HAL
open science

Transferts de traceur en milieu poreux consolidé et milieu poreux fissuré : Expérimentations et Modélisations

Céline Dalla Costa

To cite this version:

Céline Dalla Costa. Transferts de traceur en milieu poreux consolidé et milieu poreux fissuré : Expérimentations et Modélisations. Géochimie. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT : . tel-00169278

HAL Id: tel-00169278

https://theses.hal.science/tel-00169278

Submitted on 3 Sep 2007

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

LABORATOIRE D'ETUDE DES TRANSFERTS EN HYDROLOGIE ET ENVIRONNEMENT

THESE

présentée par

Céline DALLA COSTA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER GRENOBLE 1

Spécialité : **Sciences de la Terre, de l'Univers et de l'Environnement**

TRANSFERTS D'UN TRACEUR EN MILIEU POREUX CONSOLIDE ET EN MILIEU POREUX FISSURE
Expérimentations et Modélisations

Directeur de thèse : Jean Paul GAUDET

Date de soutenance : 25 Juillet 2007

Composition du jury :

Mme **Liliana Di Pietro**	DR	INRA Avignon	Rapporteur
Mr **Philippe Ackerer**	DR	CNRS Strasbourg	Rapporteur
Mr **Michel Esteves**	DR	IRD Grenoble	Examinateur
Mr **Philippe Gouze**	CR	CNRS Montpellier	Examinateur
Mr **Christophe Serres**	Dr	IRSN Fontenay aux Roses	Examinateur
Mr **Jean Paul Gaudet**	IR	UJF Grenoble	Directeur de thèse

Titre de l'ouvrage :

TRANSFERTS D'UN TRACEUR EN MILIEU POREUX CONSOLIDE ET EN MILIEU POREUX FISSURE : Expérimentations et Modélisations

Nom de l'auteur : **Céline DALLA COSTA**

Etablissement : **Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement**
(LTHE, UMR 5564, CNRS-INPG-IRD-UJF)

Résumé : Ce travail a pour objectif d'identifier et de modéliser les mécanismes physico-chimiques régissant les écoulements d'eau et les transferts de solutés dans un milieu poreux consolidé fissuré.

Un dispositif expérimental original a été mis en place, où un milieu fissuré modèle est reproduit en empilant des cubes poreux consolidés de 5 cm de côté : le « cube ». En parallèle, des études sont menées sur des colonnes du milieu poreux consolidé homogène. La même technique de traçage anionique est utilisée dans les deux cas. Selon une approche de dynamique des systèmes, on sollicite le dispositif avec des créneaux de concentration en traceur, pour obtenir des courbes de percée. Après avoir identifié bilan de masse et temps de séjour, nous avons calé les modèles CD et MIM sur les données expérimentales.

Le modèle MIM permet de reproduire les courbes expérimentales sur le milieu poreux consolidé homogène de façon plus satisfaisante que le modèle CD. On obtient une fraction d'eau mobile en cohérence avec la géométrie du milieu poreux. L'étude de l'influence de la vitesse de l'écoulement met en évidence un régime de dispersion d'interférence. L'influence de la longueur d'observation n'a pas pu être mise en évidence dans ce cas.

Nous avons par contre mis en évidence un effet de l'échelle d'observation sur le milieu poreux et fissuré en comparant les résultats obtenus sur un petit « cube » et un grand « cube ». Le modèle CD n'est pas satisfaisant dans ce cas. Si le modèle MIM permet de reproduire les courbes de percée expérimentales, il n'a pas été possible de caler des paramètres uniques pour toutes les expériences.

Mots clefs : Milieu poreux fissuré, Milieu poreux consolidé, Traceur anionique, Modèle convection dispersion, Modèle mobile immobile, Dynamique des systèmes.

Abstract : We try to identify and model physical and chemical mechanisms governing the water flow and the solute transport in fractured consolidated porous medium.

An original experimental device was built. The "cube" consists of an idealized fractured medium reproduced by piling up consolidated porous cubes of 5 cm edge. Meanwhile, columns of the homogeneous consolidated porous medium are studied. The same anionic tracing technique is used in both cases. Using a system analysis approach, we inject concentration pulses in the device to obtain breakthrough curves. After identifying the mass balance and the residence time, we fit the CD and the MIM models to the experimental data.

The MIM model is able to reproduce experimental curves of the homogeneous consolidated porous medium better than the CD model. The mobile water fraction is in accordance with the porous medium geometry. The study of the flow rate influence highlights an interference dispersion regime. It was not possible to highlight the observation length influence in this case.

On the contrary, we highlight the effect of the observation scale on the fractured and porous medium, comparing the results obtained on a small "cube" and a big "cube". The CD model is not satisfactory in this case. Even if the MIM model can fit the experimental breakthrough curves, it was not possible to obtain unique parameters for the set of experiments.

Keywords: Fractured porous medium, Consolidated porous medium, Anionic tracer, Convection dispersion model, Mobile immobile model, System analysis.

Avant-propos

Je tiens à remercier tous ceux et toutes celles sans qui cette thèse n'aurait pu voir le jour, avancer, rebondir et finalement aboutir :

Jean Paul Gaudet tout d'abord, personnage central de cette histoire, qui a suivi mon travail pendant ces quatre longues années et qui m'a toujours soutenue, même quand il n'y croyait plus ! Je le remercie pour son encadrement biensûr, mais aussi et surtout pour ses qualités humaines.

Liliana Di Pietro et Philippe Ackerer, Philippe Gouze et Michel Esteves pour avoir accepté les rôles de rapporteurs et examinateurs de ce travail.

L'IRSN, organisme financeur du matériel et Christophe Serres son représentant, pour avoir bien voulu faire partie du jury.

Michel Ricard, concepteur du grand « cube » et de tous les dispositifs expérimentaux, pour son efficacité, mais surtout pour son amitié. Tout le personnel technique et administratif du LTHE sans qui le laboratoire s'effondrerait, avec une mention spéciale pour Odette et Sylviane, Jean Marc, Jean Marie, Stéphane et Mr Taunier. Je pense aussi à Joseph du LEGI, qui un jour nous sauva de l'inondation grâce à son super rouleau de téflon.

Ceux qui ont participé plus ponctuellement, mais que je souhaite tout de même mentionner : Sarah du LGIT ainsi que Stéphanie et Sakina du CEA pour les innombrables analyses chimiques, Jean François et Hervé pour la porosité mercure, Patrick Delmas pour le traitement d'images,

Nicolas Geoffroy du LGIT pour les RX sur poudre, Sébastien Pairis pour le MEB, et pour terminer, Jean François Gamond et Anne Marie Boullier, qui m'ont guidée et encouragée pour toute la partie de caractérisation minéralogique du matériau.

Aux collègues devenus des amis, pour les pauses café et la bonne humeur.

A tous ceux qui m'ont accompagnée pendant ces années, même pour un bout de chemin.

J'ai gardé le meilleur pour la fin. Merci à celui qui me rend heureuse au réveil chaque matin,

Merci à mon prince au quotidien !

Résumé

Ce travail a pour objectif d'identifier et de modéliser les mécanismes physico-chimiques régissant les écoulements d'eau et les transferts de solutés dans un milieu poreux consolidé fissuré.

Un dispositif expérimental original a été mis en place, où un milieu fissuré modèle est reproduit en empilant des cubes poreux consolidés de 5 cm de côté : le « cube ». En parallèle, des études sont menées sur des colonnes du milieu poreux consolidé homogène. La même technique de traçage anionique est utilisée dans les deux cas. Selon une approche de dynamique des systèmes, on sollicite le dispositif avec des créneaux de concentration en traceur, pour obtenir des courbes de percée. Après avoir identifié bilan de masse et temps de séjour, nous avons calé les modèles CD et MIM sur les données expérimentales.

Le modèle MIM permet de reproduire les courbes expérimentales sur le milieu poreux consolidé homogène de façon plus satisfaisante que le modèle CD. On obtient une fraction d'eau mobile en cohérence avec la géométrie du milieu poreux. L'étude de l'influence de la vitesse de l'écoulement met en évidence un régime de dispersion d'interférence. L'influence de la longueur d'observation n'a pas pu être mise en évidence dans ce cas.

Nous avons par contre mis en évidence un effet de l'échelle d'observation sur le milieu poreux et fissuré en comparant les résultats obtenus sur un petit « cube » et un grand « cube ». Le modèle CD n'est pas satisfaisant dans ce cas. Si le modèle MIM permet de reproduire les courbes de percée expérimentales, il n'a pas été possible de caler des paramètres uniques pour toutes les expériences.

Abstract

We try to identify and model physical and chemical mechanisms governing the water flow and the solute transport in fractured consolidated porous medium.

An original experimental device was built. The « cube »consists of an idealized fractured medium reproduced by piling up consolidated porous cubes of 5 cm edge. Meanwhile, columns of the homogeneous consolidated porous medium are studied. The same anionic tracing technique is used in both cases. Using a system analysis approach, we inject concentration pulses in the device to obtain breakthrough curves. After identifying the mass balance and the residence time, we fit the CD and the MIM models to the experimental data.

