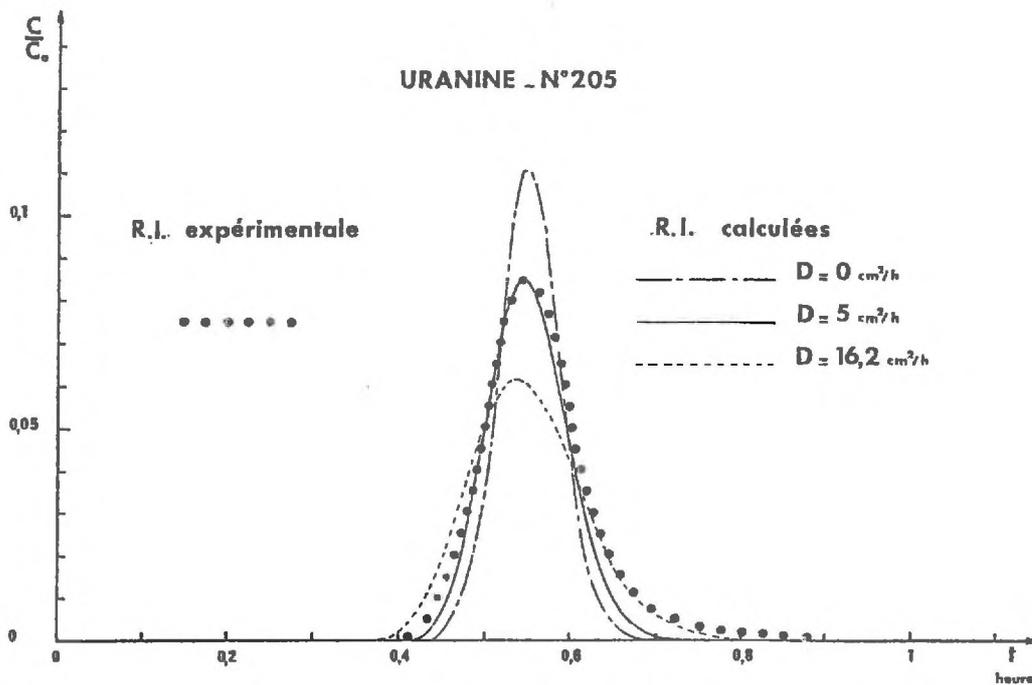


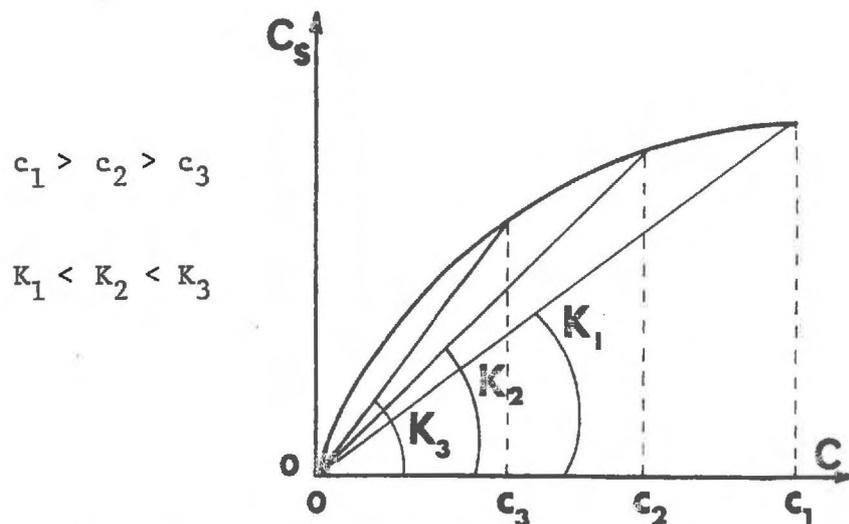
Figure 115 : Ajustement par essais successifs au modèle MCE de la R.I. de l'essai 205.

théoriques de l'eau (t_0). Nous ne pouvons pas déterminer de façon catégorique à partir des courbes de restitution si les cinétiques d'interaction sont lentes ou rapides.

Si nous supposons que k est petit (cinétique lente), nous tenons compte dans l'ajustement de la traînée du pic mais le temps modal (temps du maximum) de la courbe simulée est alors décalé vers le temps théorique de l'eau (fig. 106 et 107). Notons que ce décalage peut être dû à une erreur sur l'estimation de la vitesse moyenne de l'eau ($t_0 = \frac{L}{u}$) provenant des incertitudes existant sur la porosité et le débit ($u = \frac{Q}{ns}$).

Par contre si nous supposons que k est grand (cinétique rapide) nous parvenons à faire concorder le temps modal de la courbe simulée et celui de l'expérimentation mais sans tenir compte de la traînée de la courbe.

Etant donné la rapidité des fixations constatées avec les traceurs fluorescents en statique et en supposant exacte notre estimation de la vitesse de l'eau, nous pensons que le paramètre k serait plutôt élevé (échange d'ions). Les traînées de courbes pourraient alors être interprétées par un effet de non-linéarité des isothermes de fixation. En effet, si l'isotherme de fixation est convexe, le coefficient de partage K augmente lorsque la concentration diminue comme le montre la figure suivante :



Pour la simulation numérique il ne faudrait donc pas prendre K constant, mais pour chaque c_i

$$K = \frac{c_{si}}{c_i} \text{ eq} = \frac{K_s c_i^{\frac{1}{\alpha_s}}}{c_i} = K_s c_i^{\frac{1}{\alpha_s} - 1}$$

Dans le tableau 9.2.2.b- nous voyons que le paramètre k est constant pour toutes nos simulations. Etant donné la diversité des solutés utilisés (produits organiques, anions, eau tritiée) nous pouvons nous demander si k ne caractériserait pas une même cinétique de transfert entre les deux parties de la phase liquide (eau mobile-eau pelliculaire).

En effet la constante cinétique intervenant dans ces essais de percolation est en fait une cinétique globale (cf.6.2.1.-) de disparition du soluté de la phase mobile.

Cette cinétique pourrait s'écrire :

$$\begin{aligned}\frac{dc_s}{dt} &= k_e (c - c_r) + k_a (c_r - \frac{c_s}{K}) \\ &= k (c - \frac{c_s}{K})\end{aligned}$$

c = concentration du soluté en phase mobile

c_r = concentration du soluté dans le liquide retenu

c_s = concentration du soluté dans le solide

k_e = constante cinétique de transfert eau mobile-eau retenue

k_a = constante cinétique de fixation

k = constante cinétique globale

K = constante d'équilibre de fixation

En écrivant la conservation du soluté dans la solution retenue :

$$k_e (c - c_r) = k_a (c_r - \frac{c_s}{K})$$

Nous parvenons à démontrer que :

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_a}$$

Par conséquent nous voyons que si k_a est grand, la cinétique globale (k) est gouvernée par la conductance de transfert externe (k_e) que l'on pourrait évaluer à partir d'un critère de SHERWOOD [VILLERMAUX, MATRAS (1973)].

Toute cette discussion montre que nous ne pouvons pas conclure de façon définitive sur la nature des cinétiques de fixation des substances utilisées au cours de leur percolation à travers les matériaux employés. Nous aurions sans doute pu trancher si les isothermes de fixation réversible obtenues en statique avec l'uranine avaient été linéaires. Mais ces isothermes étaient-elles bien des courbes d'équilibre ? Si les cinétiques de fixation sont très lentes, il est possible que nous ayons pris pour des équilibres des états transitoires.

Nous voyons que cette étude en dynamique nous amène à mettre en doute les résultats de l'étude en statique et qu'il faudrait donc faire une étude plus rigoureuse pour chaque couple matériau-solution pour conclure définitivement.

c) Paramètre dispersif D

Si nous étions assurés de la linéarité des isothermes et de la rapidité des fixations, nous pourrions expliquer le phénomène de trainée des pics par l'existence de cheminements préférentiels le long des parois.

En effet nous pourrions alors supposer qu'une partie du soluté migrerait le long des parois de la colonne avec un coefficient de dispersion élevé, une autre partie percolant effectivement dans le milieu poreux avec un coefficient de dispersion plus faible. Ainsi le pic de restitution obtenu serait un compromis entre ces deux cas extrêmes.

C'est ce que nous avons voulu montrer sur les figures 108 à 115. Lorsque D a une valeur élevée la courbe simulée se confond avec les parties extrêmes (front et trainée) de la courbe expérimentale. D'autre part l'amplitude maximale de la réponse est intermédiaire entre les amplitudes des courbes simulées avec $D = 0$ et $D \approx 15 \text{ cm}^2/\text{h}$.

SCHWARTZ et SMITH (1953) ont fait des conclusions allant dans le même sens en constatant l'existence d'une survitesses près de la paroi d'une colonne et donc d'une non-uniformité du profil des vitesses (rappelons qu'en première approximation $D \propto \lambda u$, λ étant une constante dépendant du milieu).

Il serait intéressant de vérifier cette hypothèse en augmentant progressivement le diamètre de la colonne pour diminuer l'influence des phénomènes de parois.

Comme nous ne sommes assurés, ni de la linéarité des isothermes, ni de la rapidité des fixations, nous ne pouvons pas affirmer que les traînées de courbes sont dues à un tel phénomène.

Quoiqu'il en soit nos ajustements et ceux réalisés à l'ENSIC sont au moins en accord sur le fait qu'en colonne le paramètre de dispersion est faible. Pour reprendre la terminologie utilisée par les hydrogéologues cela veut dire que le critère de PECLET $P = \frac{uL}{D}$ est grand.

	Ajustement ENSIC		Ajustement par simulation numérique				
	Ur 12	Ur 31	Ur 51	I 52	NO ₃ 55	³ H 56	I 101
P	500	200	589	696	721	594	463

9.2.4.- CONCLUSIONS SUR LES PROCESSUS DE RETENTION EN COLONNE DES "SUBSTANCES PEU RETENUES".

L'interprétation précédente a montré que nous ne pouvions pas apporter de conclusion parce que deux hypothèses s'opposent :

- la première suppose la lenteur de la cinétique globale
- la deuxième est basée sur la rapidité de la cinétique et la non-linéarité (constatée en statique) des isothermes de fixation.

Les incertitudes qui existent sur les valeurs de la porosité moyenne n et du débit Q , donc sur la vitesse moyenne de l'eau $u = \frac{Q}{n.S}$ ne nous permettent pas de trancher. Dans le premier cas nous pensons que c'est la cinétique de fixation qui gouvernerait la cinétique globale. Dans le deuxième cas ce serait plutôt la conductance du transfert eau mobile-eau liée.

Il serait nécessaire de conduire une étude plus fine donc avec des moyens expérimentaux supérieurs (pompe à débit constant par exemple) pour conclure définitivement.

9.3.- COMPARAISON ENTRE LES ESSAIS STATIQUES ET DYNAMIQUES

Cette tentative de comparaison se fera uniquement avec l'uranine. C'est en effet la seule substance pour laquelle nous ayons des résultats interprétables en statique et en dynamique.

9.3.1.- COMPARAISON ENVISAGEABLE

L'étude des cinétiques de fixation n'ayant pas été possible les seuls paramètres qui nous permettent de relier les essais statiques et dynamiques sont les paramètres d'équilibre, à savoir :

- en dynamique : le coefficient de partage K entre les phases mobile et stationnaire.

$$c_{\text{stationnaire}} = K c$$

- en statique : la pente m_s de l'isotherme de fixation exprimée dans des unités compatibles avec une utilisation en dynamique

$$c_s \text{ (M/l solide)} = m_s c^{\frac{1}{\alpha_s}} \text{ (M/l solution)}$$

Pour les essais statiques nous avons exprimé les isothermes sous la forme

$$c_s \text{ (M/g solide)} = K_s c^{\frac{1}{\alpha_s}} \text{ (M/l solution)}$$

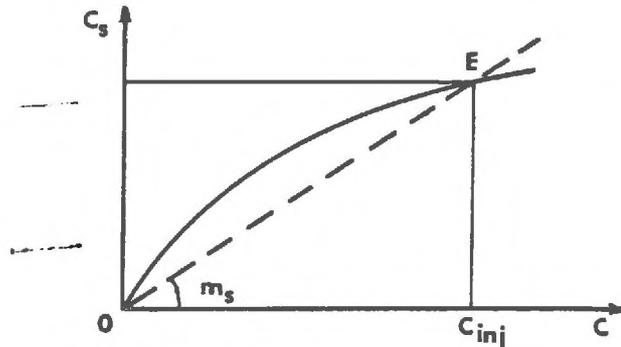
Pour un solide de densité ρ (g/cm³) la relation entre m_s et K_s est :

$$m_s = 1000 \cdot \rho \cdot K_s$$

La plupart des isothermes obtenues par les essais en statique ne sont pas linéaires et nous ne sommes donc pas dans les conditions d'application du modèle PDE que nous avons utilisé pour tenter d'interpréter les essais dynamiques. Aussi, pour tenter une comparaison, nous conviendrons de linéariser les isothermes à la concentration d'injection.

Ce type de linéarisation a été choisi car, dans le domaine des concentrations, la concentration d'injection est la seule donnée que nous puissions obtenir lors d'une expérience sur le terrain comme nous le verrons en 10.5.3.

La concentration d'injection de la substance définit un point E de l'isotherme de sorption correspondante et détermine la vitesse initiale du front de migration de cette substance.



Nous supposons que toute la zone définie par le créneau d'injection se déplace à la même vitesse ce qui revient à dire que son point figuratif sur l'isotherme de sorption est situé sur la droite joignant l'origine au point E. Ainsi l'isotherme de sorption linéarisé s'écrit :

$$c_s = \left[m_s \quad c_{inj} \quad \frac{1}{\alpha_s} - 1 \right] \cdot c = m'_s c$$

m'_s étant ainsi défini nous pouvons le comparer au coefficient de partage K des essais dynamiques.

9.3.2.- COMPARAISON DE K ET DE m'

a) Essais dynamiques

Les résultats des ajustements obtenus pour l'uranine (substance du 1er groupe) avec le modèle PDE nous donnent directement les valeurs de K avec les 2 matériaux.

Sable de l'Isère

Substance	Ur 01	Ur 02	Ur 03	Ur 12	Ur 21	Ur 31
K	0,07	0,11	0,08	0,11	0,09	0,05

Echantillon de BONNAUD

Substance	Ur 41	Ur 42
K	0,18	0,11

Les résultats des essais Ur 51 et Ur 205 effectués ne peuvent être comparés aux essais statiques, puisque l'échantillon de BONNAUD avait été au préalable débarrassé d'une partie de ses fines particules (cf.3.1.3.b et 8.2.2.a).

b) Essais statiques

Pour déterminer les valeurs de m'_s nous linéariserons les isothermes de la façon indiquée en 9.3.1.

Rappelons pour cela :

- la concentration d'injection : $c_{inj} = 2.10^{-6}$ M/l
- la masse volumique du sable de l'Isère : $\rho = 2,7$ g/cm³
- la masse volumique de l'échantillon de BONNAUD : $\rho = 2,52$ g/cm³.

	$c_s = K_s c \frac{1}{\alpha_s}$	$c_s = m_s c \frac{1}{\alpha_s}$	$m'_s = m_s c_{inj}^{\left(\frac{1}{\alpha_s} - 1\right)}$
Sable de l'ISERE	$6,2.10^{-7} c^{0,49}$	$1,67.10^{-3} c^{0,49}$	1,35
Echantillon de BONNAUD	$7,4.10^{-4} c^{0,99}$	$2. c^{0,99}$	2,13

c) Comparaison des valeurs obtenues

Nous voyons que les valeurs de m'_s obtenues sont beaucoup plus importantes que les valeurs de K obtenues par les essais dynamiques.

Ceci semble normal étant donné que la surface de contact soluté-solide est moins importante dans une colonne que dans un bac agité surtout si le soluté migre le long des parois comme nous l'avons supposé en 9.2.3.c.

A partir de nos résultats nous pouvons donner, dans le cas de l'urane et dans nos conditions opératoires, le coefficient β permettant de passer des essais statiques aux essais dynamiques en laboratoire pour les deux matériaux étudiés.

Essai	Sable de l'ISERE						Echantillon de BONNAUD	
	Ur 01	Ur 02	Ur 03	Ur 12	Ur 21	Ur 31	Ur 41	Ur 42
$\beta = \frac{m'_s}{K}$	19,3	12,3	16,9	12,3	15,0	27,0	11,8	19,4
$\bar{\beta}$	17,1						15,6	

Les valeurs voisines du coefficient $\bar{\beta}$ pour les deux matériaux doivent être probablement dues à la similitude des distributions granulométriques des matériaux considérés.

9.4.- CONCLUSIONS DES ESSAIS SUR COLONNES

Ces essais ont permis de mettre en évidence les différences de comportements, non seulement des traceurs fluorescents mais aussi d'un certain nombre de substances polluantes, lors de leur migration à travers deux matériaux polycomposés.

Les temps de rétention moyens et les taux de restitution obtenus avec les colorants xanthéniques ont qualitativement confirmé les résultats obtenus par les essais statiques.

Pour les substances dont la fixation n'est pas réversible nous n'avons pas trouvé de modèle simple permettant une interprétation commode des courbes de restitution.

Par contre nous avons pu montrer qu'il paraissait possible d'adopter un modèle à 3 paramètres couramment employé en génie chimique pour simuler le transfert de substances peu retenues à travers un milieu poreux quelconque.

Ce modèle repose principalement sur l'hypothèse, rarement satisfaite, de linéarité et de réversibilité de l'isotherme de fixation du soluté sur le solide.

Les faibles coefficients de partage (paramètre K (ou R)) et les incertitudes expérimentales ne nous ont pas permis de nous prononcer sur la rapidité des cinétiques de fixation (paramètre k (ou N)). Par contre nous avons pu montré que la dispersion était en général faible (paramètre D ou J).

Des essais systématiques avec le modèle choisi devraient néanmoins permettre de faire la liaison entre les essais statiques et dynamiques en laboratoire. Nous pensons en effet qu'il devrait être possible, par une série d'essais de percolation avec différentes substances, de déterminer un coefficient de corrélation entre la pente des isothermes de fixation linéarisées (statique) et le coefficient de partage dans la colonne (dynamique). Faute de résultats nous n'avons pu établir, pour notre part, qu'un terme de comparaison dans le cas de l'uranine.

<p style="text-align: center;">CHAPITRE 10 ETUDE EN VRAIE GRANDEUR SUR SITE EXPERIMENTAL</p>
--

Entreprise avec l'aide du CNRS dans le cadre d'une Action Thématique Programmée [MOLINARI, GAILLARD, BARRES, PEAUDECERF (1976)], cette étude menée conjointement par le SARR et le BRGM, avait pour but de contribuer à mieux connaître les mécanismes de transfert dans les aquifères de substances en solution dans l'eau.

10.1.- CARACTERISTIQUES ET AMENAGEMENT DU SITE EXPERIMENTAL

10.1.1.- CHOIX DE LA PARCELLE

L'étude expérimentale de propagation de substances chimiques exigeait un site répondant à certaines conditions :

- La nappe devait avoir les caractéristiques suivantes :
 - 1) nappe peu profonde pour faciliter la mise en place de forages d'injection et de pompage et des piézomètres ;
 - 2) captive afin de s'abstraire des influences de la zone non saturée ;
 - 3) peu épaisse avec des épontes bien définies pour limiter les écoulements ;
 - 4) milieu aquifère perméable pour accentuer la propagation des substances injectées ;
 - 5) gradient piézométrique naturel, notable pour la raison évoquée en 4 ;
 - 6) enfin, nappe peu sollicitée et dépourvue de fluctuations, naturelles ou provoquées, trop gênantes.

- A ces conditions doivent être ajoutées celles relatives à l'implantation pratique de la station expérimentale :
 - possibilité d'occuper le sol sur une grande superficie,
 - facilité d'accès,
 - alimentation en énergie électrique.

A la suite de recherches dans la documentation du B.R.G.M. le choix des hydrogéologues s'est arrêté sur la nappe de la plaine de la Vallière .Il est apparu possible d'installer la parcelle au lieu-dit "Moulin du Croz" situé sur la commune de BONNAUD (Jura) à environ 15 km au Sud-Ouest de LONS-LE-SAULNIER.

10.1.2.- DESCRIPTION GENERALE DE LA STATION

a) Obtention d'un gradient hydraulique

Afin de réaliser sur cette nappe dont la vitesse d'écoulement naturel peut être considérée comme négligeable, un écoulement à filets parallèles, il a été mis en place sur toute la hauteur de l'aquifère (figure 116) :

- . une ligne d'injection, amont, constituée de 9 pointes de tube acier crépinées sur une hauteur de 1 m depuis le fond,
- . une ligne de pompage, aval, parallèle à la ligne d'injection et distante de celle-ci de 65 m environ. Cette ligne est constituée de 9 pointes en tube acier dont le crépinage sur une hauteur de 3 m est identique à celui des pointes d'injection.
- . 7 puits expérimentaux (A,B,C,D,P,Q,R) en tube acier crépinés sur une hauteur de 4 mètres.

b) Etude géologique

Tous les sondages effectués ont montré que sur l'emprise de la station les épaisseurs du recouvrement argileux et des graviers étaient quasi identiques. La topographie des lieux étant subhorizontale, les toits et murs des graviers ne présentent donc aucune pente notable.

Les sondages (A,B,C,D,P,Q,R) ont permis d'établir les profils géologiques de la figure 117.

La coupe géologique moyenne peut donc se résumer ainsi :

0	à 0,50 m	terre végétale
0,50	à 3,00 m	argile plastique barriolée alternant avec des passages d'argile bleue compacte
3,00	à 3,50 m	argile bleue avec lignite
3,50	à 3,80 m	limon gris-bleu plus ou moins argileux
3,80	à 7,00 m	sable gravier petits galets à prédominance calcaire
	au delà de 7,00m	argile sableuse bleue calcareuse.

DETAILS DE L'IMPLANTATION DES PUIITS SUR LE SITE DU MOULIN DE CROZ

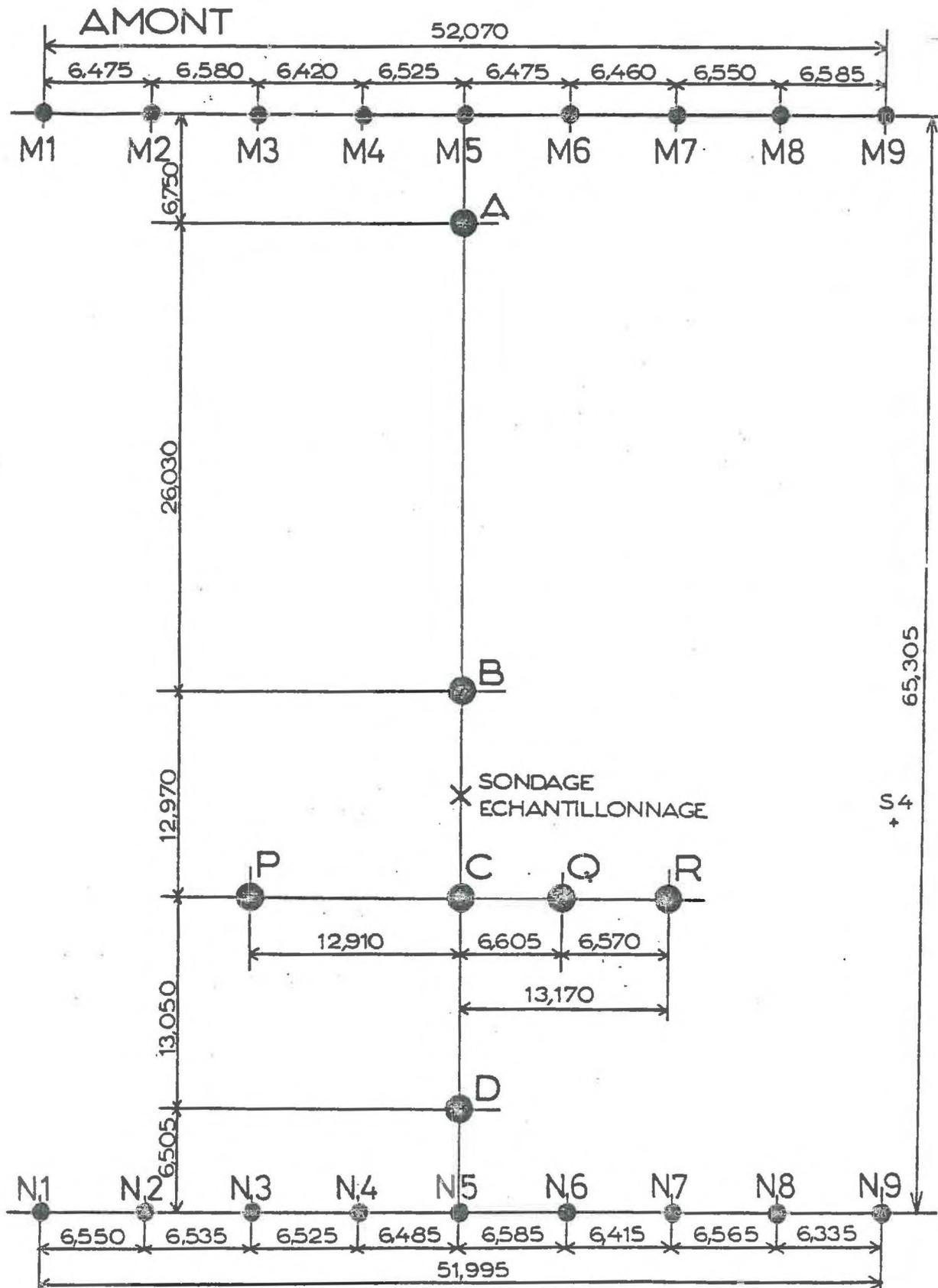


Figure 116 : Détails de l'implantation des puits sur le site de
Moulin du Croz [in MOLINARI, GAILLARD, BARRES, PEAUDECERF (1976)]

PROFILS LONGITUDINAL DE LA STATION AD TRANSVERSAL DE LA STATION PR

ECHELLES LONGUEUR 1/300^e
HAUTEUR 1/100^e

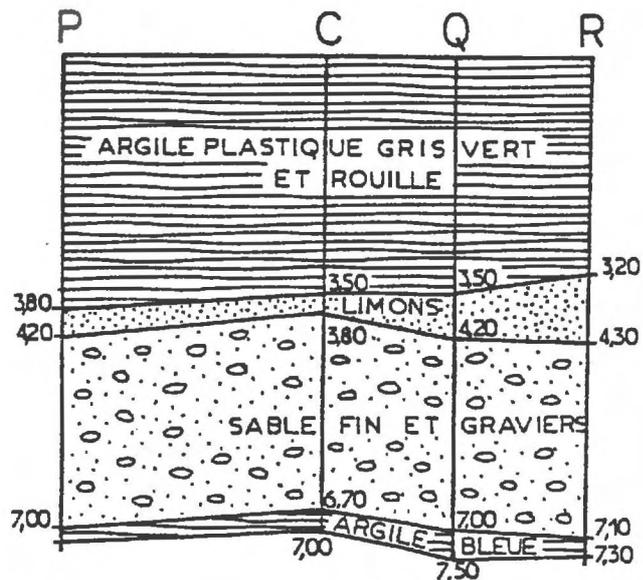
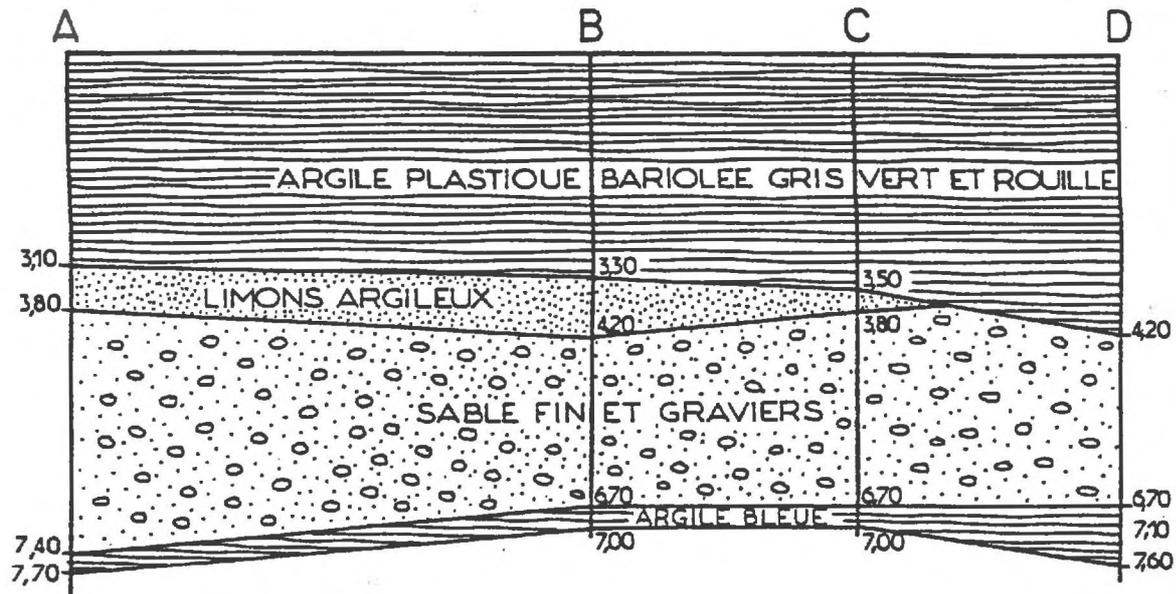


Figure 117 : Profils longitudinal de la station AD
transversal de la station PR

[in MOLINARI, GAILLARD, BARRES, PEAUDECERF (1976)]

Les diverses déterminations de caractéristiques physico-chimiques des échantillons de l'aquifère provenant d'un forage réalisé entre B et C sont répertoriés en 3.1.4.-

10.2.- TECHNOLOGIE ET ORGANISATION DES ESSAIS

10.2.1.- TECHNOLOGIE

a) Homogénéisation dans les puits

Comme l'ont montré les sondages effectués, l'aquifère, constitué de sable fin à moyen avec graviers présente de nombreuses strates de compositions différentes.

Au niveau des puits (d'injection ou de mesure) les quantités de traceur (à introduire ou à prélever) doivent être proportionnelles aux débits de chaque strate. Cette condition est réalisée par homogénéisation de l'eau dans le puits considéré par pompage en circuit fermé (aspiration au fond et rejet au voisinage du toit de la nappe).

b) Injection

Avant leur injection les substances sont prédiluées dans un volume d'eau de 10 litres duquel, après homogénéisation, était prélevée une partie aliquote. L'ensemble d'injection, équipé d'une pompe péristaltique, permet ensuite d'introduire en quelques minutes cette solution dans le circuit de refoulement de la pompe homogénéisant les concentrations des substances dans le puits d'injection.

10.2.2.- CHRONOLOGIE DES ESSAIS

Les retards consécutifs à la difficile mise au point de la parcelle, ainsi que la lenteur des processus de transfert mise en évidence au cours des essais préliminaires ont conduit à définir un programme d'essais imbriqués. Ces essais ont été programmés de telle sorte que les risques d'interférences soient les plus réduits possibles.

10.3.- RESULTATS EXPERIMENTAUX

10.3.1.- OBTENTION DES COURBES DE RESTITUTION

a) Présentation des résultats bruts

Les injections dans le puits C, que nous pouvons considérer comme instantanées vis-à-vis des temps de transit sur le dipôle, se restituent dans le puits D suivant des courbes de concentrations. Nous avons représenté quelques unes de ces courbes sur les figures 118 à 121.

Sur celles-ci ont été précisées les dates d'injection et les quantités de substances injectées ainsi que les différents incidents survenus au cours des essais (disjonction électrique, inondation de la parcelle,..).

En effet ces résultats sont affectés par :

- l'évolution des débits de pompage
- des incidents de fonctionnement de la parcelle
- des fluctuations dues aux imprécisions de mesure
- la durée excessive de propagation de certaines substances, notamment les colorants xanthéniques et le lindane.

En conséquence, l'interprétation de la plupart de ces résultats requiert un lissage et une extrapolation.

Cette extrapolation peut être effectuée de deux manières :

- a) extrapolation graphique à la main,
 - b) extrapolation exponentielle par traitement numérique lorsque la branche descendante de la courbe est connue avec une bonne précision.
- b) Dépouillement des réponses impulsionnelles (R.I.) après traitement

Une fois lissées et extrapolées, les courbes de restitution peuvent être représentées par les figures 122 à 129.

Comme pour les résultats obtenus en laboratoire, nous avons rassemblé dans le tableau suivant les temps caractéristiques des pics :

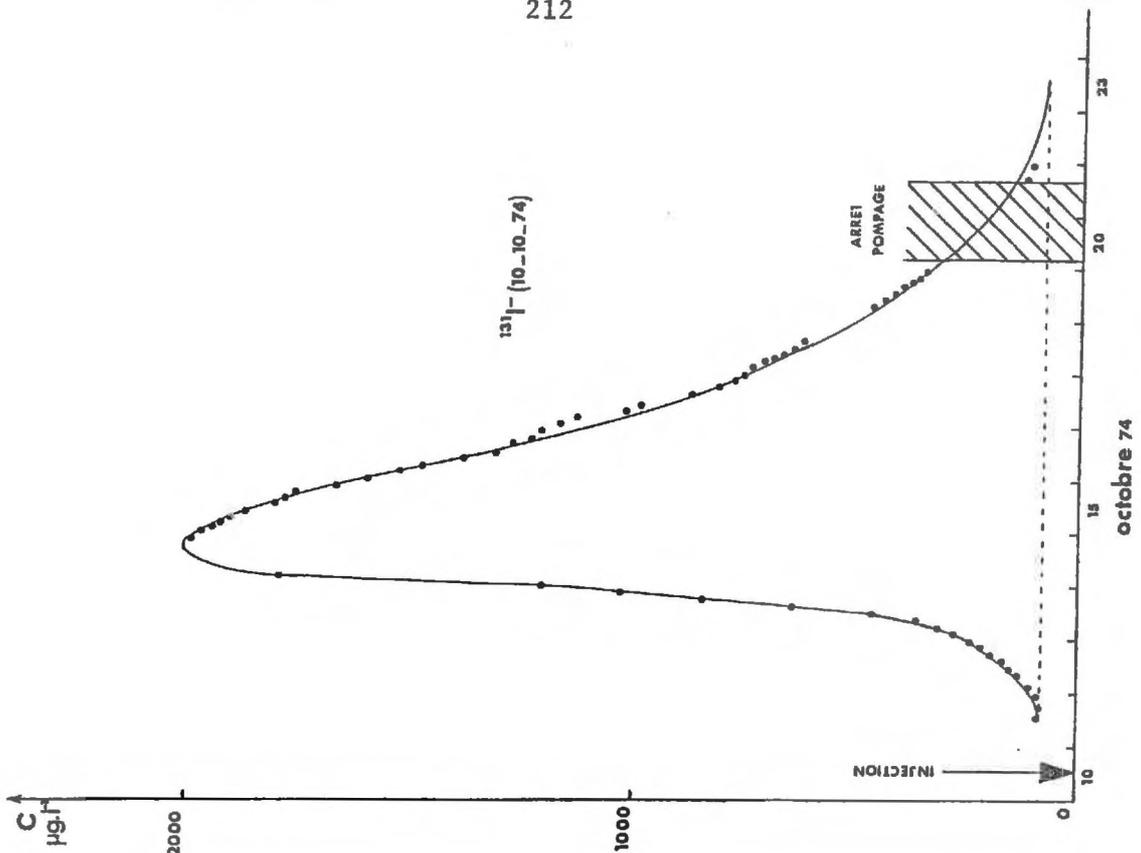


Figure 118 : R.I. de l'ion iodure (^{131}I) entre les puits C et D de la parcelle expérimentale.