The MIM model is able to reproduce experimental curves of the homogeneous consolidated porous medium better than the CD model. The mobile water fraction is in accordance with the porous medium geometry. The study of the flow rate influence highlights an interference dispersion regime. It was not possible to highlight the observation length influence in this case.

On the contrary, we highlight the effect of the observation scale on the fractured and porous medium, comparing the results obtained on a small « cube » and a big « cube ». The CD model is not satisfactory in this case. Even if the MIM model can fit the experimental breakthrough curves, it was not possible to obtain unique parameters for the set of experiments.

Table des matières

Avant-propos i
Résumé iii
Abstract iv
Table des matières vi
Liste des figures xii
Liste des tableaux xv
Liste des symboles xviii
Liste des abréviations xxii

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

Chapitre 1

Approche bibliographique

A Écoulement et transport en milieux poreux 7
A.1 Le milieu poreux 7
A.2 Les lois de l'écoulement 8
A.2.1 A l'échelle locale 8
A.2.2 A l'échelle macroscopique 9
A.3 Les mécanismes de transport 9
A.3.1 Transport par convection 10
A.3.2 Transport par gradient de concentration 10
A.4 La dispersion en milieu poreux 11
A.4.1 Dispersion mécanique 11
A.4.2 Dispersion hydrodynamique 12

A.4.3 Nombre de Péclet 12
A.4.4 Régimes de dispersion 14
A.4.5 Synthèse 15
A.5 La conservation de la masse 16
A.6 Le cas particulier des milieux poreux et fissurés 18
A.6.1 Présentation 18
A.6.2 Caractéristiques hydrauliques 19
A.6.3 Transport de soluté en milieu poreux fissuré 23

B **Modélisations du transport en milieu poreux** 24
B.1 Modèle CD 24
B.1.1 Solutions particulières 24
B.1.2 Méthode d'ajustement du paramètre 25
B.1.3 Limites du modèle 25
B.2 Modèle MIM 26
B.2.1 Description du modèle 26
B.2.2 Étude de sensibilité des paramètres 27
B.2.3 Méthode d'ajustement des paramètres 27
B.2.4 Limites du modèle 30
B.3 Milieux spatialement périodiques 30
B.3.1 Moyennes volumiques 30
B.3.2 Homogénéisation 30
B.4 Autres modèles 31
B.4.1 Modèles statistiques 31
B.4.2 Modèles de réseau 33
B.4.3 Modèles stochastiques 33
B.5 Modélisation des milieux poreux fissurés 33

C **Études expérimentales** 38
C.1 Milieux poreux consolidés 38
C.2 Milieux poreux fissurés 42

D **Synthèse** 43

Chapitre 2

Outils d'étude du milieu poreux et du milieu poreux fissuré

A **MATÉRIEL...** . . . 49
A.1 Le milieu poreux . . . 49
A.1.1 Analyses minéralogiques . . . 51
A.1.2 Qu'est-ce que la mullite ? . . . 53
A.1.3 Structure du matériau : étude de lames minces . . . 55
A.1.4 Structure du matériau : observations au MEB . . . 62
A.1.5 Masses volumiques . . . 69
A.1.6 Porosité . . . 72
A.1.7 Synthèse : Caractérisation du milieu poreux . . . 78
A.2 Les colonnes de milieu poreux . . . 79
A.2.1 Structure des colonnes . . . 79
A.2.2 Conductivité hydraulique à saturation du milieu poreux . . . 80
A.3 Les « cubes » de milieu poreux fissuré . . . 82
A.3.1 Petit et grand « cubes » . . . 82
A.3.2 Structure des « cubes » . . . 83
A.3.3 Géométrie du milieu poreux fissuré . . . 85
A.3.4 Estimation du volume des fissures . . . 85
A.3.5 Estimation de l'ouverture des fissures . . . 87
A.3.6 Conductivité hydraulique du milieu poreux fissuré . . . 88
A.4 Les systèmes d'injection . . . 89
A.4.1 Système d'injection sur les colonnes et le petit « cube » . . . 89
A.4.2 Système d'injection sur le grand « cube » . . . 90
A.5 La saturation . . . 92
A.5.1 Saturation des colonnes . . . 92
A.5.2 Saturation des « cubes » . . . 92
A.6 Synthèse . . . 93

B **... ET MÉTHODE** . . . 94
B.1 Le principe des expériences . . . 94
B.2 La méthode d'analyse des données . . . 94
B.2.1 Courbe de percée adimensionnée . . . 94

B.2.2 Méthode des moments temporels 95
B.3 Le choix du traceur 97
B.4 Les mesures de concentration 98
B.4.1 Conductimétrie : un peu de théorie 98
B.4.2 Conductimétrie : le matériel utilisé 99
B.4.3 Validation de la méthode conductimétrique par électrophorèse capillaire . 100
B.4.4 Validation de la méthode conductimétrique par chromatographie ionique 101
B.4.5 Conclusion 102
B.5 Les ions Br^- peuvent-ils être considérés comme un traceur de l'eau dans le milieu étudié ? 102
B.6 Influence des paramètres d'injection 104
B.6.1 Influence de la concentration du traceur 104
B.6.2 Influence du volume de traceur injecté 105
B.7 Validations expérimentales des hypothèses de travail 106
B.7.1 Conditions aux limites latérales 106
B.7.2 Conditions aux limites en entrée et en sortie 107
B.7.3 Influence de l'injection 108
B.7.4 Régime d'écoulement permanent 109
B.8 Synthèse : Protocole expérimental 110

Chapitre 3

Étude du milieu poreux en colonnes

A Rappel des conditions expérimentales 113

B Analyse des courbes de percée 114
B.1 Présentation des expériences réalisées 114
B.2 Influence de la vitesse de l'écoulement sur l'allure des courbes de percée 117
B.3 Influence de la longueur de la colonne sur l'allure des courbes de percée 120

C Modélisation CD du transfert en milieu poreux 123
C.1 Utilisation du modèle 123
C.2 Étude de la dispersion en fonction du nombre de Péclet 125

D Modélisation MIM du transfert en milieu poreux 128
D.1 Utilisation du modèle 128
D.2 Étude des paramètres ajustés 129
D.2.1 La fraction d'eau mobile 129
D.2.2 Le coefficient d'échange 131
D.2.3 Le coefficient de dispersion 133

E Comparaison entre les modèles CD et MIM 135

F Synthèse 136

Chapitre 4

Étude du milieu poreux fissuré

A Rappel des conditions expérimentales 141

B Analyse des courbes de percée 142
B.1 A propos de répétabilité 142
B.2 Présentation des expériences retenues 145
B.3 Comparaison entre petit « cube » et grand « cube » 149
B.4 Influence de la vitesse de l'écoulement sur l'allure des courbes de percée 150
B.4.1 Petit « cube » 150
B.4.2 Grand « cube » 150

C Modélisation CD en milieu poreux fissuré 151
C.1 Utilisation du modèle 151
C.2 Étude de la dispersion en fonction du nombre de Péclet 153

D Modélisation MIM en milieu poreux fissuré 155
D.1 Utilisation du modèle 155
D.2 Étude des paramètres ajustés 158
D.2.1 La fraction d'eau mobile 158
D.2.2 Le coefficient d'échange 159

D.2.3 Le coefficient de dispersion 160

E **Comparaison entre les modèles CD et MIM** 161

F **Analyse de régimes d'écoulements transitoires** 162

G **Prélèvements dans la hauteur du grand « cube »** 166

H **Comparaison entre milieux poreux et poreux fissuré** 169

I **Synthèse** 172

CONCLUSION GÉNÉRALE 175

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 178

Liste des figures

1.1 Définition de l'Élément de Volume Représentatif. 7
1.2 Illustration de la loi de Poiseuille. 8
1.3 Diffusion d'un créneau de soluté dans un milieu poreux. 10
1.4 Illustration des sources de dispersion longitudinale et transverse. 11
1.5 Effet de la diffusion sur l'étalement d'un soluté dans un écoulement. 13
1.6 Régimes de dispersion. 14
1.7 Transport et étalement d'un créneau de soluté dans un milieu poreux. 17
1.8 Représentation d'un milieu poreux fissuré. 18
1.9 Représentation de deux familles de fractures orthogonales. 20
1.10 Échelles de description d'un milieu poreux fissuré. 22
1.11 Zones mobiles et immobiles dans une fissure. 22
1.12 Étude de sensibilité des paramètres du modèle MIM (1). 28
1.13 Étude de sensibilité des paramètres du modèle MIM (2). 29
1.14 Illustration de la dispersion anormale. 32
1.15 Comparaison de données expérimentales sur une fracture simple avec plusieurs modèles. . 34
1.16 Variation du coefficient de dispersion avec le nombre de Péclet en milieu non consolidé. . . 39
1.17 Étude de milieux poreux, d'après Bacri *et al.* 1987. 41