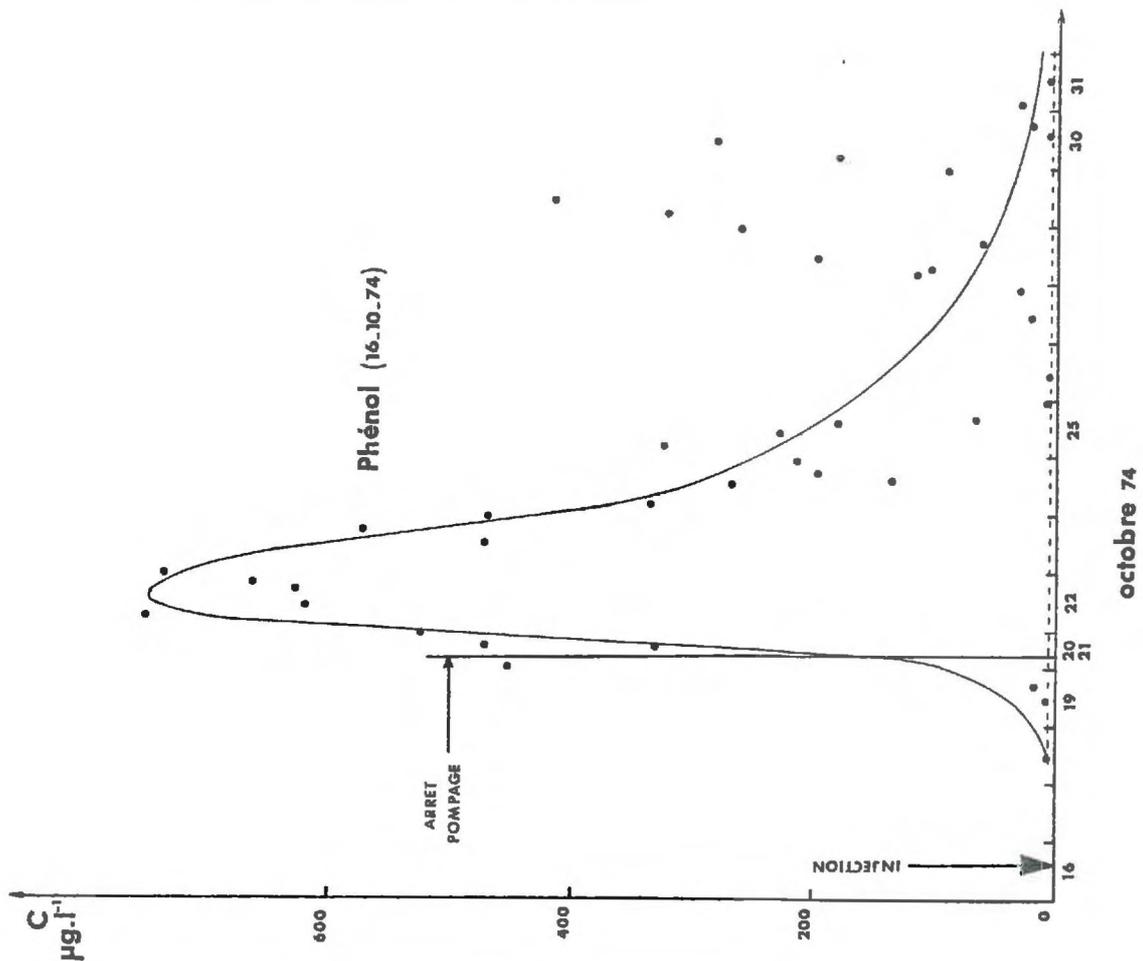


Figure 119 : R.I. du phénol entre les puits C et D de la parcelle expérimentale.

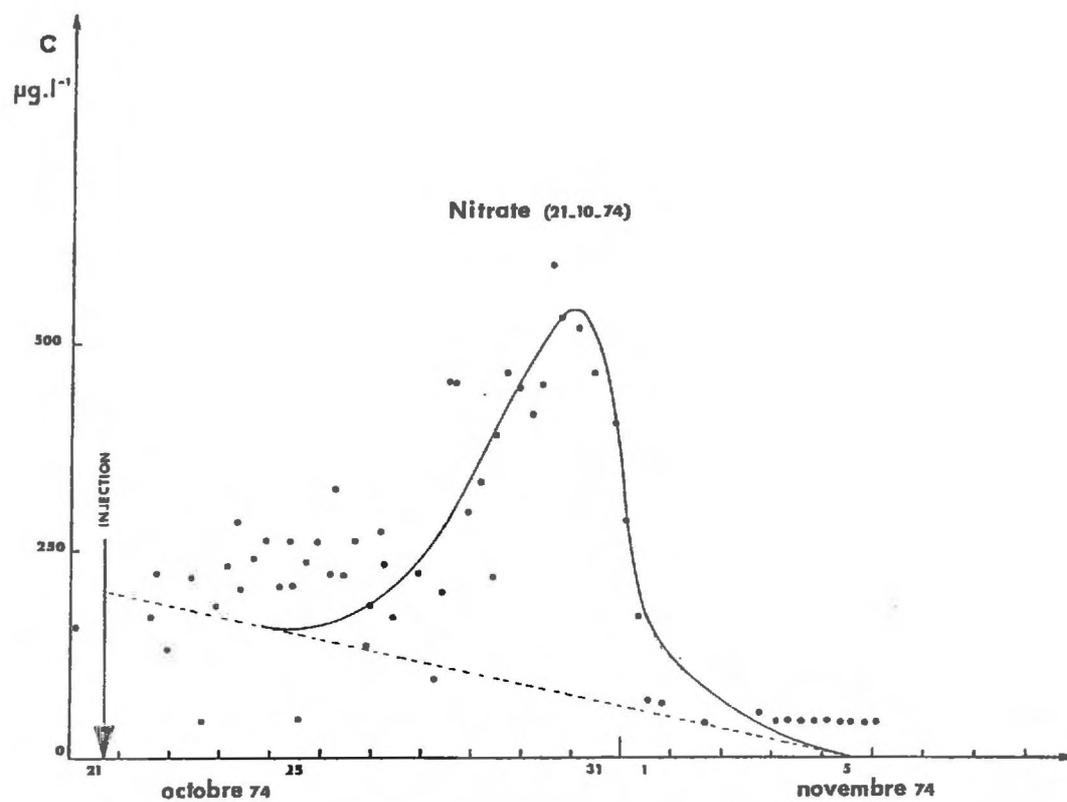


Figure 120 : R.I. de l'ion nitrate entre les puits C et D

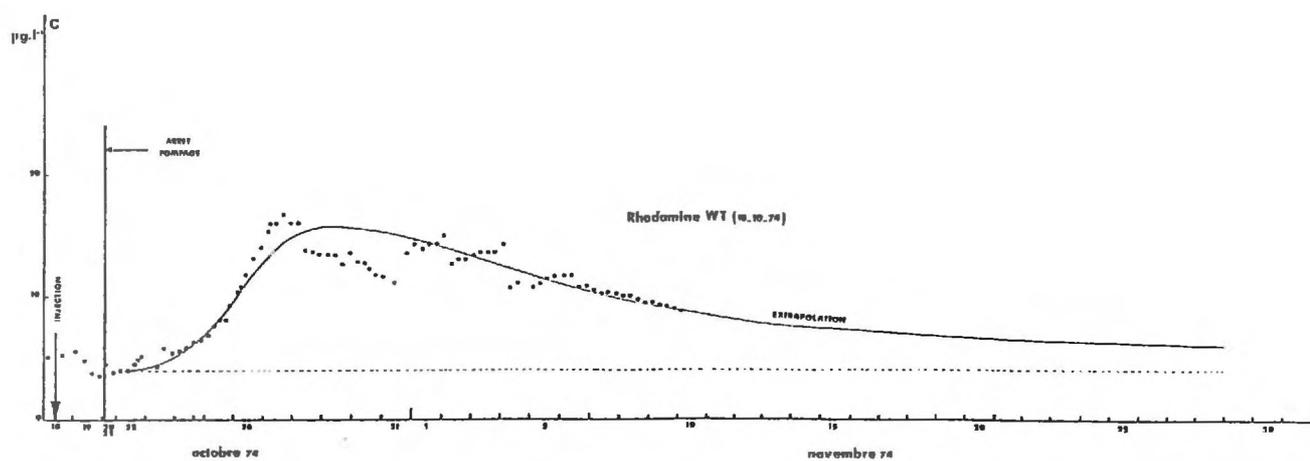


Figure 121 : R/I/ de la Rhodamine Wt entre les puits C et D

Substance	Date d'injection	Débit (m ³ .h ⁻¹)	5% maxi		5% maxi		Bilan
			t _a (h)	t _{mod} (h)	t _R (h)	t _f (h)	
¹³¹ I	10/10/74	8,9	47,4	101,3	135,3	262,4	90 %
Phénol	16/10/74	8,5	74,4	116	144,7	269,4	57 %
Rh.Wt	18/10/74	8,3	85(?)	227,2	765,1	2231(?)	*70 %
NO ₃ ⁻	21/10/74	8,3	120,8	192,5	201,5	348	*17 %
I ⁻	23/10/74	8,25	36	102,2	161	350,4	98 %
Uranine	25/10/74	8,2	71,9(?)	312,5	470,7	1150(?)	*33 %
Lindane	28/10/74	8,1	62,7	252,4	339,8	836	*57 %
Tritium	12/6/75	7,5	39,6	129,3	205	519,6	96 %
¹³¹ I	16/6/75	7,6	34	121,2	161,6	357,1	93 %
I ⁻	24/6/75	7,8	35	119,1	164	335	92 %
Li ⁺	11/7/75	7,65	(?)	781,7	991,7	(?)	* 5 %
Uranine	10/10/75	8,45	112(?)	339	410,4	(?)	?
Rh.B	10/10/75	8,45	81(?)	358,2	855,7	2200 (?)	*26 %

(*), valeurs obtenues après extrapolation graphique)

(?), valeurs approximatives)

(5 % maxi : nous en avons donné l'explication en 8.2.1.b)

10.3.2.-ANALYSE QUALITATIVE DES RESULTATS

a) Forme des courbes et bilan de restitution

Avant même d'en tenter une interprétation, les temps caractéristiques des R.I. et les bilans de restitution, tels qu'ils apparaissent dans le tableau précédent, apportent déjà des informations originales sur les disparités de comportement des substances dont l'expérimentation a pu être menée à terme.

A l'exception de la courbe de restitution du nitrate, l'ensemble des pics présente une allure analogue à ceux obtenus en laboratoire sur colonne mais avec des temps moyens de rétention et des bilans différents.

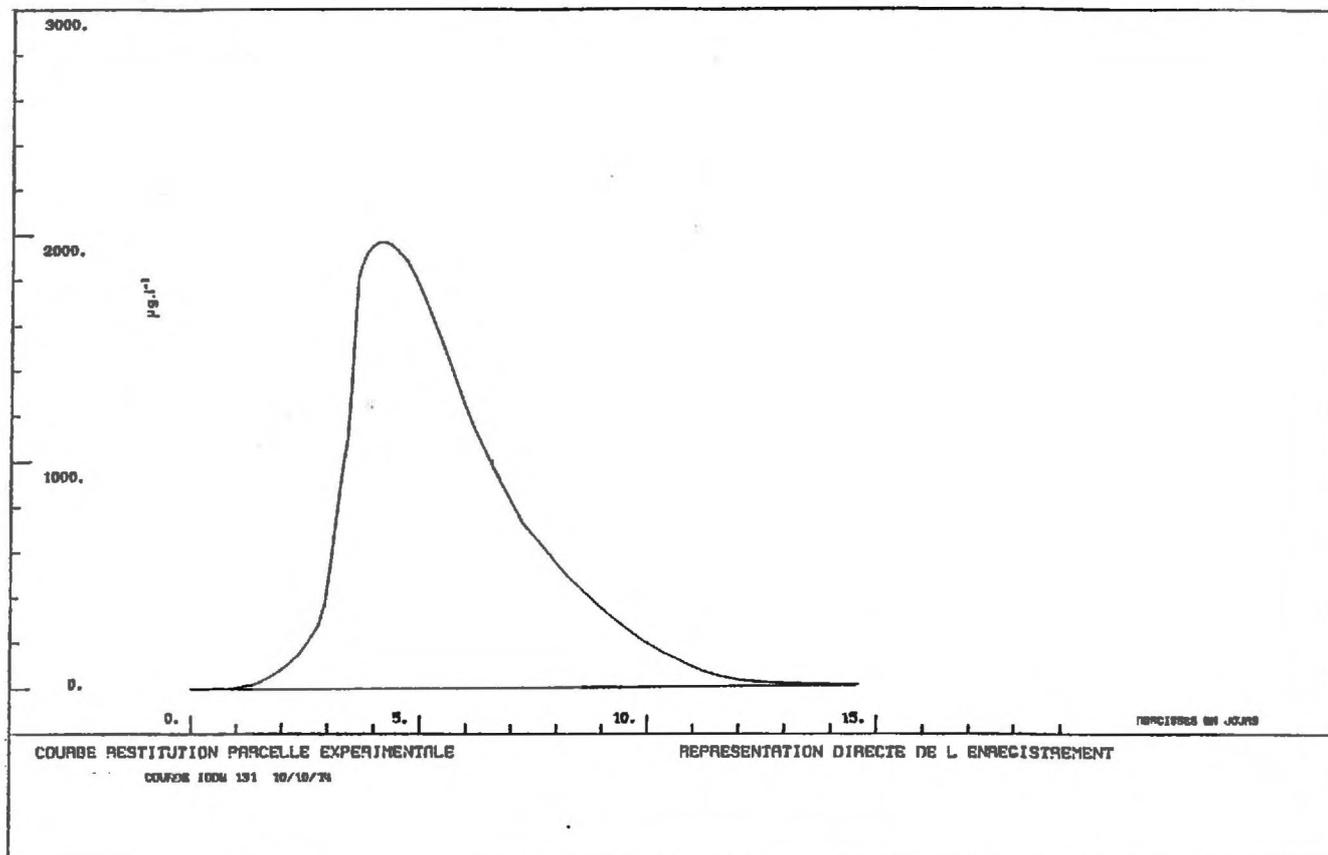


Figure 122 : R.I. lissée de l'iodure (^{131}I) entre les puits C et D

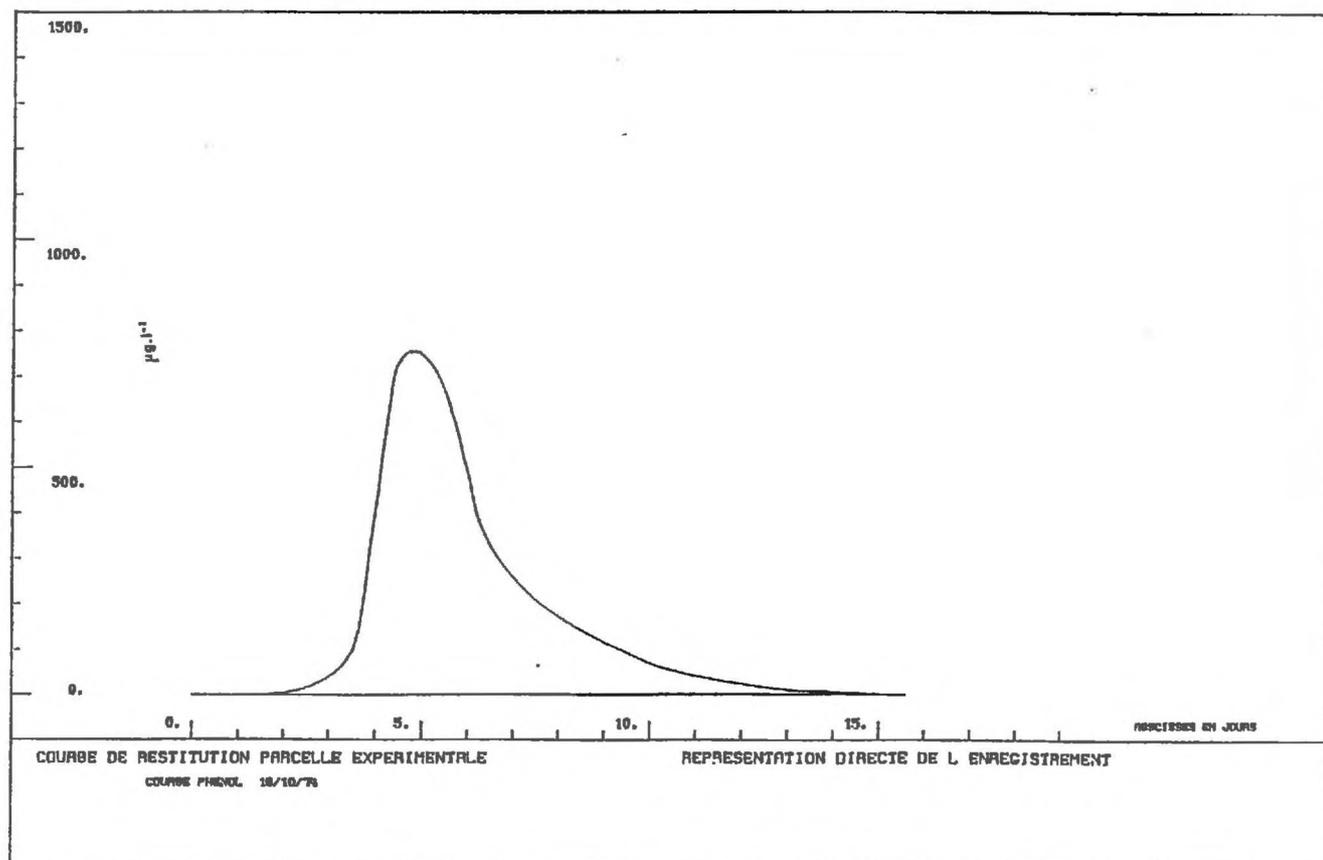


Figure 123 : R.I. lissée du phénol entre les puits C et D

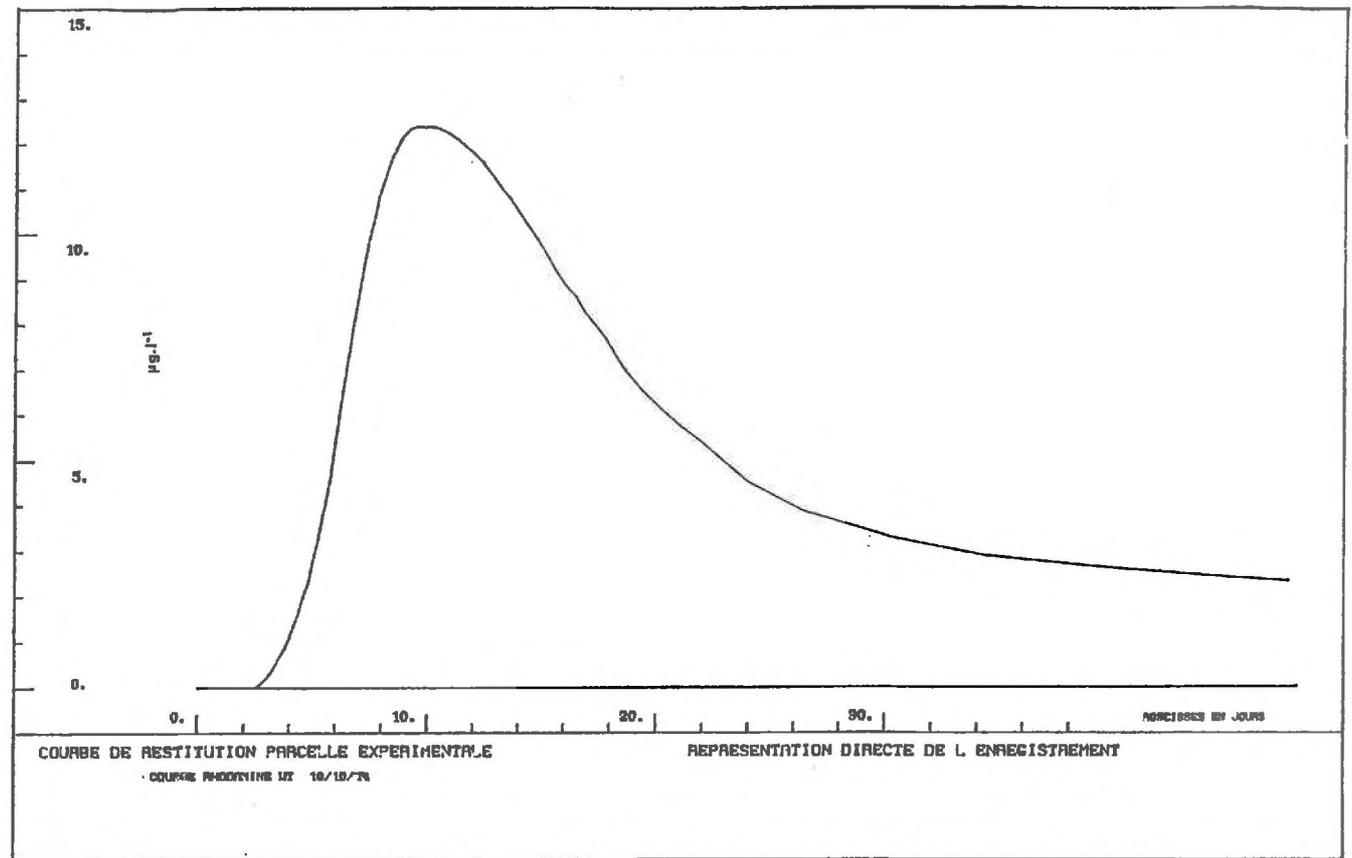


Figure 124 : R.I. lissée de la Rhodamine Wt entre les puits C et D

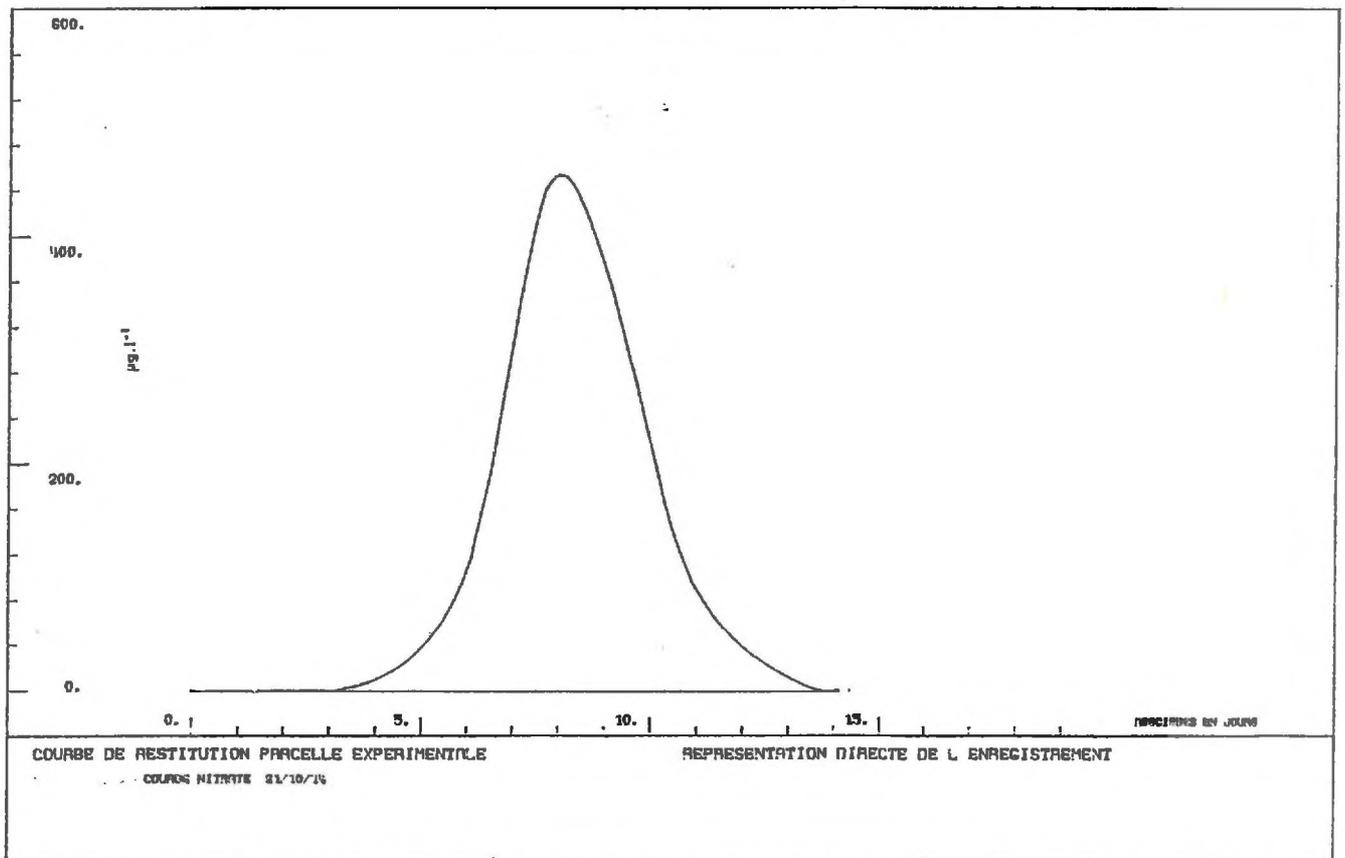


Figure 125 : R.I. lissée de l'ion nitrate entre les puits C et D

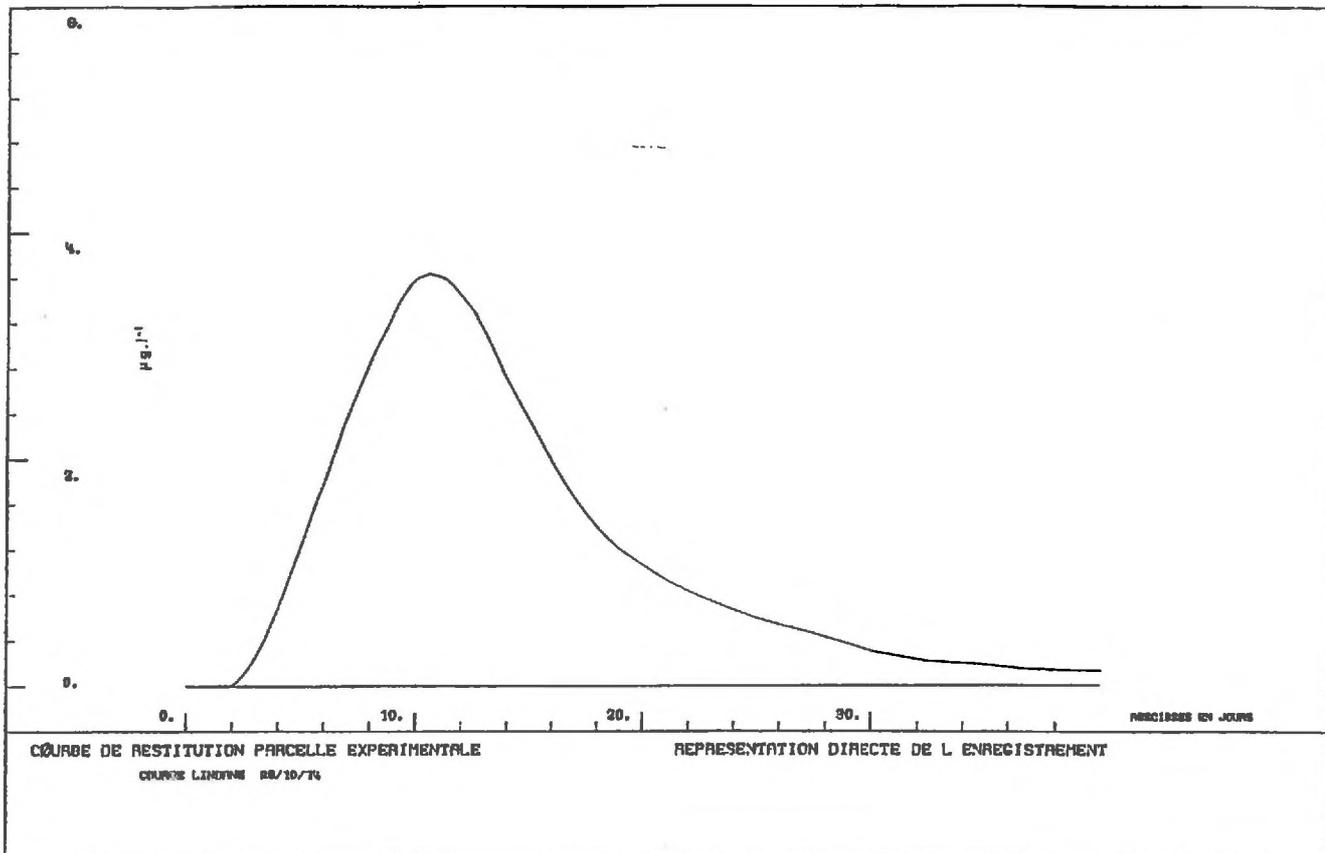


Figure 126 : R.I. lissée du lindane entre les puits C et D

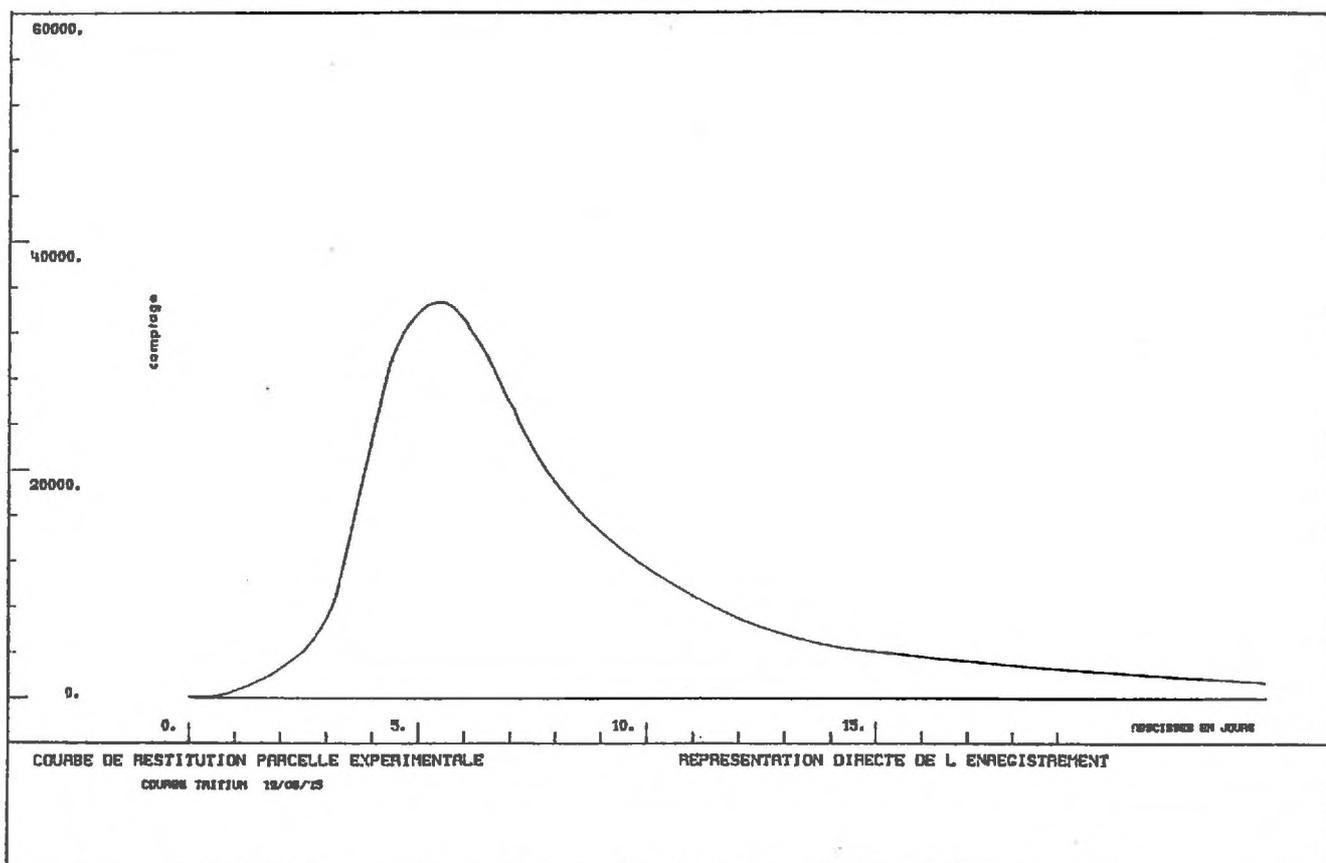


Figure 127 : R.I. lissée de l'eau tritiée entre les puits C et D

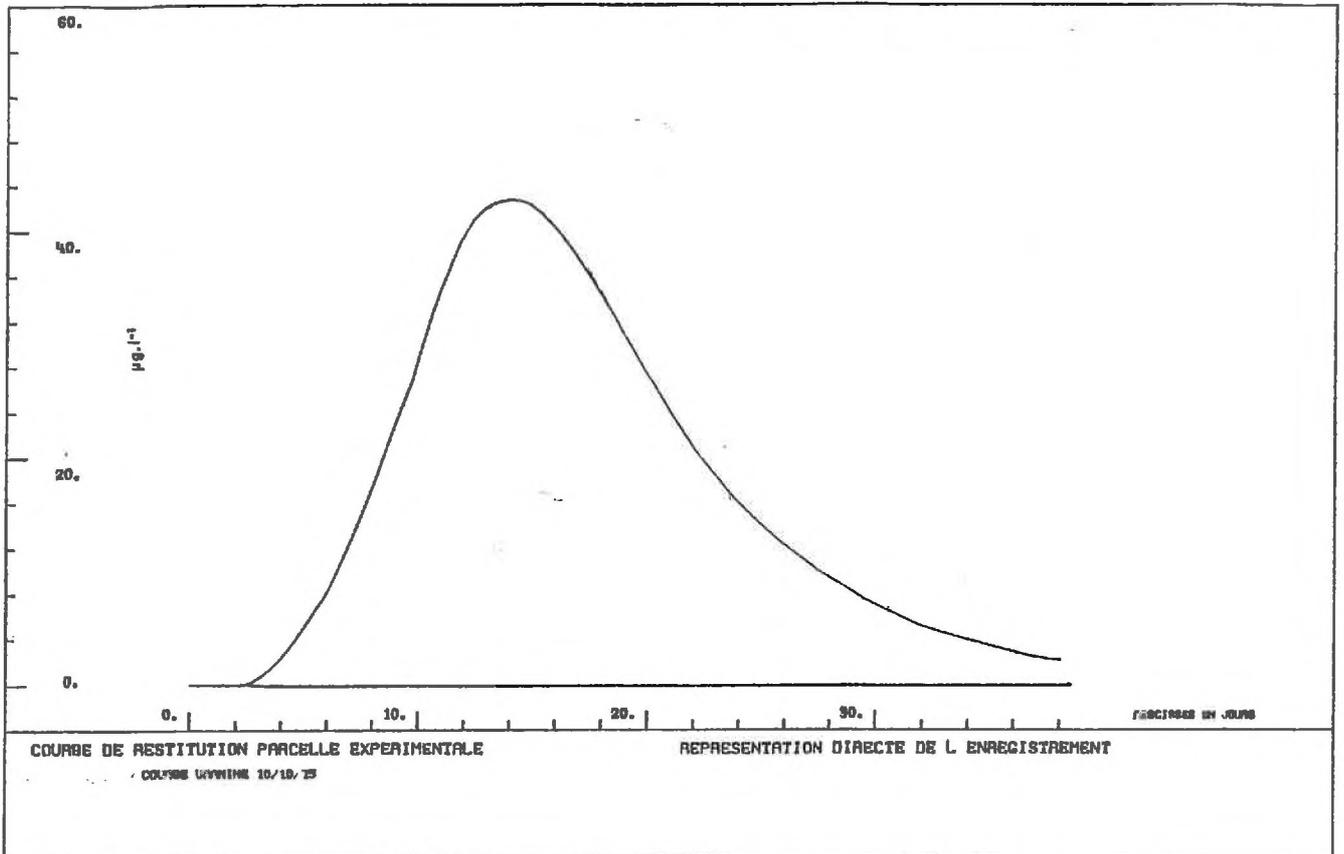


Figure 128 : R.I. lissée de l'uranine entre les puits C et D

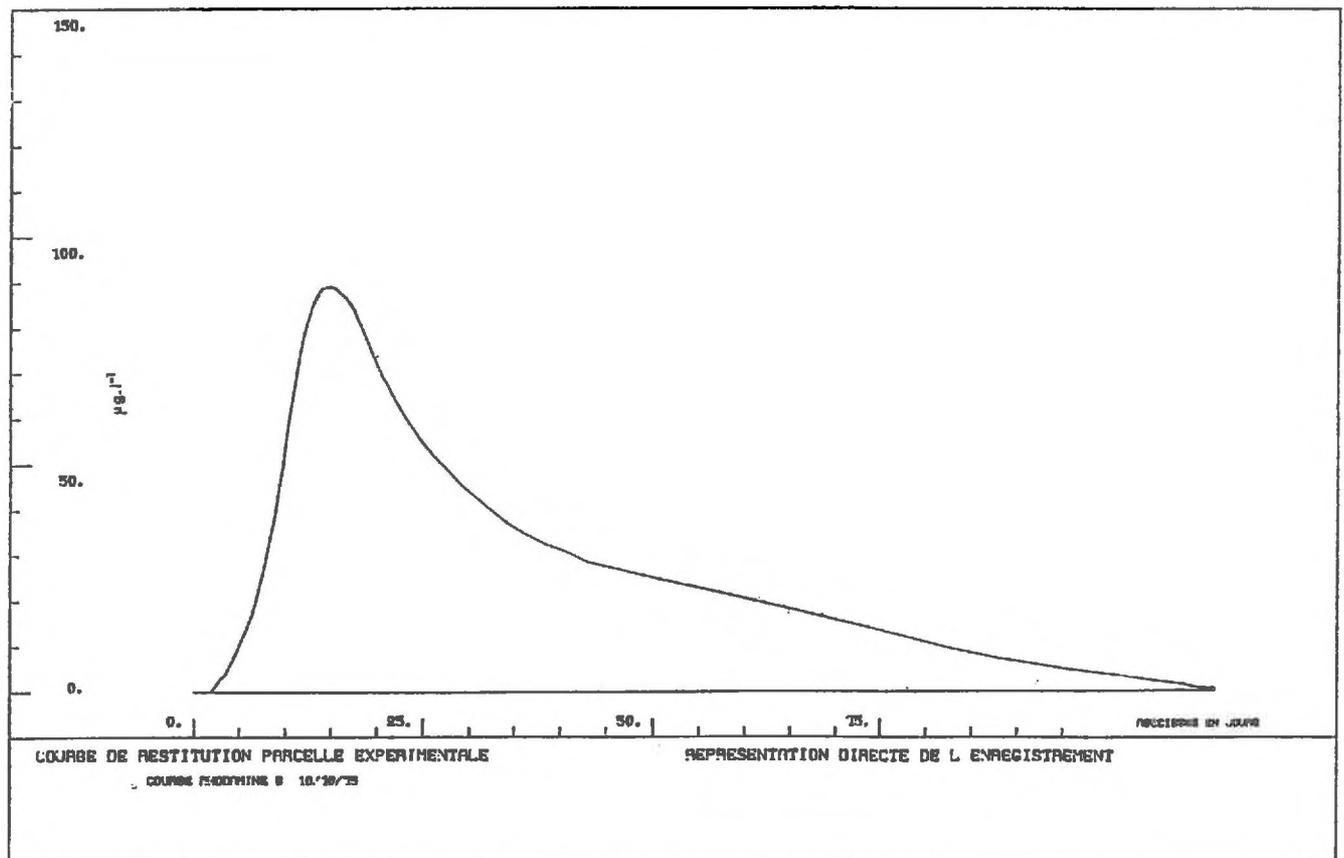


Figure 129 : R.I. lissée de la Rhodamine B entre les puits C et D

Afin de mettre en évidence les disparités de comportement nous avons, comme pour les essais sur colonne, représenté les R.I. de toutes les substances ramenées à un même débit sur la figure 130.

b) Comportement respectif des différentes substances

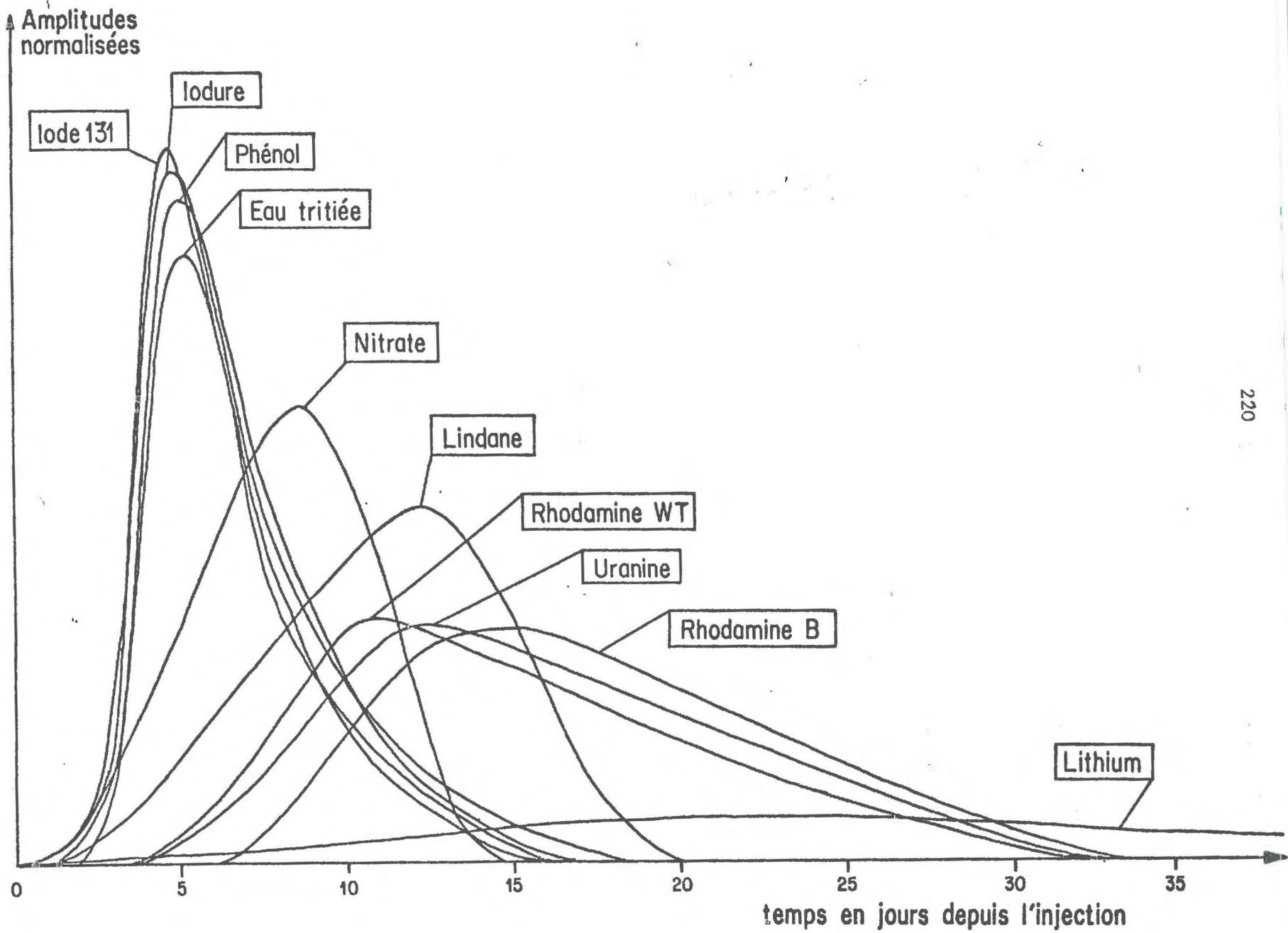
L'ensemble des résultats confirme l'excellent comportement de l'iodure et de l'eau tritiée. Il révèle, par contre, quelques anomalies par rapport aux résultats obtenus sur colonne en laboratoire :

- le retard de l'uranine par rapport à l'iodure et à l'eau tritiée est considérable et la médiocrité de son bilan, si elle n'est pas due aux conditions de mesure des concentrations, dénoterait une rétention irréversible importante ou une dégradation due à d'autres phénomènes que ceux de sorption.
- la Rhodamine Wt semble avoir un meilleur comportement que lors des essais en colonne puisque son bilan de restitution est de l'ordre de 70 %.
- le transfert de la Rhodamine B est comparable à celui de la Rhodamine Wt, mais sa fixation irréversible semble plus importante.

Parmi les substances représentatives de pollutions :

- le transfert du phénol semble, comme sur colonne, peu affecté par les phénomènes d'interaction avec le milieu poreux,
- le lindane paraît avoir, en temps, le même comportement sur le terrain qu'en laboratoire, mais son bilan marque une disparition non négligeable.
- les processus de transfert du nitrate semblent plus complexes. L'effet d'une isotherme concave ne peut être la cause de la forme inversée du pic puisque ce phénomène n'a pas été observé pour la réponse impulsionnelle obtenue sur colonne. MOLINARI, GAILLARD, BARRES, PEAUDECERF (1976) attribuent cette forme à des processus d'origine biologique. Dans notre interprétation nous avons supposé que le bruit de fond du signal changeait au cours du transfert. Nous obtenons ainsi une courbe (fig.120) d'allure normale.

Figure 130 : Réponses Impulsionnelles des différentes substances injectées entre les puits C et D [in MOLINARI, GAILLIARD, BARRES, PEAUDECERF (1976)]



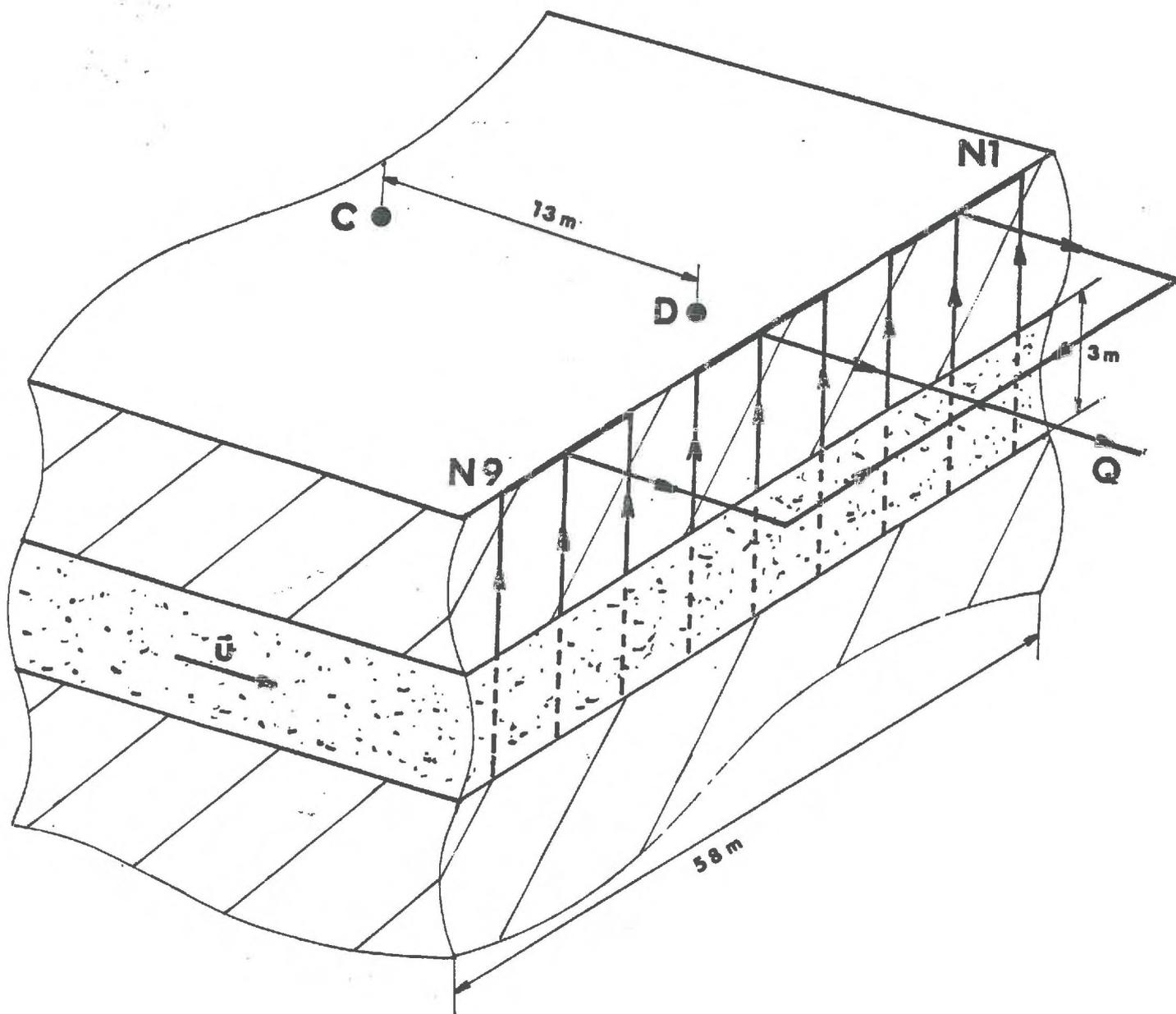


Figure 131 : Représentation schématique du dipôle expérimental

10.4.- METHODE D'INTERPRETATION DES RESULTATS

10.4.1.- PARTI ADOPTE

Pour tenter d'interpréter les résultats précédents nous supposerons que le dipôle expérimental CD de la parcelle est homogène longitudinalement et transversalement, que la phase liquide est continue et que l'écoulement est isotherme et unidirectionnel.

Nous pouvons assimiler la partie de la parcelle expérimentale où ont eu lieu les essais à une immense colonne de 174 m^2 de section (3 m de profondeur et 58 m de large) et de 13 m de longueur (fig. 131).