2.1 Photo d'un cube élémentaire de milieu poreux. 49
2.2 Spectre du milieu poreux obtenu en microanalyses des rayons X au MEB. 51
2.3 Spectres du milieu poreux en diffraction des rayons X sur poudre. 52
2.4 Exemples de photos de lames minces du matériau étudié. 56
2.5 Processus de traitement des images de lames minces. 57
2.6 Observations de la structure du matériau au MEB avec des grossissements faibles. 63
2.7 Observations au MEB des chenaux entre les globules. 64
2.8 Observations au MEB de l'intérieur des globules (1). 65
2.9 Observations au MEB de l'intérieur des globules (2). 66
2.10 Observations au MEB de l'intérieur des globules (3). 66

2.11 Observations au MEB d'un amas de matériau (1). 67
2.12 Observations au MEB d'un amas de matériau (2). 68
2.13 Détermination statistique de ρ_d sur des cubes élémentaires. 70
2.14 Distribution des diamètres de pores obtenue par porosimétrie mercure. 74
2.15 Exemples de lame mince bleue. 77
2.16 Schéma et photo de la colonne de 20 cm. 79
2.17 Schéma du dispositif utilisé pour déterminer K_s du milieu poreux. 80
2.18 Mesure de la conductivité hydraulique à saturation K_s du milieu poreux. 81
2.19 Photos du petit « cube » et du grand « cube ». 83
2.20 Photos du montage du grand « cube ». 83
2.21 Schémas des faces en plexiglas du grand « cube ». 84
2.22 Photo de la géométrie de l'empilement. 85
2.23 Photos du grand « cube » et de son système d'injection. 91
2.24 Principe des expériences de transferts de traceur. 94
2.25 Exemple de courbe de percée. 95
2.26 Mesures de concentrations par conductimétrie et par électrophorèse capillaire. 100
2.27 Mesures de concentrations par conductimétrie et par chromatographie ionique. 101
2.28 Influence de la concentration du traceur dans la solution d'injection. 104
2.29 Influence du volume de traceur injecté. 105
2.30 Enregistrement du créneau d'injection et exemple de mauvaise condition aux limites latérales. 106
2.31 Estimation expérimentale de la qualité des conditions aux limites en entrée et en sortie de colonne. 107
2.32 Influence de la déformation du créneau d'entrée. 108
2.33 Mesures de débit pour vérifier l'hypothèse de régime d'écoulement permanent. 109
2.34 Schéma récapitulatif du dispositif expérimental et du principe des expériences. 110

3.1 Courbes de percée obtenues en colonnes de 10, 20 et 40 cm. 116
3.2 Montées des courbes de percée obtenues en colonnes de 10, 20 et 40 cm. 118
3.3 Descentes des courbes de percée obtenues en colonnes de 10, 20 et 40 cm. 119
3.4 Influence de la longueur de la colonne sur l'allure de courbes de percée simulées. 120
3.5 Influence de la longueur de la colonne sur l'allure des courbes de percée expérimentales. . 121
3.6 Exemples d'ajustements du modèle CD pour le milieu poreux. 123
3.7 Variations de D/D_0 avec Pe (modèle CD) pour le milieu poreux. 125
3.8 Exemples d'ajustements du modèle MIM pour le milieu poreux. 128
3.9 Variations de ω et α avec Pe (modèle MIM) pour le milieu poreux. 131
3.10 Temps caractéristiques convectif et de l'échange (modèle MIM) pour le milieu poreux. . . 132
3.11 Variations de D_m/D_0 avec Pe (modèle MIM) pour le milieu poreux. 133

3.12 Variations de D/D_0 avec Pe (modèles CD et MIM) pour le milieu poreux. 135

4.1 Mesures de concentration par conductimétrie et par électrophorèse capillaire. 142
4.2 Répétitions de l'injection à 5 L/h des courbes de percée sur le grand « cube ». 143
4.3 Répétition de l'injection à 2 L/h sur le grand « cube ». 145
4.4 Courbes de percée obtenues sur le petit « cube » 146
4.5 Courbes de percée obtenues sur le grand « cube » 147
4.6 Comparaison des percées obtenues sur le petit « cube » et sur le grand « cube ». 149
4.7 Ajustements du modèle CD aux données expérimentales sur le milieu poreux fissuré. . . . 151
4.8 Variation de D/D_0 avec Pe (modèle CD) pour le milieu poreux fissuré. 154
4.9 Ajustements du modèle MIM aux données expérimentales sur le milieu poreux fissuré. . . 156
4.10 Variations de ω et α avec Pe (modèle MIM) pour le milieu poreux fissuré. 159
4.11 Variation de D_m/D_0 avec Pe (modèle MIM) pour le milieu poreux fissuré. 160
4.12 Variation de D/D_0 avec Pe (modèles CD et MIM) pour le milieu poreux fissuré. 161
4.13 Simulations de régime d'écoulements transitoires. 163
4.14 Courbe de percée en régime d'écoulements transitoires (1). 164
4.15 Courbe de percée en régime d'écoulements transitoires (2). 165
4.16 Mesures de concentrations résidentes à différentes hauteurs dans le grand « cube ». 166
4.17 Simulations de concentrations résidentes dans le grand « cube ». 167
4.18 Variation de D/D_0 ou D_m/D_0 avec Pe (modèles CD et MIM) pour le milieu poreux et le milieu poreux fissuré. 169
4.19 Variation de D/D_0 ou D_m/D_0 avec Pe (modèles CD et MIM) pour le milieu poreux et le milieu poreux fissuré avec un décalage de Pe pour le milieu poreux fissuré (1). 170
4.20 Variation de D/D_0 ou D_m/D_0 avec Pe (modèles CD et MIM) pour le milieu poreux et le milieu poreux fissuré avec un décalage de Pe pour le milieu poreux fissuré (2). 171

Liste des tableaux

1.1 Classification de modèles pour les milieux poreux fissurés (1). 35
1.2 Classification de modèles pour les milieux poreux fissurés (2). 36

2.1 Analyse chimique type d'une mullite. 54
2.2 Évaluation de la porosité du matériau par le traitement d'images de lames minces. 60
2.3 Détermination statistique de ρ_d sur des cubes, demis cubes et quarts de cubes. 71
2.4 Détermination de ρ_d sur les parallélépipèdes. 71
2.5 Estimation du volume des fissures dans le grand « cube ». 86
2.6 Estimation du volume des fissures dans le petit « cube ». 86
2.7 Bilans de masse et facteurs de retard obtenus en colonne de 20 cm sous différentes conditions expérimentales. 103

3.1 Tableau récapitulatif des conditions des injections sur colonnes. 115
3.2 Tableau récapitulatif des paramètres du modèle CD pour le milieu poreux. 124
3.3 Tableau récapitulatif des paramètres du modèle MIM pour le milieu poreux. 130
3.4 Temps caractéristiques convectif et de l'échange (modèle MIM) pour le milieu poreux. . . 132

4.1 Tableau récapitulatif des conditions des injections sur les « cubes » 148
4.2 Tableau récapitulatif des paramètres du modèle CD pour le milieu poreux fissuré. 152
4.3 Tableau récapitulatif des paramètres du modèle MIM pour le milieu poreux fissuré. 157
4.4 Temps caractéristiques convectif et de l'échange (modèle MIM) pour le milieu poreux fissuré. 158

Liste des symboles

Symbole	Unité	Signification
α	h^{-1}	Coefficient d'échange entre eau mobile et immobile (modèle MIM)
α_L	m	Dispersivité longitudinale
α_T	m	Dispersivité transverse
β	-	Exposant de la loi de puissance entre D/D_0 et Pe
Δx	celle de x	Incertitude sur la grandeur x
γ	μS/cm	Conductivité d'une solution
γ_0	μS/cm	Conductivité de la solution d'injection
γ_i	μS/cm	Contribution de l'ion i à la conductivité d'une solution
Λ_i	$S.m^2/mol$	Conductivité molaire de l'ion i
μ	kg/m/s	Viscosité dynamique
θ	-	Teneur en eau
θ_{im}	-	Teneur en eau immobile (modèle MIM)
θ_m	-	Teneur en eau mobile (modèle MIM)
θ_s	-	Teneur en eau à saturation
ρ	g/cm^3 ou g/L	Masse volumique d'un solide ou d'un liquide
ρ_d	g/cm^3	Masse volumique d'un milieu poreux sec
ρ_{eau}	g/L	Masse volumique de l'eau
ρ_s	g/cm^3	Masse volumique du solide constituant un milieu poreux
Σ	m^2	Surface extérieure d'un volume élémentaire de milieu poreux
τ	mn ou h	Durée de l'injection
ω	-	Coefficient d'échange adimensionnel (modèle MIM)
A	pixels	Aire d'un pore sur une image de lame mince
b	-	Coefficient multiplicatif dans la loi de puissance entre D/D_0 et Pe
C	mol/L	Concentration
C_0	mol/L	Concentration dans la solution d'injection
C_i	mol/L	Concentration de l'ion i
C_{im}	mol/L	Concentration de soluté dans la phase immobile (modèle MIM)

C_m	mol/L	Concentration de soluté dans la phase mobile (modèle MIM)
d	m	Diamètre d'un pore
dS	m^2	Surface élémentaire
dV	m^3	Volume élémentaire
D	cm^2/h	Coefficient de dispersion
D_L	cm^2/h	Coefficient de dispersion longitudinal
D_T	cm^2/h	Coefficient de dispersion transverse
D_m	cm^2/h	Coefficient de dispersion dans l'eau mobile (modèle MIM)
D_0	cm^2/h	Coefficient de diffusion moléculaire
D^*	cm^2/h	Coefficient de diffusion moléculaire effectif dans un milieu poreux
$\mathcal{D}$	m^3	Volume élémentaire de milieu poreux
e	m	Ouverture moyenne des fissures
f	-	Fraction d'eau mobile (modèle MIM)
g	m/s^2	Accélération de la pesanteur
H	m	Charge hydraulique
J	$kg/m^2/s$	Flux massique
k	m^2	Perméabilité intrinsèque
k_{cube}	-	Nombre de cubes élémentaires
$k_{1/2cube}$	-	Nombre de demis cubes élémentaires
$k_{1/4cube}$	-	Nombre de quarts de cubes élémentaires
K	cm/h ou m/s	Conductivité hydraulique
K_s	cm/h ou m/s	Conductivité hydraulique à saturation
l	cm	Longueur caractéristique
l_j	cm	Distance entre les faces opposées d'un « cube » ($j = 1$, 2 ou 3)
L	cm	Longueur du milieu poreux dans la direction de l'écoulement
M_n	(mn ou h)^n	Moment d'ordre n d'une courbe de percée
M_s	g	Masse du solide constituant un milieu poreux
n	-	Porosité
P	pixel	Périmètre d'un pore sur une image de lame mince
P	Pa	Pression
P_{Hg}	Pa	Pression de mercure
Pe	-	Nombre de Péclet
q	cm/h ou m/s	Vitesse fictive de Darcy
Q	L/h ou mL/mn	Débit
R	-	Facteur de retard
s	-	Taux de saturation d'un milieu poreux

SF	-	*Shape Factor* ou facteur de forme d'un pore sur une image de lame mince
SF_c	-	Facteur de forme de l'enveloppe convexe d'un pore
t	mn ou h	Temps
t_{conv}	mn ou h	Temps caractéristique convectif
t_{ech}	mn ou h	Temps caractéristique de l'échange (modèle MIM)
t_s	mn ou h	Temps de séjour
v	cm/h ou m/s	Vitesse moyenne réelle de l'écoulement dans les pores
v_m	cm/h ou m/s	Vitesse moyenne de l'écoulement dans la phase mobile (modèle MIM)
V	m^3	Volume
V_0	m^3	Volume d'eau contenu dans le milieu poreux
$V_{1/2cube}$	m^3	Volume moyen d'un demi cube élémentaire
$V_{1/4cube}$	m^3	Volume moyen d'un quart de cube élémentaire
V_a	m^3	Volume occupé par de l'air dans un milieu poreux
V_{cube}	m^3	Volume moyen d'un cube élémentaire
V_{dispo}	m^3	Volume à l'intérieur de la structure en plexiglas
V_{fiss}	m^3	Volume des fissures
$V_{globules}$	m^3	Volume situé à l'intérieur des globules
V_{Hg}	m^3	Volume de mercure
V_{inj}	m^3	Volume injecté
V_{MP}	m^3	Volume de milieu poreux
V_p	m^3	Volume des pores
V_s	m^3	Volume occupé par le solide
V_t	m^3	Volume total d'un échantillon
z	m	Hauteur
z_i	-	Nombre de charges de l'ion i

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
3S	Laboratoire Sols, Solides, Structures (Grenoble)
BM	Bilan de Masse
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CD	Convection Dispersion
CTISA	Céramiques et Techniques Industrielles (Société Anonyme)
CTRW	Continuous Time Random Walk
EDS ou EDX	Spectrométrie des rayons X à Dispersion en Énergie
EDYTEM	Laboratoire Environnements, DYnamiques et TErritoires de la Montagne (Chambéry)
EVR ou VER	Élément de Volume Représentatif d'un milieu poreux
IRSN	Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire
LGCA	Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines (Grenoble)
LGIT	Laboratoire de Géophysique Interne et de Tectonophysique (Grenoble)
LEGI	Laboratoire des Écoulements Géophysiques et Industriels (Grenoble)
LTHE	Laboratoire d'étude des Transferts en Hydrologie et Environnement (Grenoble)
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MIM	Modèle Mobile IMmobile
MSE	Maison des Sciences de l'Eau (Montpellier)
RGB	Red Green Blue
RX	Rayons X
SAS	Soil Analysis System
SAT	Section d'Application des Traceurs (CEA Grenoble)
STANMOD	STudio of ANalitical MODels

Introduction générale

L'émission de polluants liée aux activités humaines a conduit à une perte de qualité de notre environnement, notamment au niveau de la ressource en eau souterraine, et du sol et du sous sol eux-mêmes.

Il existe donc un grand nombre de situations naturelles dans lesquelles les processus de transferts de solutés en milieux poreux et milieux poreux fissurés entrent en jeu, mais aussi des procédés industriels. Les domaines scientifiques concernés sont :

- l'hydrologie, pour la gestion de l'exploitation des aquifères, ainsi que pour la prédiction des écoulements et du transport des polluants,
- l'agronomie pour les transferts d'eau, de nutriments et d'engrais dans la zone racinaire, mais aussi pour le transferts de pesticides et de nitrates dans les sols,
- le génie des procédés, pour la conception de (bio)réacteurs,
- le génie pétrolier, pour l'amélioration de l'exploitation des réservoirs,
- le génie environnemental, pour le stockage des déchets, que ce soit en surface ou en profondeur.

Les transferts de polluants sont influencés par l'écoulement de l'eau et son occupation du réseau poral, mais aussi par la nature du massif poreux (granulaire ou consolidé, homogène ou hétérogène, fissuré ou non). Leur devenir dépend de nombreux mécanismes physico-chimiques, comme des réactions en phase aqueuse ou des interactions avec le solide par exemple. Ces derniers aspects ne seront pas abordés dans notre travail.

Après analyse de la littérature, il ressort un manque de données fiables concernant les transferts de solutés en milieux poreux consolidés et fissurés. Nous avons donc choisi d'étudier en

laboratoire le transfert d'un soluté non réactif dans un milieu poreux fissuré où la géométrie des fissures est bien contrôlée. La matrice poreuse elle-même est également caractérisée. Dans chaque cas, l'écoulement d'eau est permanent et le milieu saturé.

Le travail synthétisé ici est essentiellement expérimental, avec l'utilisation d'un dispositif original, le « cube ». Il propose également une première approche en terme de modélisation.
Ce document est organisé en quatre grandes parties :

- Le premier chapitre présente les aspects théoriques nécessaires à la compréhension des mécanismes de transport d'un soluté inerte en milieu poreux saturé et les spécificités propres aux milieux fissurés. Cette synthèse bibliographique nous permettra de faire un tour d'horizon des modèles existants et de répertorier les travaux expérimentaux sur ce sujet.
- Le deuxième chapitre décrit tout d'abord le matériel utilisé. En effet, les dispositifs expérimentaux sur lesquels porte ce travail ont été conçus au LTHE. La méthode d'analyse des données fondée sur la dynamique des systèmes, classique pour ce type d'étude, est ensuite présentée et validée.
- Le troisième chapitre présente les résultats de l'étude du milieu poreux qui constitue la matrice du milieu poreux fissuré. Les données expérimentales sont analysées et modélisées.
- Enfin, le quatrième chapitre décrit l'étude du milieu poreux fissuré en confrontant résultats expérimentaux et modélisation.

L'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire) conduit une activité de recherche et d'expertise dans les différents domaines scientifiques pouvant influencer l'impact radiologique d'un stockage profond et sa sûreté à long terme. Dans ce cadre, il a soutenu financièrement et scientifiquement cette étude.