Le pompage effectué par les 9 puits N1 à N9 assure à l'eau comprise entre les strates argileuses une vitesse interstitielle moyenne constante u . Nous pouvons alors considérer que nous sommes dans les conditions d'application des modèles proposés pour interpréter les résultats de laboratoire.

Comme pour les R.I. obtenues sur colonne nous classerons les substances en deux groupes :

- a) un groupe de substances qui interagissent réversiblement avec le milieu poreux : nous y placerons l'iodure et l'eau tritiée, seules substances dont le bilan de restitution est $\geq 90 \%$.

Nous y ajouterons l'uranine dont nous ne pouvons pas penser, suite aux études précédentes, qu'elle se fixe irréversiblement. En effet les expériences effectuées en laboratoire tant en statique qu'en dynamique ont montré son bon comportement sur la plupart des matériaux, même argileux. D'autre part, suite à l'étude bibliographique, il semble que le pH basique de l'eau de la parcelle expérimentale (cf. 3.2.3.b.-) devrait encore diminuer sa fixation. Nous pensons donc que la médiocrité de son bilan de restitution serait plutôt due à une atténuation de fluorescence dans les mesures de concentration ou à une dégradation.

- b) un deuxième groupe de substances dont les bilans médiocres caractérisent la non réversibilité des phénomènes d'interaction. Nous y placerons toutes les autres substances étudiées.

10.4.2.- CHOIX D'UN MODELE D'INTERPRETATION

a) Substance du premier groupe

Nous avons proposé en 9.1.1.- un certain nombre de modèles pratiques pour décrire la migration de ces substances en milieu poreux.

La lenteur de l'écoulement dans les aquifères nous permet cette fois de considérer la cinétique d'interaction comme instantanée. Notre choix se portera donc sur le modèle PDEI à 2 paramètres. Le paramètre d'équilibre R (ou K) de l'interaction réversible est le même que dans le modèle PDE mais le paramètre cinétique N est ici supposé infini. Le deuxième paramètre à ajuster est le coefficient de dispersion D.

b) Substances du deuxième groupe

Comme pour les essais dynamiques de laboratoire, nous ne chercherons pas à ajuster ces courbes à un modèle qui, nous l'avons vu en 9.1.2. ne serait pas simple.

c) Conclusion

Notre souci de simplifier l'approche systématique des modalités de propagation des substances en solution dans un aquifère nous a conduit à ne considérer que l'un des modèles les plus élémentaires. Notre choix du modèle PDEI est conforté par la fréquence de son utilisation dans l'interprétation de tels phénomènes (cf. tableau 77).

10.4.3.- DETERMINATION DE LA VITESSE INTERSTITIELLE ET DE LA POROSITE MOYENNE ENTRE LES PUIITS C ET D

Puisque nous supposons que le modèle PDEI est applicable entre C et D, nous pouvons considérer les relations liant la porosité du terrain n_T et la vitesse interstitielle u au paramètre de rétention R_T d'une "bonne" substance.

a) Vitesse interstitielle

Les essais sur colonne au laboratoire ont montré que quelle que soit la composition minéralogique du terrain (Isère ou Bonnaud) l'iodure avait un paramètre de rétention R constant voisin de 0,95. En supposant qu'il en est de même sur le terrain, nous pouvons, connaissant le temps moyen de passage de l'iodure, déterminer la vitesse interstitielle moyenne de l'eau entre C et D.

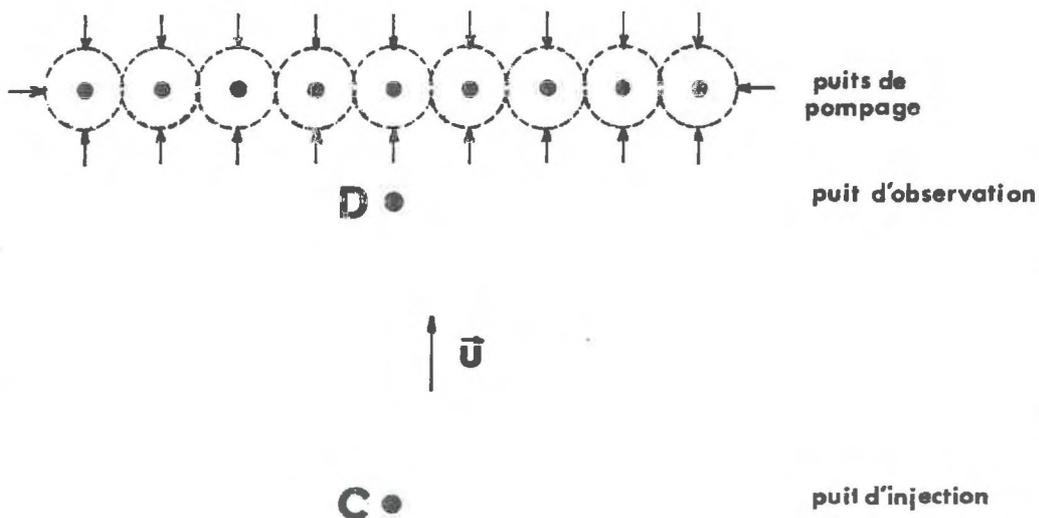
$$u = \frac{L}{t_o} = \frac{L}{R_T t_R}$$

$R_T = 0,95$, $L =$ distance entre C et D = 13 m

$t_R =$ temps moyen de passage de l'iodure

b) Porosité moyenne

Comme nous l'avons expliqué en 10.1.2.a. le mouvement de l'eau est créé par pompage. Comme le montre le schéma suivant, seulement la moitié du débit total des 9 puits provient de la parcelle expérimentale.