1 Approche bibliographique

A Écoulement et transport en milieux poreux 7

A.1 Le milieu poreux 7

A.2 Les lois de l'écoulement 8

A.2.1 A l'échelle locale 8

A.2.2 A l'échelle macroscopique 9

A.3 Les mécanismes de transport 9

A.3.1 Transport par convection 10

A.3.2 Transport par gradient de concentration 10

A l'échelle locale 10

A l'échelle macroscopique 10

A.4 La dispersion en milieu poreux 11

A.4.1 Dispersion mécanique 11

A.4.2 Dispersion hydrodynamique 12

A.4.3 Nombre de Péclet 12

A.4.4 Régimes de dispersion 14

A.4.5 Synthèse 15

A.5 La conservation de la masse 16

A.6 Le cas particulier des milieux poreux et fissurés 18

A.6.1 Présentation 18

A.6.2 Caractéristiques hydrauliques 19

Pour une fissure simple 19

Pour un jeu de fissures 19

Pour un milieu poreux et fissuré 21

Limites de cette description 21

A.6.3 Transport de soluté en milieu poreux fissuré 23

B Modélisations du transport en milieu poreux 24

B.1 Modèle CD 24

B.1.1 Solutions particulières 24

B.1.2 Méthode d'ajustement du paramètre 25

B.1.3 Limites du modèle 25

B.2 Modèle MIM 26

B.2.1 Description du modèle 26

B.2.2 Étude de sensibilité des paramètres 27
B.2.3 Méthode d'ajustement des paramètres 27
B.2.4 Limites du modèle 30
B.3 Milieux spatialement périodiques 30
B.3.1 Moyennes volumiques 30
B.3.2 Homogénéisation 30
B.4 Autres modèles 31
B.4.1 Modèles statistiques 31
Réseau statistique de capillaires 31
Continuous Time Random Walk 32
B.4.2 Modèles de réseau 33
B.4.3 Modèles stochastiques 33
B.5 Modélisation des milieux poreux fissurés 33

C ÉTUDES EXPÉRIMENTALES 38
C.1 Milieux poreux consolidés 38
C.2 Milieux poreux fissurés 42

D SYNTHÈSE 43

A Écoulement et transport en milieux poreux

A.1 Le milieu poreux

Un milieu poreux est un milieu composé d'une structure solide et d'espaces vides appelés pores. Ces pores peuvent être connectés ou non, et remplis partiellement ou totalement de liquide ou de gaz. Les milieux poreux peuvent être consolidés, comme une roche par exemple, ou non consolidés, comme un sable ou un empilement de billes. Cette étude concerne un milieu poreux consolidé et saturé en eau.

Les propriétés d'un milieu poreux peuvent être de nature très diverses : mécaniques, thermiques, électriques ou acoustiques par exemple. Mais toutes ces variables dépendent de l'échelle à laquelle on les décrit.

Prenons l'exemple de la porosité d'un matériau et mesurons-la en fonction du rayon d'une sphère centrée en un point quelconque (voir figure 1.1). Pour des rayons plus petits que ℓ, de l'ordre de grandeur de la taille de quelques pores, la porosité est sensible aux fluctuations microscopiques du milieu. Pour des rayons plus grands, la porosité reste constante jusqu'à l'échelle L des hétérogénéités macroscopiques. On peut donc définir une valeur macroscopique de la porosité entre ℓ et L. Le milieu poreux pourra alors être assimilé à un milieu continu. ℓ est l'échelle de l'Élément de Volume Représentatif ou Volume Élémentaire Représentatif (EVR ou VER) (Bear 1972).

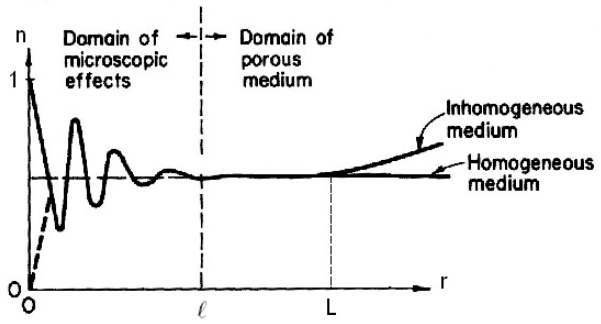


Fig. 1.1: Variation de la porosité d'un matériau en fonction du rayon de la sphère sur laquelle la mesure est effectuée, d'après Bear (1972). ℓ est l'échelle de l'Élément de Volume Représentatif (EVR).

Il est donc nécessaire de définir des échelles pour décrire les milieux poreux (Gaudet 1978, Charlaix 1987). Notons que le passage d'une échelle à l'autre peut être assez délicat à exprimer mathématiquement.

- L'échelle locale est classique en mécanique des fluides. On définit à ce niveau des paramètres locaux qui décrivent une quantité physique en un point et dans un élément de volume infiniment petit, comme la vitesse du fluide ou la concentration en soluté par exemple.
- A l'échelle microscopique ou échelle des pores apparaissent les discontinuités entre le solide et les phases fluides.
- L'échelle macroscopique est caractérisée par la dimension de l'EVR. Le milieu poreux peut alors être considéré comme continu.
- L'échelle mégascopique prend en compte les variations spatiales des propriétés macroscopiques du milieu.

Les variables que nous utiliserons seront définies à l'échelle de l'EVR. Citons par exemple la masse volumique du milieu poreux (voir ch. 2 § A.1.5), sa porosité (voir ch. 2 § A.1.6), sa teneur en eau, sa conductivité hydraulique, la vitesse de Darcy de l'écoulement, la vitesse réelle de l'écoulement dans les pores, ou la concentration en soluté.

A.2 Les lois de l'écoulement

A.2.1 A l'échelle locale

L'écoulement d'un fluide newtonien est régi par l'équation de Navier-Stockes, qui découle de la relation fondamentale de la dynamique appliquée à un volume élémentaire de fluide (Guyon,

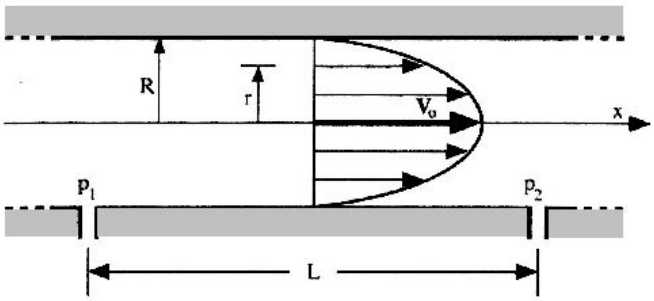


FIG. 1.2: Écoulement de Poiseuille dans un tube cylindrique de rayon R, induit par une différence de pression P_1-P_2, d'après Guyon *et al.* (2001). Le profil de vitesse est parabolique.

Hulin et Petit 2001).

Dans le cas de l'écoulement laminaire d'un fluide incompressible dans un tube de section circulaire, cette équation se simplifie et devient la loi de Poiseuille. Le champ de vitesse de cet écoulement est présenté en figure 1.2. La vitesse du fluide est dirigée selon l'axe du tube, dans le sens opposé au gradient de pression et dépend de la distance à l'axe. Le profil de vitesse est parabolique.

A.2.2 A l'échelle macroscopique

En 1856, Darcy a établi expérimentalement la relation $\boxed{\overrightarrow{q} = -K\,.\,\overrightarrow{grad}\,H}$, où :

- $\overrightarrow{q}$ est la vitesse de Darcy ou vitesse de filtration de l'écoulement. Elle représente le débit du fluide s'écoulant à travers le milieu poreux par unité de surface. Pour obtenir la vitesse moyenne réelle de l'écoulement dans les pores $\overrightarrow{v}$, il faut diviser $\overrightarrow{q}$ par la teneur en eau θ du milieu poreux.
- $\overrightarrow{grad}\,H$ est le gradient de charge hydraulique H, définie par $H = z + P/\rho g$. Dans cette expression, z est la hauteur, P la pression, ρ la masse volumique du fluide et g l'accélération de la pesanteur.
- K est la conductivité hydraulique du milieu poreux. Sa dimension est celle d'une vitesse.

Sous certaines conditions, cette loi et ses limites de validité peuvent être démontrées dans le cadre de la théorie de l'homogénéisation (voir ch. 1 § B.3.2 et Auriault 2002).

La conductivité hydraulique dépend à la fois du milieu poreux et du fluide qui s'écoule. Si l'on souhaite utiliser un paramètre qui ne dépend que du milieu poreux, on introduit la perméabilité intrinsèque k définie par $K = k\,.\,\rho\,g/\mu$ où μ la viscosité dynamique du fluide (De Marsily 1981, Bear 1972). k a la dimension d'une surface.

A.3 Les mécanismes de transport

Dans ce travail, nous nous intéresserons uniquement à des écoulements de fluides miscibles en milieu saturé, contenant un soluté non réactif et conservatif. Pour étudier ce cas simple en détail ou tout type de problème plus complexe, on peut par exemple se reporter à Bear (1972), De Marsily (1981), Fetter (1999) ou Gaudet et Vauclin (2005).

A.3.1 Transport par convection

On désigne par convection l'entraînement des éléments en solution dans le mouvement du fluide qui se déplace. Le flux massique convectif de soluté est donné par $\boxed{\overrightarrow{J_C} = C\,.\,\overrightarrow{q}}$, où C est la concentration de soluté dans le liquide et $\overrightarrow{q}$ la vitesse de Darcy de l'écoulement.

A.3.2 Transport par gradient de concentration

A l'échelle locale

La diffusion est un phénomène physique lié à l'agitation moléculaire. Dans un fluide au repos comme dans un écoulement, le mouvement brownien déplace en moyenne les particules de soluté des zones où la concentration est forte vers les zones de concentration faible. Ainsi, Fick a établi que le flux massique diffusif à l'échelle locale s'écrit $\boxed{\overrightarrow{J_{D_0}} = -\,D_0\,.\,\overrightarrow{grad}\,C}$, où D_0 est le coefficient de diffusion moléculaire. Pour le seul soluté utilisé dans cette étude, le bromure de potassium KBr, le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau D_0 vaut 0.036 cm^2/h.

A l'échelle macroscopique

En milieu poreux, le mécanisme de diffusion moléculaire est contraint par la géométrie des pores. L'expression du flux résultant de ce phénomène reste de la même forme, mais D_0 est remplacé par un coefficient de diffusion effectif D^* défini par $\omega.D_0$, où ω est un facteur lié à la tortuosité du milieu poreux (Bear 1972). De plus, la diffusion moléculaire n'a lieu que dans la

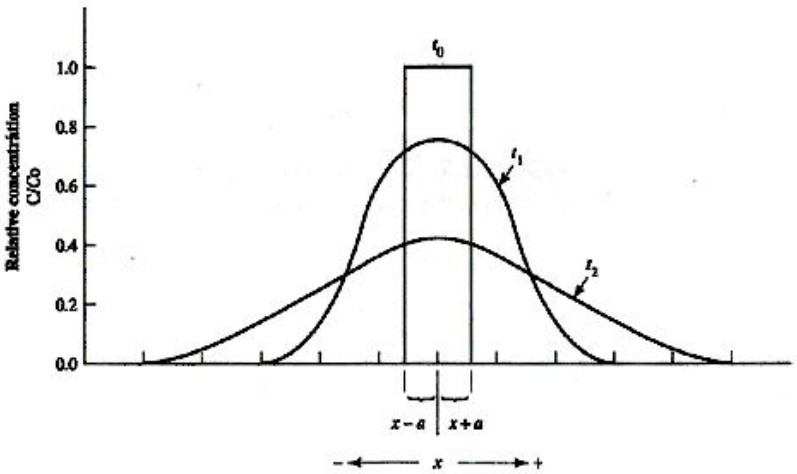


FIG. 1.3: Diffusion d'un créneau de soluté de concentration C_0 injecté au temps t_0 dans un milieu poreux, d'après Fetter (1999).

phase liquide. Il faudra donc ajouter un terme correctif de teneur en eau θ au flux.

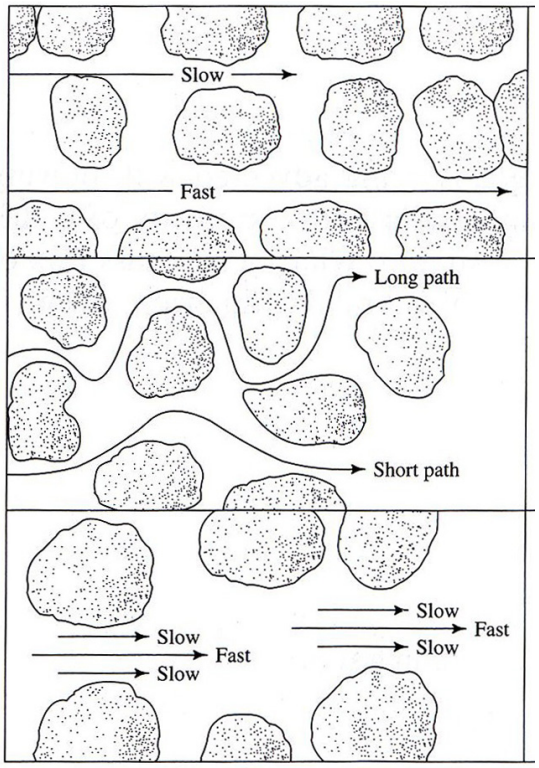
La figure 1.3 présente la diffusion d'un créneau de soluté dans un milieu poreux avec le temps comme paramètre. La distribution de concentration est une gaussienne, dont la variance σ est reliée au coefficient de diffusion effectif et au temps par $D^* = \sigma/2t$ (Fetter 1999).

A.4 La dispersion en milieu poreux

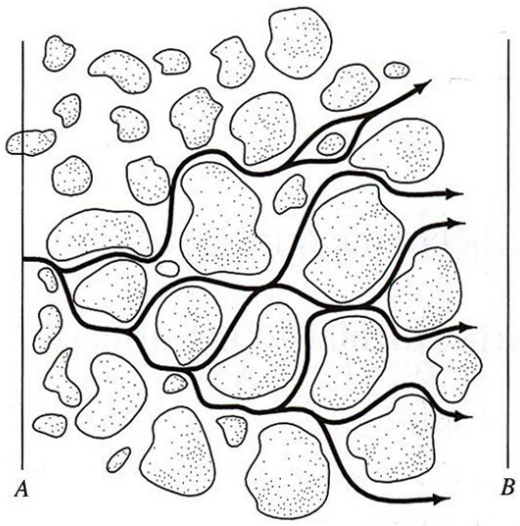
A.4.1 Dispersion mécanique

Ce phénomène de mélange est lié à l'hétérogénéité des vitesses dans l'écoulement à l'échelle microscopique. Les trois causes principales de dispersion mécanique sont illustrées en figure 1.4 (a) :

- Certains pores ont une ouverture plus grande, ce qui engendre des vitesses plus élevées.
- Certains chemins plus longs que d'autres induisent un retard, donc une vitesse plus faible.
- Les particules proches des parois se déplacent moins vite que celles situées dans l'axe des pores, comme l'illustre la formule de Poiseuille pour une conduite cylindrique.



(a) Dispersion longitudinale.



(b) Dispersion transverse.

FIG. 1.4: Illustration des sources de dispersion longitudinale (a) et dispersion transverse (b), d'après Fetter (1999).

Ces phénomènes qui engendrent un mélange dans la direction de l'écoulement induisent une dispersion longitudinale. Mais un front de soluté peut également s'étaler dans des directions perpendiculaires à celle de l'écoulement (voir figure 1.4 (b)). On parle alors de dispersion transverse. Cette figure illustre bien que les écoulements passant par des chemins différents se mélangent et engendrent une dilution de la concentration en soluté.

A.4.2 Dispersion hydrodynamique

Les processus de diffusion moléculaire et de dispersion mécanique ne peuvent pas être clairement distingués dans la réalité. On introduit donc un paramètre appelé coefficient de dispersion hydrodynamique D, tel que le flux dispersif en milieu poreux s'écrit sous la même forme que la loi de Fick $\boxed{\overrightarrow{J_D} = -D\,\theta\,.\,\overrightarrow{grad}\,C}$. D est en fait un tenseur symétrique du deuxième ordre qui a pour directions principales la direction de l'écoulement et deux directions perpendiculaires à celle-ci. En première approximation, les coefficients de dispersion longitudinale et transverse D_L et D_T sont tels que :

$$\begin{aligned} D_L &= \alpha_L\, v + D^* \\ D_T &= \alpha_T\, v + D^* \end{aligned}$$

où α_L et α_T sont les dispersivités longitudinales et transverses, v est la vitesse moyenne réelle de l'écoulement et D^* le coefficient de diffusion effectif dans le milieu poreux.

α_L est de l'ordre de quelques centimètres en colonnes de sable en laboratoire et de l'ordre du mètre à la centaine de mètres sur le terrain (Lallemand-Barrès et Peaudecerf 1978).

La diffusion moléculaire et la dispersion mécanique dues à l'écoulement ont des effets antagonistes sur la dispersion hydrodynamique (Bruderer 1999). La convection engendre des vitesses différentes entre les lignes de courant. La dispersion divergerait donc si la diffusion moléculaire n'existait pas. La diffusion moléculaire est donc un processus stabilisateur de la dispersion hydrodynamique puisqu'elle contribue à diminuer l'intensité des gradients de concentration (voir figure 1.5).

A.4.3 Nombre de Péclet

Le nombre adimensionnel de Péclet est introduit pour comparer l'importance de la convection par rapport à la diffusion moléculaire. Nous verrons au paragraphe suivant qu'il permet

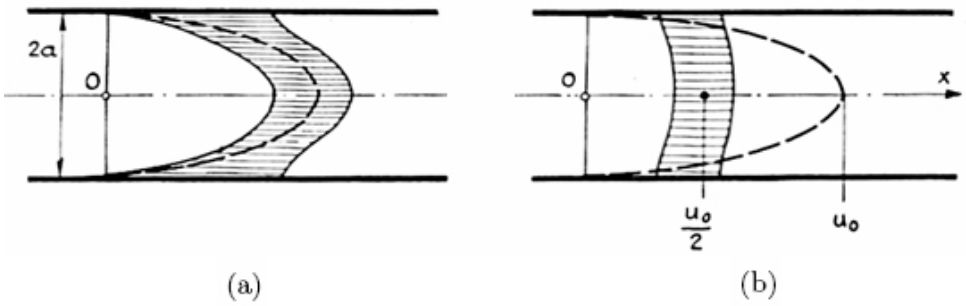


FIG. 1.5: Effet de la diffusion sur l'étalement d'un soluté dans un écoulement pour une diffusion lente (a) ou rapide (b), d'après Pfannkuch (1963).