Si S représente la section de la parcelle intéressée par ces pompages, le débit unitaire de DARCY entre les puits expérimentaux s'écrit :

$$q = \frac{Q}{2} \times \frac{1}{S}$$

q = vitesse de DARCY

S = section de terrain intéressée 174 m²

Q = débit total pour les 9 puits

Connaissant la vitesse interstitielle u, nous en déduisons la porosité moyenne :

$$n_T = \frac{q}{u} = \frac{Q}{2 u S}$$

c) Résultats

Les essais effectués sur le dipôle CD avec l'iodure de sodium permettent de déterminer ainsi une série de valeurs de n_T

	Date d'injection	Q (m ³ .h ⁻¹)	t _R (h)	u (m.h ⁻¹)	n _T
¹³¹ I ⁻	10/10/74	8,9	135,3	0,101	0,25
I ⁻	23/10/74	8,25	161	0,085	0,28
¹³¹ I ⁻	16/6/75	7,6	161,6	0,085	0,26
I ⁻	24/6/75	7,8	164	0,083	0,27

Nous prendrons comme valeur moyenne de la porosité entre C et D :

$$n_T = 0,27$$

Nous pouvons alors, pour tous les essais, déterminer :

- la vitesse interstitielle : $u = \frac{Q}{2 S n_T}$

- le temps t₀ que mettrait un soluté non retenu pour parcourir la distance CD :

$$t_0 = \frac{L}{u} = \frac{2 S L n_T}{Q}$$

10.4.4.- INTERPRETATION DES RESULTATS

Nous n'avons pas eu le temps d'ajuster les réponses impulsionnelles obtenues sur le terrain au modèle PDEI. Aussi nous ne ferons qu'évaluer les deux paramètres D et R à partir des données que nous possédons.

a) Evaluation du paramètre d'équilibre R (ou K)

Connaissant pour chaque essai le temps t_o théorique de l'eau ou d'un soluté non retenu (cf. 10.4.3.c.) et le temps moyen de passage t_R de la substance (cf. 10.3.1.b.), nous pouvons approcher avec une bonne approximation le paramètre $R = \frac{t_o}{t_R}$ du modèle, donc le coefficient de partage $K = \frac{1-R}{R} \cdot \frac{1-n}{n}$.

	Date injection	Q (m ³ .h ⁻¹)	u (m.h ⁻¹)	t _o (h)	t _R (h)	R	K
Phénol	16/10/74	8,5	0,090	143,7	144,7	0,99	0,004
Rh. Wt	18/10/74	8,3	0,088	147,2	765,1	0,19	1,58
Uranine	25/10/74	8,2	0,087	149	470,7	0,32	0,79
Lindane	28/10/74	8,1	0,086	150,8	339,8	0,44	0,47
Tritium	12/6/75	7,5	0,080	162,9	205	0,79	0,096
Li ⁺	11/7/75	7,65	0,081	159,7	991,7	0,16	1,94
Uranine	10/10/75	8,45	0,090	144,6	410,4	0,35	0,69
Rh. B	10/10/75	8,45	0,090	144,6	855,7	0,17	1,81

b) Evaluation du paramètre dispersif D

Comme pour les essais sur colonne nous utiliserons la relation donnée en 6.1.3.c.

$$\frac{D}{D_o} = \sigma \left(\frac{ud}{D_o} \right)^{1,2}$$

Ici le diamètre moyen des grains peut être évalué à 0,3 cm

Pour calculer le coefficient σ nous utiliserons un ajustement réalisé au S.A.R.R. sur la courbe obtenue avec $^{131}\text{I}^-$ (16/6/75) et donnant un coefficient de dispersion $D = 654,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$.

Sachant que $u = 8,5 \text{ cm} \cdot \text{h}^{-1}$, $D_0 = 0,041 \text{ cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$, $d = 0,3 \text{ cm}$, nous obtenons :

$$\sigma = \frac{D}{D_0} / \left(\frac{ud}{D_0} \right)^{1,2} = 112,4$$

Connaissant σ nous pouvons évaluer le coefficient de dispersion D et le critère de PECKET $P = \frac{uL}{D}$ de chacun des essais.

	Date injection	D_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	u ($\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$)	D ($\text{cm}^2 \cdot \text{h}^{-1}$)	P
$^{131}\text{I}^-$	10/10/74	0,041	10,1	805	16,3
Phénol	16/10/74	0,03	9,0	745	15,7
Rh. Wt	18/10/74	0,021	8,8	779	14,7
I^-	23/10/74	0,041	8,5	654,5	16,9
Uranine	25/10/74	0,032	8,7	706	16
Lindane	28/10/74	0,045	8,6	650,5	17,2
Tritium	12/6/75	0,088	8	521,5	19,9
$^{131}\text{I}^-$	16/6/75	0,041	8,5	654,5	16,9
I^-	24/6/75	0,041	8,3	636	17
Li^+	11/7/75	0,037	8,1	630	16,7
Uranine	10/10/75	0,032	9,0	735,5	15,9
Rh. B	10/10/75	0,023	9,0	800	14,6

c) Conclusions

N'ayant pu, par quelques ajustements, vérifier la validité de nos évaluations, nous ne pouvons conclure quant au bien fondé de notre interprétation. Si les valeurs des paramètres que nous proposons minoreraient l'importance des traînées des courbes, il faudrait reconsidérer l'instantanéité des cinétiques d'interaction et reprendre le modèle P.D.E. choisi pour interpréter les réponses obtenues sur colonne.

10.5.- TENTATIVE DE COMPARAISON AVEC LES ESSAIS DE LABORATOIRE

10.5.1.- POSSIBILITES DE COMPARAISON

a) Essais dynamiques en laboratoire - terrain

Le but des essais sur colonne était de mettre en évidence en laboratoire l'incidence des paramètres cinétiques sur les courbes de restitution et de trouver un ou des paramètres de corrélation pour la transposition aux essais en vraie grandeur. La comparaison des caractéristiques physico-chimiques du terrain et de notre échantillon (cf. 3.1.3.b et 3.1.4. -) met en relief la non représentativité de celui-ci et, par la même, rend vaine toute tentative de transposition à ce niveau.

b) Essais statiques en laboratoire - terrain

Comme pour les essais dynamiques sur colonne, les seuls paramètres qui se prêtent à une comparaison sont ceux caractérisant l'équilibre de sorption des colorants xanthéniques. La non représentativité de l'échantillon de terrain étudié au laboratoire et l'impossibilité d'obtenir des isothermes d'équilibre avec le terrain en vraie grandeur nous a conduit à utiliser la composition d'isothermes avec toutes les incertitudes qu'elle suppose.

10.5.2.- OBTENTION PAR COMPOSITION DE L'ISOTHERME DE FIXATION GLOBALE DE L'URANINE SUR LE TERRAIN REEL DE LA PARCELLE.

Pour déterminer approximativement l'isotherme de sorption de l'uranine sur le terrain réel de la parcelle, nous avons à notre disposition :

- la granulométrie moyenne du terrain
- les pourcentages de ses constituants principaux
- l'ensemble des isothermes de fixation de l'uranine avec ces constituants à une autre granulométrie.

Nous rappellerons dans le tableau suivant toutes ces données :

Matériaux	Pourcentages dans le terrain	Isothermes de sorption de l'uranine	Diamètre moyen des grains (mm)
Quartz	32 %	$c_s = 1,1 \cdot 10^{-6} c^{0,55}$	0,3
Calcaire	36,5 %	Fixation non détectée	0,3
Kaolinite	7 %	$c_s = 4 \cdot 10^{-4} c^{0,83}$	Argile
Bentonite	7,5 %	$c_s = 5,8 \cdot 10^{-4} c^{0,83}$	Argile
Parcelle		?	3

Compte tenu des hypothèses faites en 5.1.2. nous pouvons calculer l'isotherme de fixation de l'uranine sur le terrain de la parcelle.

$$\begin{aligned}
 [c_s]_{Ur}^{Parcelle} &= 0,32 \cdot \frac{0,3}{3} \cdot [c_s]_{Ur}^{Quartz} + 0,365 \cdot \frac{0,3}{3} \cdot [c_s]_{Ur}^{Calcaire} + 0,07 [c_s]_{Ur}^{Kaolinite} \\
 &+ 0,075 [c_s]_{Ur}^{Bentonite}
 \end{aligned}$$

Nous obtenons ainsi l'équation :

$$[c_s]_{Ur}^{Parcelle} = 7,1 \cdot 10^{-5} c^{0,83} = K_s c^{\frac{1}{\alpha_s}}$$

10.5.3.- LINEARISATION DE L'ISOTHERME OBTENUE

a) Volume du circuit d'injection

Pour linéariser l'isotherme de la façon indiquée en 9.3.1. , nous avons besoin de connaître la concentration moyenne à l'entrée dans le terrain

et par conséquent le volume total du circuit d'injection.

Nous pouvons l'obtenir avec une bonne approximation par la méthode des dilutions. En effet, connaissant la vitesse moyenne de l'eau pour un débit donné (cf. 10.4.3.c.-), si nous mesurons la vitesse de disparition d'un soluté dans le forage d'injection, nous obtenons le volume total du circuit d'injection [MOLINARI, GAILLARD, BARRES, PEAUDECERF (1976)].

$$\mathcal{V} = \frac{u \cdot \mathcal{S} \cdot \Delta t}{\text{Log} \frac{c_t}{c_{t+\Delta t}}}$$

\mathcal{V} : volume du circuit d'injection

u : vitesse interstitielle moyenne de l'eau

\mathcal{S} : section d'aquifère interceptée par le forage

c_t : concentration à un instant t

$c_{t+\Delta t}$: concentration à un instant $t + \Delta t$

La section de l'aquifère interceptée par le forage est donnée par [MOLINARI, GAILLARD, BARRES, PEAUDECERF (1976)]

$$\mathcal{S} = \epsilon \cdot D \cdot h.$$

D : diamètre du forage

h : hauteur d'aquifère interceptée

ϵ : coefficient de contraction des filets liquides

" Ce coefficient ϵ exprime la différence de perméabilité relative du terrain et du forage ; il peut être apprécié à partir des caractéristiques de crépinage du tubage ainsi que des caractéristiques granulométriques et dimensionnelles du filtre".

"Les éléments dont nous disposons, à savoir :

- taux de crépinage $\approx 19 \%$
- diamètre du tubage : 7,7 cm
- diamètre du forage (tubage + filtre) : $D = 25$ cm

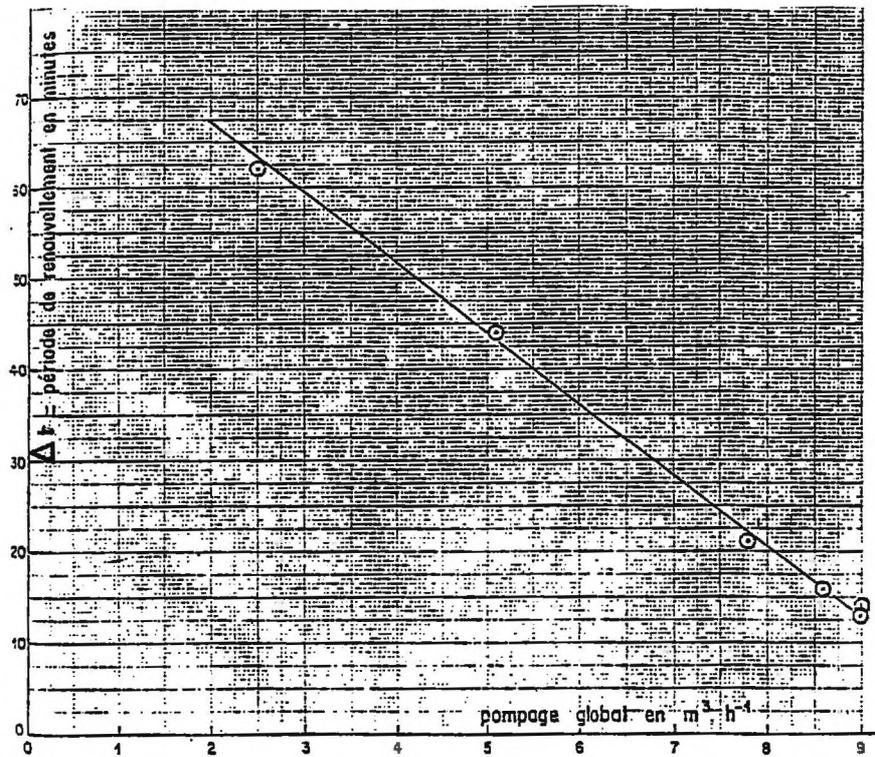


Figure 132 : Corrélation entre les débits de recirculation (Q) et les périodes de renouvellement dans le puits C.
[in MOLINARI, GAILLARD, BARRES, PEAUDECERF (1976)]

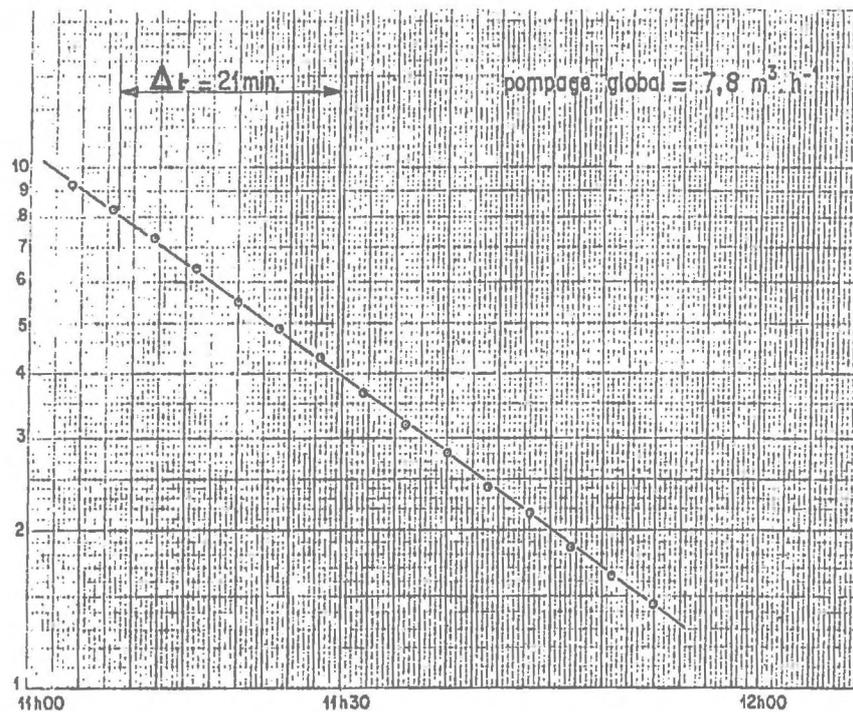


Figure 133 : Détermination de la période de renouvellement dans le puits C par mesure de la dilution de l'iodure (^{131}I) le 11/7/75.
[in MOLINARI, GAILLARD, BARRES, PEAUDECERF (1976)]

nous permettent d'estimer à environ 3, la valeur du coefficient ϵ'' .
[MOLINARI, GAILLARD, BARRES, PEAUDECERF (1976)]

La figure 132 montre la corrélation établie entre les périodes de renouvellement dans le puits C d'injection et les débits globaux de recirculation.

A partir des données d'un de ces essais (figure 133), nous pouvons évaluer le volume du circuit d'injection.

En effet, nous avons :

$$Q = 7,8 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} \quad \text{d'où} \quad u = \frac{Q}{2 \cdot S \cdot n_T} = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{h}^{-1}$$

$$\mathcal{V} = \epsilon \cdot D \cdot h = 2,25 \text{ m}^2 \quad \epsilon = 3$$

$$D = 0,25 \text{ m}$$

$$h = 3 \text{ m}$$

$$\Delta t = 21 \text{ min} = 0,35 \text{ h} \quad \text{pour} \quad \frac{c_r}{c_{t+\Delta t}} = 2$$

$$\text{D'où} \quad \mathcal{V} = 0,094 \text{ m}^3$$

Pour évaluer la concentration injectée dans le terrain nous prendrons donc $\mathcal{V} = 100 \text{ l}$.

b) Linéarisation de l'isotherme obtenue par composition

Toutes les substances sont prédiluées dans 10 l d'eau avant d'être introduites dans le circuit d'homogénéisation du forage d'injection.

Pour les essais effectués le 25/10/74 et le 10/10/75 40 g d'uranine ont été dilués dans les 10 litres d'eau, donnant une concentration de $1,06 \cdot 10^{-2} \text{ M/l}$.

La concentration réelle moyenne d'injection entrant en contact avec le milieu poreux peut donc être estimée à :

$$c_{inj} = \frac{10 \cdot 1,06 \cdot 10^{-2}}{\mathcal{V}} = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ M/l}$$

Nous pouvons alors linéariser l'isotherme composite obtenue en 10.5.2.- de la façon exposée en 9.3.1.

$$m'_s = 1000 \cdot K_s \cdot \rho \cdot c_{inj} \left(\frac{1}{\alpha_s} - 1 \right)$$

$$\rho = 2,63 \text{ g.cm}^{-3} \quad K_s = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ l/g} \quad \frac{1}{\alpha_s} = 0,83$$

$$m'_s = 0,6 \text{ (l solution/l solide)}$$

10.5.4.- COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE TERRAIN

Le tableau suivant permet de comparer les valeurs des coefficients de partage K obtenues expérimentalement sur le terrain et la valeur m'_s de la pente de l'isotherme composite linéarisée à la concentration d'injection

Essais	K	m'_s	$\beta = \frac{m'_s}{K}$
25/10/74	0,79	0,6	0,76
10/10/75	0,69		0,87

Les prévisions que l'on peut faire par composition et linéarisation d'isothermes ne paraissent donc pas trop en désaccord avec les résultats de terrain. Mais compte tenu de toutes les approximations qui ont été faites il faudrait beaucoup plus de résultats pour pouvoir conclure sur la validité de cette approche de transposition.

Nous pouvons toutefois remarquer que la comparaison des termes d'équilibres des essais statiques et dynamiques effectués avec l'uranine est meilleure au niveau du terrain qu'à celui du laboratoire. La colonne "terrain" serait donc de meilleure qualité que la colonne de laboratoire que nous avons employée. Ceci irait dans le sens de l'hypothèse émise en 9.2.3.c. sur la possibilité d'existence en colonne de cheminements préférentiels. Il y aurait le long des parois une dispersion et une interaction avec le milieu plus faibles que dans le milieu poreux.

10.6.- CONCLUSION DES ESSAIS DE TERRAIN

Ces essais ont révélé l'étendue des retards et des ablations qui affectent certaines substances migrant dans un aquifère.