également d'étudier les contributions relatives de la diffusion et de la dispersion mécanique à la dispersion hydrodynamique.

Le nombre de Péclet est défini par $\boxed{Pe = \frac{l\,.\,v}{D_0}}$, où l est une longueur caractéristique du milieu poreux, v la vitesse réelle moyenne de l'écoulement et D_0 le coefficient de diffusion moléculaire du soluté dans l'eau. La définition de la longueur caractéristique l varie selon les auteurs et les milieux étudiés (Bruderer 1999).

Dans les milieux non consolidés, elle est souvent prise égale au diamètre moyen des grains ou des pores, alors que dans les milieux consolidés, l est parfois prise égale à la racine carrée de la perméabilité intrinsèque k (Sahimi 1995).

Sa définition peut aussi dépendre de l'échelle d'observation. A l'échelle mégascopique, c'est la longueur de corrélation de la perméabilité qui est parfois choisie. Certains auteurs utilisent le nombre de Péclet à l'échelle locale, comme au niveau de la jonction entre plusieurs fractures par exemple (Berkowitz *et al.* 1994). Moreno et Tsang (1994) utilisent eux un nombre de Péclet macroscopique, lié à l'échelle d'observation, où ils remplacent l par l'échelle d'observation et D_0 par le coefficient de dispersion D.

Cette diversité peut rendre difficiles les comparaisons entre études, d'autant plus que d'autres définitions sont utilisées dans les simulations numériques (Bruderer 1999).

Dans les écoulements d'eau, les coefficients de diffusion moléculaire varient peu, tout comme les longueurs caractéristiques. Les variations du nombre de Péclet sont donc essentiellement dues

aux variations de vitesse moyenne du fluide. Ainsi, $Pe < 1$ traduit un milieu quasi stagnant, alors que les grandes valeurs ($Pe > 10^5$) peuvent être associées à des écoulements turbulents.

A.4.4 Régimes de dispersion

La représentation du coefficient de dispersion hydrodynamique D normalisé par le coefficient de diffusion moléculaire D_0 en fonction du nombre de Péclet Pe facilite les comparaisons entre études.

Dans ce cadre, on peut définir cinq régimes pour la dispersion longitudinale, représentés en figure 1.6. Les limites entre les régimes ne sont pas définies précisément et peuvent varier entre les auteurs (Pfannkuch 1963, Sahimi 1995).

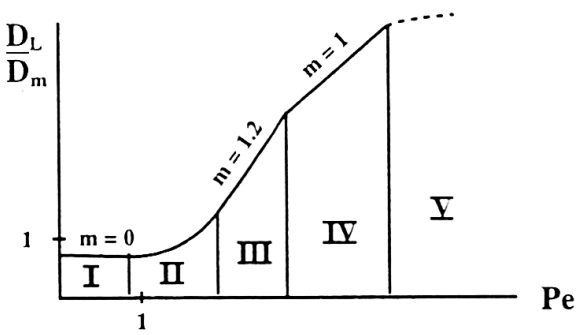


FIG. 1.6: Représentation schématique des différents régimes de dispersion, d'après Pfannkuch (1963).

I - La vitesse du fluide est très lente. La dispersion est contrôlée par la diffusion moléculaire. D/D_0 est inférieur à 1, à cause de la tortuosité du milieu poreux.

II - L'effet de la diffusion moléculaire est ici du même ordre de grandeur que celui de la dispersion mécanique.

III - Cette zone est appelée régime d'interférence entre les deux phénomènes ou régime en loi de puissance. La dispersion mécanique prédomine, mais la diffusion moléculaire ne peut pas être négligée car elle réduit les effets de la dispersion mécanique. D_L/D_0 varie comme $b\,.\,Pe^{\beta}$, où b et β sont des paramètres sans dimension. D'après Bear (1972), b vaut environ 0.5 et β est compris entre 1 et 1.2. Bruderer (1999) décrit plutôt 1.2 comme une valeur moyenne, car selon les études β est plutôt compris entre 1 et 2.

IV - C'est le domaine de la convection pure. La dispersion mécanique domine la diffusion

moléculaire et la relation entre D_L/D_0 et Pe est linéaire.

V - Ici la dispersion mécanique domine toujours, mais la loi de Darcy n'est plus valable. Les effets inertiels ou de turbulence ne sont plus négligeables.

D'autres auteurs basent leur définition des régimes de dispersion uniquement sur le coefficient β de la loi de puissance $D/D_0 = b\,.\,Pe^{\beta}$:

• Lorsque $\beta = 2$, la dispersion est dite de Taylor, d'après les résultats de ses travaux concernant la dispersion dans un capillaire cylindrique de 1953 et leur généralisation par Aris en 1956.

• Lorsque $\beta = 1$, la dispersion est dite géométrique. Ce cas est identique à celui de la zone IV dans la description précédente.

• Un régime intermédiaire, où β est variable selon les études et vaut 1.2 en moyenne.

A.4.5 Synthèse

Bruderer (1999) distingue quatre paramètres fondamentaux dont dépendent la dispersion hydrodynamique et le paramètre β :

• **Les conditions hydrodynamiques** permettent de décrire les régimes de dispersion. Il s'agit essentiellement de la vitesse de l'écoulement v et du coefficient de diffusion moléculaire D_0. Leurs valeurs sont en général bien connues dans les travaux expérimentaux, mais parfois plus délicates à évaluer dans les travaux théoriques.

• **L'hétérogénéité du milieu poreux** accroît la dispersion, mais aucune relation claire n'est établie. Perkins et Johnston (1963) indiquent que plusieurs auteurs observent une augmentation de la dispersion avec la largeur de la distribution de tailles de pores, mais Charlaix (1987) n'obtient pas de différence entre un milieu formé de billes de verre d'une seule taille et un milieu formé d'un mélange de billes de deux tailles. Par contre, elle constate une augmentation de la dispersion quand la compaction du milieu varie. Baudet *et al.* (1987) montrent qu'un simple désordre fait baisser la valeur de l'exposant β, alors que Bacri *et al.* (1987) observe une augmentation de β lorsque la largeur de la distribution de tailles des pores augmente. A l'échelle du terrain, la prise en compte de l'hétérogénéité et de sa corrélation spatiale sont nécessaires pour obtenir des résultats cohérents avec les observations.

• Le processus de dispersion a une **période transitoire** qui se traduit par des distributions de concentrations spatiales ou temporelles asymétriques et des coefficients de dispersion dépendant

des variables d'espace ou du temps. Des zones de recirculation ou de piégeage dans le milieu poreux peuvent être la cause de ce phénomène, ce qui revient en fait à l'attribuer à l'hétérogénéité du milieu. En régime asymptotique, la dispersion est décrite par l'équation de convection dispersion (voir paragraphe suivant et Sanchez-Vila et Carrera 2004). A titre d'exemple, Taylor (1954) avait déjà établi une distance minimale de déplacement pour sa théorie et Saffman (1959) posait une condition sur le nombre minimum de pas à effectuer dans son modèle statistique pour qu'il soit valable.

• Enfin, **l'échelle d'observation** influence fortement les coefficients de dispersivité mesurés. Lallemand-Barrès et Peaudecerf (1978) puis Gelhar *et al.* (1992) compilent des valeurs de dispersivité longitudinale et les représentent en fonction de l'échelle de la mesure, c'est à dire la distance moyenne de déplacement. La relation entre ces deux grandeurs ne semble pas simple à établir. Fetter (1999) attribue ce phénomène à des variations de perméabilité et de porosité des milieux étudiés. En effet, lorsque le soluté voyage loin (toujours à la même vitesse moyenne), les déviations à cette vitesse moyenne risquent de devenir de plus en plus grandes et augmentent donc la dispersion mesurée. Après une certaine distance de parcours, toutes les échelles d'hétérogénéités auront été rencontrées et la dispersion atteindra une valeur maximale (Matheron et De Marsily 1980). Pour décrire des aquifères, Fetter (1999) conseille donc de considérer des distributions de paramètres plutôt que des valeurs moyennes.

A.5 La conservation de la masse

Pour décrire le transport d'un soluté conservatif par un écoulement, nous allons faire un bilan sur un volume élémentaire de milieu poreux $\mathcal{D}$, de surface extérieure Σ. La conservation de la masse de soluté transporté dans ce volume s'écrit :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}\ (\text{ masse de soluté dans } \mathcal{D}\ ) = \oint_{\Sigma}\ (\text{ flux massique de soluté entrant dans } \mathcal{D}\ )}$$

Nous avons étudié aux paragraphes A.3 et A.4 de ce chapitre les mécanismes qui régissent le transport en milieu poreux et explicité les flux massiques associés :

- $\overrightarrow{J_C} = C\,.\,\overrightarrow{q}$ est le flux convectif.
- $\overrightarrow{J_D} = -\,D\,\theta\,.\,\overrightarrow{grad}\,C$ est le flux dispersif.