Nous avons montré que, pour les substances les moins retenues, il devait être possible d'adopter un modèle chromatographique à 2 ou 3 paramètres pour simuler leur migration dans un terrain. Nous avons évalué ces paramètres sans vérifier, par des ajustements, la représentativité de ce modèle.

La comparaison avec les résultats de laboratoire s'est faite au niveau des paramètres d'équilibre. Il semble qu'une transposition entre les essais statiques de laboratoire et les essais de terrain soit envisageable à ce niveau, mais l'imprécision des données ne nous a pas permis de conclure.

CONCLUSION

En abordant cette étude nous nous sommes préoccupés d'éviter deux sortes d'écueils, l'empirisme auquel ont recouru jusqu'ici la plupart des praticiens du traçage et la rigueur qui a conduit à des interprétations sophistiquées et à des traitements lourds pour le praticien.

La plupart des études entreprises jusqu'alors ont été trop fragmentaires portant tantôt sur un aspect tantôt sur un autre. Nous ne prétendons pas avoir résolu le problème du transfert de substances en milieu poreux mais nous pouvons à partir de ce mémoire qui en examine tous les aspects à la fois proposer une méthodologie d'approche.

Cette démarche consisterait pour appréhender les processus de migration dans un aquifère à effectuer d'abord en laboratoire des essais statiques.

Connaissant la composition minéralogique du terrain concerné il serait possible de reconstituer à partir de ses composants majeurs un échantillon représentatif. C'est à ce niveau que l'on procéderait à l'étude comparative des paramètres d'équilibre d'interaction des différentes substances traçantes et polluantes en solution dans le même type d'eau que celle du terrain concerné. Des expériences de désorption effectuées dans les mêmes conditions permettraient de juger de la réversibilité de la fixation.

Une étude dynamique en laboratoire avec les mêmes substances (échantillon représentatif, eau, traceur ou polluant) devrait alors permettre d'apprécier la rapidité de la cinétique globale d'interaction et de confirmer l'irréversibilité de certaines fixations.

Un essai en vraie grandeur sur site représentatif avec un "bon traceur" permettrait alors par ajustement à un modèle simple (PDE) d'approcher les paramètres hydrodynamiques (u,D) du transfert réel dans la nappe aquifère.

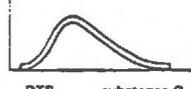
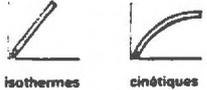
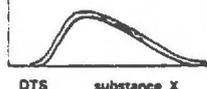
A PARTIR D'UN BON TRACEUR DE L'EAU			A PARTIR D'UNE SUBSTANCE QUELCONQUE		
ESSAI DE TERRAIN AVEC UN TRACEUR « IDEAL »	 DTS traceur	$C + D$	ESSAI DE TERRAIN AVEC UNE SUBSTANCE QUELCONQUE	 DTS substance Q	$C + D + S$
			EVALUATION DE S_q PAR ESSAIS EN LABORATOIRE SUR ECHANTILLON REPRESENTATIF	 isothermes cinétiques	S
			EVALUATION DE LA CONVECTION ET DE LA DISPERSION PAR AJUSTEMENT AU MODELE	 traitement du signal	$C + D$
EVALUATION DE S_x PAR ESSAIS EN LABORATOIRE SUR ECHANTILLON REPRESENTATIF	 isothermes cinétiques	S_x	EVALUATION DE S_x PAR ESSAIS EN LABORATOIRE SUR ECHANTILLON REPRESENTATIF	 isothermes cinétiques	S
EVALUATION DE LA DTS DE LA SUBSTANCE A ETUDIER	 DTS substance X	$C + D + S_x$	EVALUATION DE LA DTS DE LA SUBSTANCE A ETUDIER	 DTS substance X	$C + D + S$

Figure 134 : Représentation schématique de la démarche proposée pour prévoir la migration d'une substance quelconque fixée réversiblement [MOLINARI, ROCHON (1976)]

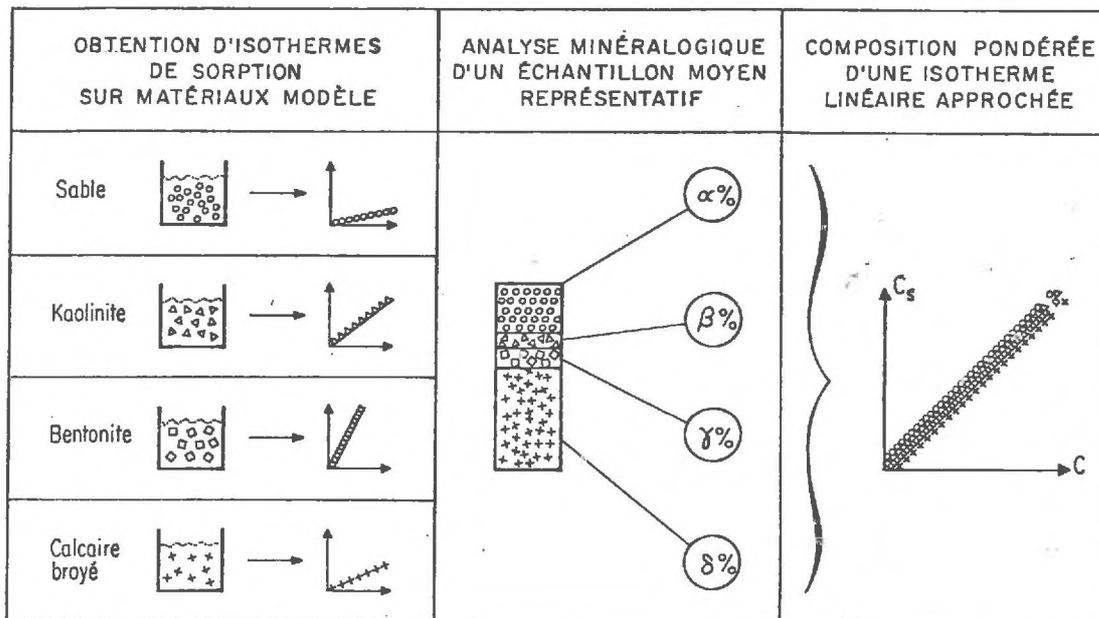


Figure 135 : Schématisation du principe de la composition d'isotherme
 [MOLINARI, ROCHON (1976)]

L'introduction des paramètres d'équilibre (K) et cinétique (k) obtenus en laboratoire avec une substance quelconque fixée réversiblement devraient alors permettre de prévoir la migration de cette substance (Fig. 134).

Lorsque l'étude en statique montre que la fixation n'est pas réversible nous ne pouvons pas, pour l'instant prévoir son transfert. Nous pensons toutefois, qu'une fois le paramètre dispersif D défini avec un "bon traceur" à partir du modèle PDE, il sera possible de trouver un modèle à 3 autres paramètres permettant de tenir compte des sorption non-réversibles dans le temps de l'expérimentation.

Il est à noter que, si l'additivité des phénomènes de sorption de chaque matériau-modèle était confirmée par d'autres essais, il serait alors possible de s'affranchir des essais statiques, en composant une isotherme de fixation réversible à partir d'un catalogue d'isothermes des matériaux simples et de la composition minéralogique du terrain (Fig. 135), à condition que les isothermes aient été obtenues avec une qualité d'eau proche de celle du terrain.

Ce type de démarche est celui vers lequel doivent tendre les études à venir dans un but de simplification des interprétations de traçage ou des études de pollution.

Par exemple, cette étude ayant montré que la plupart des isothermes de fixation établies ne sont pas linéaires, il serait intéressant de montrer l'influence de la concentration du créneau d'injection sur les processus de migration tant en laboratoire que sur le terrain.

D'autre part, du point de vue hydrodynamique, il conviendrait de connaître la longueur optimale d'un dipôle exploratoire suivant les types de terrain, distance pour laquelle on n'observerait plus de variation du coefficient de dispersion.

ANNEXE

1 - DISCRETISATION DES EQUATIONS DU MODELE PDE

Le système d'équations à résoudre est :

$$\left\{ \begin{array}{l} D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - u \frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-n}{n} \frac{\partial c_s}{\partial t} \\ \frac{\partial c_s}{\partial t} = k \left(c - \frac{c_s}{K} \right) \end{array} \right.$$

avec comme condition limite supérieure, celle d'un créneau de concentration injecté à flux constant

$$u c_0 = \lim_{x \rightarrow 0} \left(u c - D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad 0 \leq t < T$$

T = temps d'injection

$$0 = \lim_{x \rightarrow 0} \left(u c - D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad t \geq T$$

et comme condition inférieure :

$0 = \lim_{x \rightarrow L^+} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)$, on néglige la dispersion à la sortie de la colonne.

Note : En toute rigueur, on devrait écrire la conservation de la masse de soluté à travers la section inférieure

$$\lim_{x \rightarrow L^-} \left(u c - D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = \lim_{x \rightarrow L^+} (u c)$$

Faisons le changement de variable

$$C' = \frac{c}{c_0} \quad C'_s = \frac{c_s}{Kc_0}$$

le système devient

$$\left\{ \begin{array}{l} D \frac{\partial^2 C'}{\partial x^2} - u \frac{\partial C'}{\partial x} = \frac{\partial C'}{\partial t} + \frac{1-n}{n} \frac{k}{K} (C' - C'_s) \\ \frac{\partial C'_s}{\partial t} = \frac{k}{K} (C' - C'_s) \end{array} \right.$$

$$\text{conditions : } 1 = \lim_{x \rightarrow 0} (uC' - D \frac{\partial C'}{\partial x}) \quad 0 \leq t < T$$

$$0 = \lim_{x \rightarrow C} (uC' - D \frac{\partial C'}{\partial x}) \quad t \geq T$$

$$0 = \lim_{x \rightarrow L^+} (\frac{\partial C'}{\partial x})$$

Nous avons effectué une discrétisation en différences finies :

- "centrales" pour le terme de dispersion
- "arrière" pour le terme de convection.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{U_i^{k+1} - U_i^k}{\Delta t} = D \frac{U_{i+1}^k - 2U_i^k + U_{i-1}^k}{(\Delta x)^2} - u \frac{U_i^k - U_{i-1}^k}{\Delta x} + \frac{1-n}{n} \frac{k}{K} U_i^k - \frac{1-n}{n} \frac{k}{K} V_i^k \\ \frac{V_i^{k+1} - V_i^k}{\Delta t} = \frac{k}{K} \left(\frac{U_i^k + U_i^{k+1}}{2} \right) - \left(\frac{V_i^k + V_i^{k+1}}{2} \right) \end{array} \right.$$

Les indices i et k réfèrent respectivement à l'espace et au temps. Le coefficient D prend en compte la dispersion numérique [CHAUDARI (1971), LANTZ (1971)]

$$D = D - \frac{u}{2} (\Delta x - u\Delta t)$$

Le problème est de calculer U^{k+1} et V^{k+1} connaissant U^k et V^k :

$$U_i^{k+1} = r_5 U_{i-1}^k + r_6 U_i^k + r_7 U_{i+1}^k + r_8 V_i^k$$

$$V_i^{k+1} = r_9 (U_i^k + U_i^{k+1}) + r_{10} V_i^k$$

avec $r_5 = \Delta t \left(\frac{D}{\Delta x^2} + \frac{u}{\Delta x} \right)$

$$r_8 = \frac{1-n}{n} k \Delta t$$

$$r_6 = 1 - \Delta t \left(\frac{2}{\Delta x^2} + \frac{u}{\Delta x} + \frac{1-n}{n} k \right)$$

$$r_9 = k \Delta t / (2k + k \Delta t)$$

$$r_7 = \frac{D \Delta t}{\Delta x^2}$$

$$r_{10} = \frac{2K - k \Delta t}{2K + k \Delta t}$$

La stabilité du schéma numérique est assurée si les coefficients de ces équations sont positifs [FRIED, COMBARNOUS (1971)], soit :

$$\frac{u}{2} (\Delta x - u \Delta t) \leq D \leq \frac{1}{2} \left| \frac{(\Delta x)^2}{\Delta t} - u^2 \Delta t - \frac{1-n}{n} k \Delta x^2 \right|$$

Si nous choisissons le pas d'espace Δx , il faudra utiliser un pas de temps Δt tel que la relation ci-dessus soit vérifiée.

- conditions initiales : $U_i^0 = V_i^0 = 0 \quad i > 0$

- condition à la limite supérieure

Soit W entier, tel que $W \Delta t = T$, temps d'injection.

Alors,

$$U_0^k = 1$$

$$U_1^{k+1} = \frac{D}{2u \Delta x} \left[(r_5 U_1^k + r_6 U_2^k + r_7 U_3^k + r_8 V_2^k) \right] + 1 - \frac{D}{2u \Delta x}$$

pour $0 \leq k \leq W - 1$

et

$$U_0^k = 0$$

$$U_1^{k+1} = \frac{D}{2u\Delta x} (r_5 U_1^k + r_6 U_2^k + r_7 U_3^k + r_8 V_2^k)$$

pour $k \geq W$.

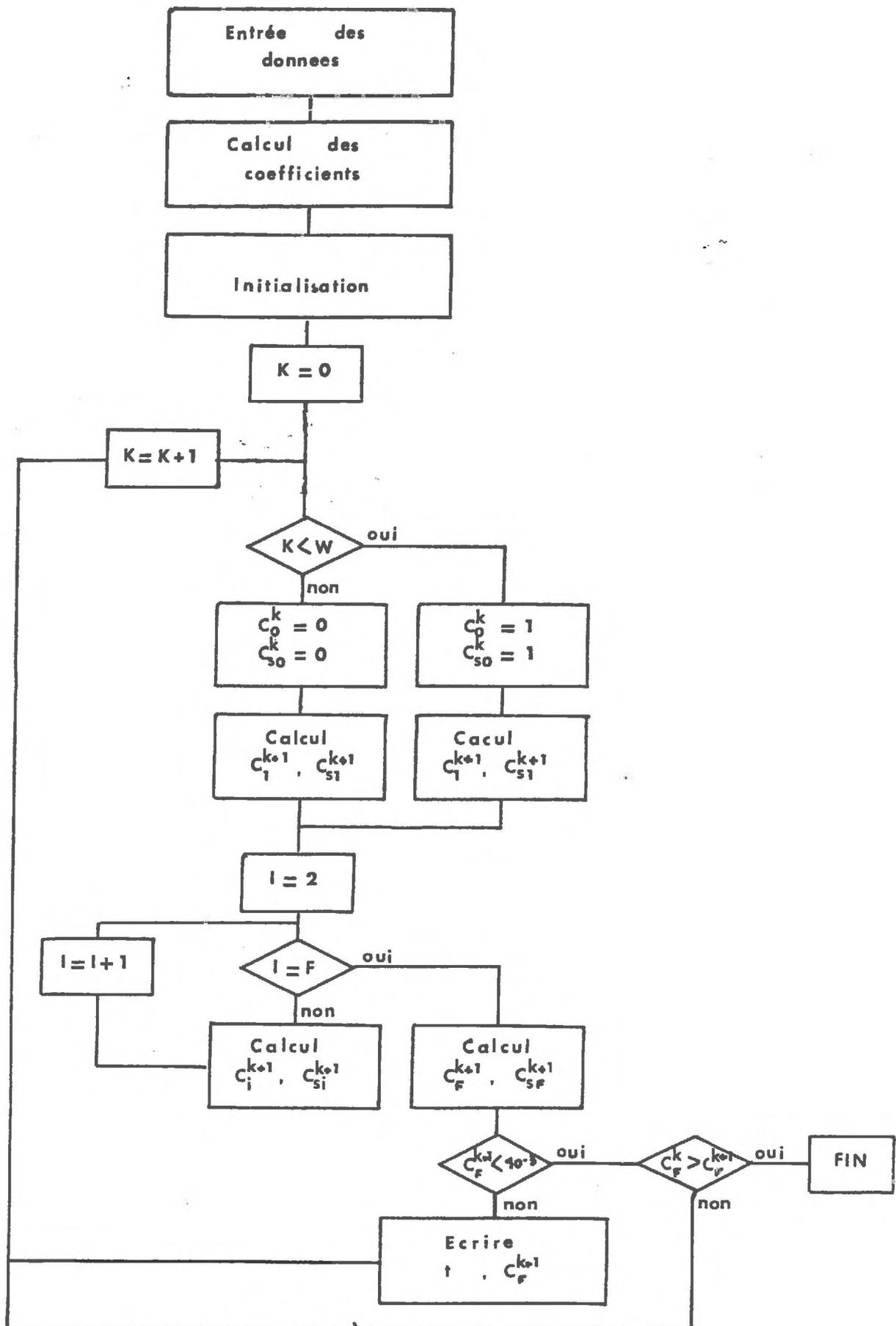
- conditions à la limite inférieure

En posant $L = F \cdot \Delta x$, nous obtenons :

$$U_F^{k+1} = r_5 U_{F-1}^k + (r_6 + r_7) U_F^k + r_8 V_F^k.$$

2 - ORGANIGRAMME DE CALCUL

L'organigramme a été conçu pour que la résolution du système d'équations discrétisées soit possible sur calculateur programmable HEWLETT - PACKARD 9825.



BIBLIOGRAPHIE

- ADAMSON A.W. (1967)
Adsorption from solution.
2ème Edition (1967). Interscience Publishers.

- ADAMSON A.W. (1967)
Physical chemistry of surfaces - 2ème édition.
Interscience, New-York (1967), 747 p.

- AIZEN A.M., FEDOTKIN I.M., MARUTOVSKII R.M. (1973)
An analytical solution for adsorption dynamics taking into account
longitudinal diffusion.
Russian J. Phys. Chem. (1973), 47, pp. 1015-1017.

- AMPHLETT C.B. (1958)
Les échanges ioniques dans les argiles.
Endeavour, vol. XVII, Juillet 1958, n° 67, pp. 149-155.

- APPEL J. (1973)
Freundlich's adsorption isotherm.
Surface Science, 39 (1973), pp. 237-244.

- BARBIER G., CHABANNES J. (1948)
Rôle des cations échangeables dans l'adsorption des anions par les
argiles.
C.R. Acad. Sci. 226, pp. 749-751 (1948).

- BEHRENS H. (1970)
Zur messung von fluoreszenzfarbstoffen
Gesellschaft für Strahlenforschung M.B.H.
Institut für Radiohydrometrie GSF R 25 München 1970, pp. 92-96.

- BRUNAUER S., EMMETT Ph. TELLER E. (1938)
Adsorption of gases in multimolecular layers
J. Am. Chem. Soc. 60, 309, (1938).

- CANDY J.P. (1976)
Adsorption et hydrogénation du benzène gazeux marqué au ^{14}C sur le
nickel de Raney.
Thèse de Docteur-ès-Sciences. Université Claude Bernard de Lyon,
16 Mars 1976. 63 p.

- CASTANY G. (1963)
Traité pratique des eaux souterraines - 657 p. Dunod - Paris (1963).

- de CAZENOVE E. (1970)
Variation de la perméabilité moyenne des alluvions hétérogènes en fonction de l'épaisseur noyée.
Coll. Int. sur les eaux souterraines. Décembre 1970. Palermo.

- CHARRIERE R. (1974)
Perfectionnements à la mesure de traceurs fluorescents. Applications à l'hydrogéologie.
Thèse de Docteur 3ème Cycle Géologie Appliquée, Juin 1974, 197 p.
Université de Grenoble.

- CHAUDARI N.M. (1971)
An improved numerical technic for solving multidimensionnal miscible displacement equations.
Soc. Petr. Eng. J. (1971), vol. 11, pp.277-284.

- CLEARY R.W., ADRIAN D.D. (1973)
Analytical solution of the convective dispersive equation for cation adsorption in soils.
Soil. Sci. Soc. Amer. Proc. (1973), 37.2, pp. 197-199.

- COROMPT P. (1973)
Application de quelques méthodes de déconvolution "Comptes-rendus" du Séminaire des Utilisateurs du Traitement du Signal", Grenoble 14-15 Juin 1973, CEA-CEN-Grenoble. Note LETI/MCTE n° 73:17 pages 67-87.

- DAVIDSON J.M., CHANG R.K. (1972)
Transport of Picloram in relation to soil physical conditions and pore water velocity.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. (1972),36, pp. 257-261.

- DAVIES J.T., RIDEAL E.K. (1963)
Interfacial phenomena
2ème éd. (1963). Academic Press, New-York - London.

- DEAN L.A., RUBINS E.J. (1947)
Anion exchange in soils
Soil Sci. 63, 5, pp. 377-406 (1947)

- DONNAN F.G. (1911)
Theorie der Membrangleichgewichte und Membranpotentiale bei Vorhandensein von nicht dialysierenden Electrolyten.
Z. electrochem. (1911), 17, pp. 572-581.
- EMSCHWILLER G. (1961)
Chimie physique - tome II.
Presses universitaires de France (1961).
- FEUERSTEIN D.L., SELLECK R.E. (1963)
Fluorescent tracers for dispersion measurements.
J. of. San. Eng. Div. (1963), vol. 89, n° SA4, part 1, pp. 1-21.
- FRIED J.J. (1972)
Etude théorique et méthodologique de la dispersion en milieu poreux naturel.
Thèse de Docteur ès-sciences. Université de Bordeaux (1972).
- FRIED J.J., COMBARNOUS M.A. (1971)
Dispersion in porous media.
Adv. Hydrosciences, (1971), vol. 7, pp. 169-282.
- FRIPIAT J., CHAUSSIDON J., JELLI A. (1971)
Chimie Physique des phénomènes de surface.
Applications aux oxydes et aux silicates
Masson Ed., Paris, (1971).
- FRIPIAT J., GASTUCHE M.C., VAN CAMPERNOLLE G. (1954)
Les groupes hydroxydes de surface de la kaolinite et sa capacité d'échange ionique.
5ème Cong. Int. Sci. Léopoldville (1954) Vol. II, pp. 404-422.
- GAUDET J.P. (1974)
Ecoulement transitoire d'eau et de sel dans la zone non saturée.
Thèse 3ème cycle, Mécanique des Fluides, Grenoble, 1974.
- GAYRAUD J.P. (1973)
Etude à l'aide du tritium, de l'iode 131 et du strontium 90, de la dispersion et des échanges physicochimiques en milieux poreux saturés.
Thèse de Docteur de Spécialité, Montpellier, 1973.

- GIESEKING J.E., JENNY H. (1936)
Behaviour of polyvalent cations in base exchange.
Soil Science (1936), 42, pp. 273-280.

- GILES C.H., EASTON J.A., Mc KAY R.B. (1964)
Mechanism of adsorption of cationic dyes by alumina and a note
on heat changes in solution adsorption.
J. Chem. Soc. (1964), pp. 4495-4503.

- GILES C.H., MAC EWAN T.H., NAKHWA S.N., SMITH D. (1960)
Studies in adsorption. Part. XI. A system of classification of solu-
tion adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption
mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids.
J. Chem. Soc. (1960) pp. 3973-3991.

- GOUY G. (1910)
Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un
électrolyte.
J. Phys., 9, pp. 457-468, 1910.

- GREGG S.J., SING K.S.W (1967)
Adsorption surface area and porosity.
Academic Press. New-York et Londres (1967).

- GRIM R.E. (1953)
Clay Mineralogy (1953)
Mac Gray Hill Book Co, New-York, Londres, Toronte, 384 p.

- GUPTA S.P., GREENKORN R.A. (1973)
Dispersion during flow in porous media with bilinear adsorption.
Water Resources Research (1973), 9, 5, pp. 1357-1368.

- HANSHAW B.B., COPLEN T.P. (1973)
Ultrafiltration by a compacted clay membrane.
Geochimica et Cosmochimica Acta, 37, pp. 2295-2327 (1973).

- HASHIMOTO J., DESHPANDE K.B., THOMAS H.C. (1964)
Peclet numbers and retardation factors for ion exchange columns.
Ind. Eng. Chem. Fund. (1964), 3, pp. 213-218.

- HOFMANN U., KLEMANN R. (1950)
Verlust der Austausch Fähigkeit von Lithiumionen und Bentonit durch Erhitzung.
Z. energ. Chem., 262, pp. 95-99 (1950)

- HOLMES H.N., Mc KELVEY J.B. (1928)
J. Phys. Chem. (1928), 32, pp. 1522.

- HORNSBY A.G., DAVIDSON J.M. (1973)
Solution and adsorbed fluometron concentration distribution in a water-saturated soil : experimental and predicted evaluation.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. (1973), 37, pp. 823-828.

- HOUGHTON G. (1963)
Band shapes in non-linear chromatography with axial dispersion.
J. Phys. Chem. (1963), 67, pp. 84-88.

- HOUGHTON G. (1964)
The additivity of rate and diffusion phenomena in continuous chromatography.
J. of. Chromatography (1964), 15, pp. 5-8.

- JOWETT A., FRAGISKOS N.Z., HARRIS C.C. (1961)
Proceeding of the third International Congress of Surface Activity.
Verlag der Universitätsdruckerei, Mainz (1961), vol. 4, p. 404.

- KAY B.D., ELRICK D.E. (1967)
Adsorption and movement of lindane in soils.
Soil Sci. (1967), 104, pp. 314-322.

- KIPLING J.J. (1965)
Adsorption from solutions of ion-electrolytes.
Academic Press - New-York, Londres (1965).

- KOLTOFF I.M., LINGANE J.J. (1952)
Polarography.
Interscience, New-York (1952).

- KRISHNAMOORTHY C., OVERSTREET R. (1950)
An experimental evaluation of ion exchange relationships.
Soil Science (1950), 69, 1, pp. 41-53.

- KYTE W.S. (1973)
Non linear adsorption in fixed beds : the Freundlich isotherm.
Chem. Eng. Sci. Vol. 28, pp. 1853-1856, 1973.

- LAI SUNG-HO, JURINAK J.J. (1972)
Cation adsorption in one dimensional flow through soils : a numerical solution.
Water Resources Research (1972), 8, 1, pp. 99-107.

- LALLEMAND A. (1968)
Essais en laboratoire de douze traceurs radioactifs. Modalité de leur utilisation pour des études hydrogéologiques.
Rapport B.R.G.M. - 685 GL 171 BGA, Octobre 1968.

- LANGMUIR I. (1918)
The adsorption of gases on plane surfaces of glass mica and platinum.
J. Am. Chem. Soc., 40, 1361 (1918).

- LANTZ R.B. (1971)
Quantitative evaluation of numerical diffusion (truncation error)
Soc. petr. Eng. J., (1971), vol. 11, pp. 315-320.

- LAPIDUS L., AMUNDSON N.R. (1952)
Mathematics of adsorption in beds-VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns.
J. Phys. Chem. (1952), 56, pp. 984-988.

- LEES F.P.
The determination of the moments of the impulse response of chemical processes from the basic transformed equations.
Chem. Eng. Sci., 1969, vol. 24, p. 1607-1613.

- LEGATSKI W.M., KATZ D.L. (1967)
Dispersion coefficients for gas flowing in consolidated porous media.
Soc. of Petr. Eng. J., March 1967, pp. 43-53.

- LINDSTROM F.T., BOERSMA L., STOCKARD D. (1971)
A theory on the mass transport of previously distributed chemicals
in a water saturated sorbing porous medium : isothermal cases
Soil Sci. (1971), 112, pp. 291-300.
- MAGISTAD O.C., ECREMAN M., MABRY B.
Comparison of base exchange equation founded on the law of mass action.
Soil Science (1944), 59, pp. 371-379.
- MARGAT J., CASTANY G. (1974)
Dictionnaire Français d'Hydrogéologie.
BRGM, Rapport 74, SGN 253 AME, Juillet 1974, 190 p.
- MARINSKY J.A. (1966)
Ion Exchange, Vol. I
New-York (1966), Marcel Dekker éd.
- MARLE C. (1972)
Cours de production. Tome IV : les écoulements polyphasiques en
milieu poreux.
Institut Français du Pétrole - Société des Editions Technip -
Paris (1972).
- MOLINARI J. (1969)
Les traceurs isotopiques en hydrologie.
Annales des Mines, Octobre 1969, pp. 13-38.
- MOLINARI J. (1969)
Les traceurs salins et fluorescents en hydrologie. Aspects techniques
et économiques de leur utilisation.
Rapport CEA-CENG 69-15 (1969), 36 p.
- MOLINARI J. (1973)
Les techniques de traceurs dans l'étude des problèmes de pollution.
Nuisances et Environnement. Edition Hors série STAP (1973) 17 p.
- MOLINARI J. (1975)
Interventions au Xième Congrès International de l'AIH, Montpellier
16-22 Septembre 1974. Mémoires tome X-2. B.R.G.M., Paris 1975, 344 p.

- MOLINARI J. (1976)
Interactions avec le milieu et développements récents dans l'emploi des traceurs artificiels.
La Houille Blanche, Numéro spécial 3/4 -

- MOLINARI J., GAILLARD B., BARRES F., PEAUDECERF P.
Etude méthodologique des caractéristiques de transfert de substances chimiques dans les nappes. Action Thématique Programmée Hydrogéologie, Centre National de la Recherche Scientifique.
Rapport BRGM - 75-SGN-056 AME, 33 p.
Rapports CEA-CENG-SARR/GARTHI/76-05, 8 p.
CEA-CENG-SARR/GARTHI/76-06, 16 p.
CEA-CENG/SARR/GARTHI/76-07, 16 p.

- MOLINARI J., ROCHON J. (1976)
Mesure des paramètres de transport de l'eau et des substances en solution en zone saturée.
La Houille Blanche - Numéro spécial n° 3/4 - pp.223-242 (1976).

- MOLINARI J., ANDRE J.C. (1976)
Mise au point sur les différents facteurs physico-chimiques influents sur la mesure de concentration de traceurs fluorescents et leurs conséquences pratiques en hydrologie.
J. of Hydrology (1976), vol. 30, pp. 257-285.

- MOLINARI J., ROCHON J., GAILLARD B. (1976)
Etude expérimentale des mécanismes de migration des substances polluantes miscibles dans la zone saturée des aquifères.
Rapport IAEA-SM-206/34 (1976).

- ODDSON J.K., LETEY J., WEEKS L.V. (1970)
Predicted distribution of organic chemicals in solution and adsorbed as a function of position and time for various chemical in soil properties.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. (1970), 34, pp. 412-417.

- OGATA A. (1976)
Mathematics of dispersion with linear adsorption isotherm.
Geological Survey Professional Paper (1964), 411-H.

- OZIL P. (1974)
Adsorption dynamique sur tamis moléculaire en lit fixe.
Thèse de Docteur de Spécialité en Chimie Minérale. Grenoble (1974).
- PERKINS T.K., JOHNSTON O.C. (1963)
A review of diffusion and dispersion in porous media.
S.P.E. Journal, March 1963, pp. 70-84.
- PFANNKUCH H.O. (1962)
Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux.
Thèse de Docteur-Ingénieur, Université de Paris, 1962.
- PREUL H.C., KHERA A.K. (1971)
Travel of pollutant through an aquifer.
Eng. Bull. Purdue Univ. 1971, 5, pp. 1023-1042.
- RAIMONDI P., GARDNER G.H.F., PETRICK C.B. (1959)
Effect of pore structure and molecular diffusion on the miscing of miscible liquids flowing in porous media.
A.I. Che. Meeting, San Francisco, décembre 1959, Preprint n° 43.
- RANÇON D. (1972)
Utilisation pratique du coefficient de distribution pour la mesure de la contamination radioactive des minéraux, des roches, du sol et des eaux souterraines.
CEA/CEN Cadarache. Rapport CEA-R-4274. Mars 1972.
- ROCHON J. (1973)
Compte rendu d'un stage effectué au Laboratoire de Spectrographie de l'ORSTOM.
Rapport CEA-CENG-SARR-73/8, 11 p.
- ROCHON J. (1974)
Etude bibliographique sur les mécanismes de sorption en milieu aqueux.
Rapport CEA-CENG-SARR/74-12 (1974).
- ROCHON J., MOLINARI J. (1974)
Etablissement d'équations de bilan et définition des principaux paramètres caractérisant les processus hydrodynamiques et physico-chimiques de transfert en milieu poreux.
Rapport CEA-CENG-SARR/74-34, 1974, 49 p.

- RUELLAN A., DELETANG J. (1967)
Les phénomènes d'échanges de cations et d'anions dans les sols.
ORSTOM, Paris (1967). Initiations. Documentations techniques n° 5.
- RUSSEL E.J., RUSSEL E.W. (1950)
Soil conditions and plant growth (8ème ed. 1950).
Longmans, Green and Co, Londres, New-York, Toronto.
- RUSSEL E.J., RUSSEL E.W. (1961)
Soil conditions and plant growth (9ème éd. 1961).
Longmans, Green and Co, Londres, New-York, Toronto.
- SCHELL W.R., JORDAN J.V. (1959)
Anion exchange studies on pure clays.
Plant and soil (1959), X, 4, pp. 303-317.
- SCHWARTZ C.F., SMITH J.M. (1953)
Flow in packed beds.
Ind. Eng. Chem. 45 (1953), pp. 1209-1218.
- SHAW D.J. (1966)
Introduction to colloïd and surface chemistry.
Butterworths London (1966), 186 p.
- STRICH A. (1971)
Expériences de rétention sur la bentonite, la Rhodamine B et Wt.
Rapport CEA-CENG-SARR-INT/71-51, 10 p.
- SUMMER M.E. (1963)
Effect of iron oxides on positive and negative charges in clays
and soils.
Clay Min. Bull., Vol. 5, n° 29, pp. 218-226 (1963).
- TAGAMETS T., STERNBERG Y.M. (1974)
A predictor-corrector method for solving the convection dispersion
equation for adsorption in porous media.
Department of Civil Engineering, University of Maryland (1974).

- TURNER (1970)
Operating and service manual of the Turner model 430 spectrofluorimeter
G.K. TURNER Associates, Palo Alto Calif. U.S.A. (1970), 77 p.
- VAN GENUCHTEN M.TH., DAVIDSON J.M., WIERENGA P.J. (1974)
An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. (1974), 37, pp.29-35.
- VILLERMAUX J., VAN SWAAIJ W.P.M. (1969)
Modèle représentatif de la distribution des temps de séjour dans un réacteur semi- infini à dispersion axiale avec zones stagnantes. Application à l'écoulement ruisselant dans des colonnes d'anneaux Raschig.
Chem. Eng. Sci., 1969, vol. 24, pp. 1097-1111.
- VILLERMAUX J. (1972)
Analyse des processus chromatographiques linéaires à l'aide de modèles phénoménologiques.
Chem. Eng. Sci. (1972), 27, pp. 1231-1243.
- VILLERMAUX J. (1973)
Relations entre la forme des pics chromatographiques et les paramètres physiques et opératoires de la colonne.
Journal of chromatography 83 (1973), pp. 205-222.
- VILLERMAUX J., MATRAS D. (1973)
Une nouvelle formulation dynamique des interactions fluide-solide. Application à des mesures de diffusivités intraparticulaires et de constantes d'équilibres d'adsorption
Canadian Journal of Chemical Engineering, Vol. 51, 1973, pp. 636-641.
- VILLERMAUX J. (1977)
Ajustement des modèles mathématiques
Communication à une réunion du Groupe "Dispersion et Echange en milieu poreux". Toulouse, Janvier 1977.
- WARNCKE D.D., BARBER S.A. (1973)
Diffusion of zinc in soils : III, Relation to zinc adsorption isotherm.
Soil Sci. Soc. Amer. Proc. Vol. 37, pp. 355-358, 1973.
- WEY R. (1954)
Sur l'adsorption de l'anion phosphorique par la montmorillonite.
C.R. Ac. Sci: pp. 238-389 (1954).

- WEY R. (1956)
Etude de la rétention des anions phosphoriques par les argiles montmorillonite et kaolinite.
Ann. Agron. (1956), VII, 1, pp. 1-62.

- WIEGNER G., JENNY H. (1927)
Über Basenaustauche in Permutiten.
Kolloid Ztsch. (1927), 43, pp. 268-272.

- WIERENGA P.J., VAN GENUCHTEN M.Th (1974)
Solute movement in sorbing porous media with lateral diffusion.
Compte rendu des colloques A.T.P. hydrogéologie du C.N.R.S.
Edité par l'Institut de Mécanique. Université Scientifique et Médicale de Grenoble. Sept. 1975, 13 pages.

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 Avril 1974,

VU les rapports de présentation de Messieurs :

- L. BONNETAIN, Professeur à l'Institut National Polytechnique de GRENOBLE
- P. BUSSIERE, Maître de Recherche au C.N.R.S.

Monsieur Jean R O C H O N

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité "Chimie Minérale Physique".

Grenoble, le 10 Janvier 1978

Ph. TRAYNARD
Président
de l'Institut National Polytechnique