L'équation précédente s'écrit donc : $\frac{\partial}{\partial t}(\iiint_{\mathcal{D}} C\,\theta\,.\,dV\,) = \oint_{\Sigma}(\overrightarrow{J_C} + \overrightarrow{J_D})\,.\,\overrightarrow{dS}$, où dV est un volume élémentaire de $\mathcal{D}$ et $\overrightarrow{dS}$ une surface élémentaire normale à Σ orientée vers l'intérieur.

En utilisant la formule d'Ostrogradsky, on transforme l'intégrale sur une surface fermée par une intégrale de volume : $\oint_{\Sigma} (\overrightarrow{J_C} + \overrightarrow{J_D}) \,.\, \overrightarrow{dS} \;=\; \iiint_{\mathcal{D}} - div(\overrightarrow{J_C} + \overrightarrow{J_D}) \,.\, dV$.

Si le volume $\mathcal{D}$ ne varie pas dans le temps, on peut alors inverser intégrale et dérivée, puis supprimer l'intégrale.

On obtient alors l'expression générale de **l'équation convection dispersion** :

$$\boxed{\frac{\partial C\theta}{\partial t} \;=\; div\,(\,D\,\theta\,.\,\overrightarrow{grad}\,C \;-\; C\,.\,\overrightarrow{q}\,)}$$

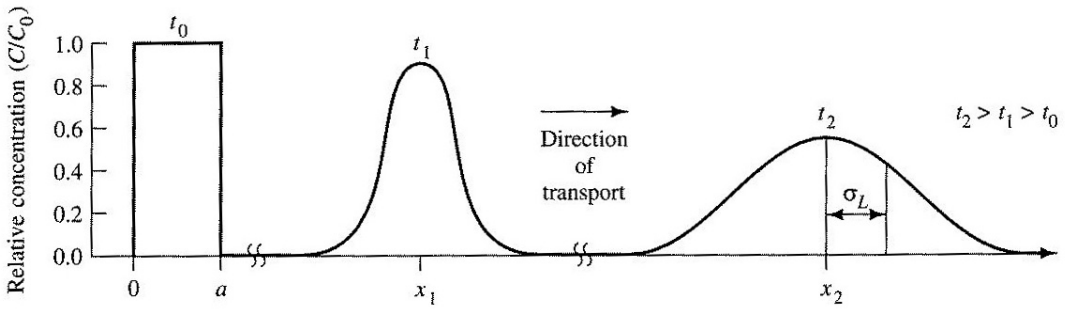


FIG. 1.7: Transport et étalement d'un créneau de soluté de concentration C_0 injecté au temps t_0 dans un milieu poreux, d'après Fetter (1999). Les mécanismes mis en jeu sont la convection et la dispersion.

Dans notre étude, nous nous intéresserons uniquement à des écoulements permanents en milieu saturé. Dans ce cas, la teneur en eau θ ne dépend pas du temps. De plus, nous justifierons dans les paragraphes A.2 et A.3 du chapitre 2 que dans nos dispositifs expérimentaux, les écoulements peuvent être considérés comme unidimensionnels dans une direction que l'on notera z. Enfin, si l'on considère que le milieu et l'écoulement sont uniformes, D et θ ne dépendent pas de la variable d'espace.

L'équation convection dispersion devient alors :

$$\boxed{\frac{\partial C}{\partial t} \;=\; D\,\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \;-\; v\,\frac{\partial C}{\partial z}}$$

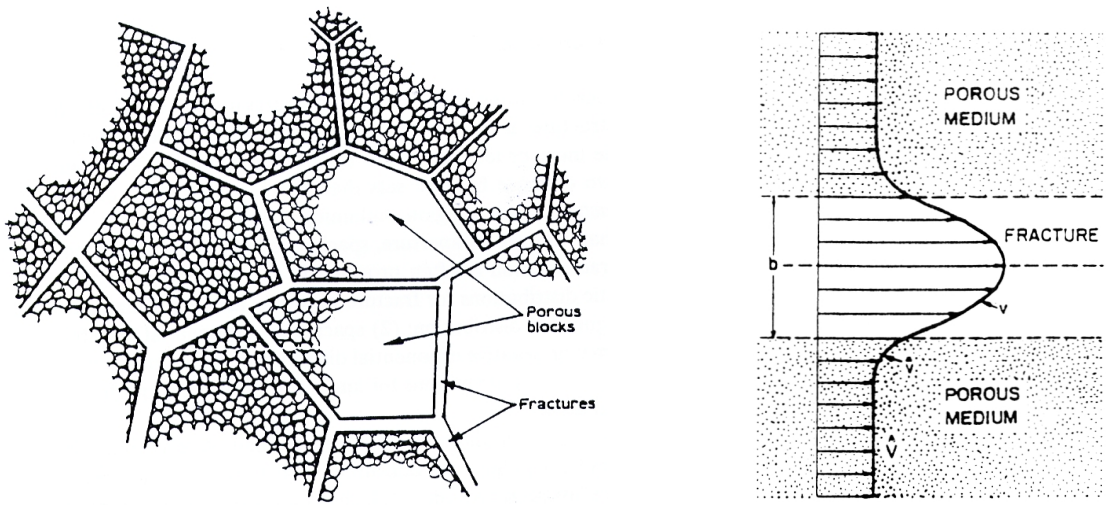
La figure 1.7 montre l'effet de la convection et de la dispersion sur un créneau de soluté injecté dans un milieu poreux. Les solutions analytiques de cette équation seront présentées dans le paragraphe B.1 de ce chapitre.

A.6 Le cas particulier des milieux poreux et fissurés

A.6.1 Présentation

Les fractures dans les milieux naturels ont été classifiées par Chernyshev et Dearman (1991) en fonction de leur géométrie. Mais du point de vue du transfert de soluté, le point crucial est de savoir si la matrice entourant les fissures est poreuse et si elle est perméable. En effet, la porosité a une influence en terme de stockage alors que la perméabilité joue sur l'écoulement (Berkowitz 1994).

Pour donner un exemple de l'importance de l'existence des fissures dans une roche, De Marsily (1981) compare un milieu poreux homogène de porosité 0.2 et un milieu imperméable où il existerait une fissure de 0.2 mm tous les mètres. Pour obtenir le même flux de Darcy dans les deux milieux, c'est à dire pour que les deux milieux aient la même perméabilité équivalente, la vitesse moyenne dans la fissure doit être mille fois plus élevée que dans le milieu homogène. Le transfert convectif sera donc beaucoup plus rapide en milieu fissuré qu'en milieu poreux, si le reste de la matrice est imperméable et non poreuse.



(a) (b)

Fig. 1.8: Représentation schématique d'un milieu poreux fissuré (a) et profil de vitesse dans un milieu poreux fissuré (b), d'après Berkowitz (1994).

Dans le cas du matériau sur lequel porte cette étude, la matrice est fortement poreuse et perméable. Le soluté contenu dans les fissures peut donc diffuser dans la matrice, mais aussi s'y écouler (voir figure 1.8).

A.6.2 Caractéristiques hydrauliques

Pour une fissure simple

L'intégration de l'équation de Navier-Stockes permet d'obtenir l'expression de la vitesse moyenne q dans la direction z d'une fissure simple d'ouverture e :

$$q = -\frac{\rho g}{\mu}\,\frac{e^2}{12}\,\frac{dH}{dz}$$

Ceci nous permet d'introduire la conductivité hydraulique de la fissure K_f qui vaut $\frac{\rho g}{\mu}\,\frac{e^2}{12}$ et sa perméabilité $k_f = \frac{e^2}{12}$ (De Marsily 1981, Bear et Berkowitz 1987).

Le débit Q_f de l'écoulement dans cette fissure sur une largeur L est donc donné par :

$$Q_f = -\frac{\rho g\, L}{\mu}\,\frac{e^3}{12}\,\frac{dH}{dz}$$

Dans le cas d'une fissure dont l'ouverture n'est pas constante, une conductivité hydraulique effective peut être exprimée en considérant la fissure comme une suite de segments d'ouverture constante, en supposant que l'ouverture varie de façon continue ou en introduisant une distribution statistique de e (Bear et Berkowitz 1987).

Pour un jeu de fissures

L'expression obtenue ci-dessus peut être étendue à de nombreuses géométries de fissures multiples (Bear et Berkowitz 1987). Nous avons choisi de nous intéresser au cas décrit en figure 1.9. En effet, cette géométrie est proche de celle de notre dispositif expérimental (voir ch. 2 § A.3).

Le débit Q à travers ce massif fissuré est la somme des débits passant par les fissures horizontales et par les fissures verticales. Si on note L_1 et L_2 les dimensions du domaine étudié et e_i l'ouverture de chaque fissure, le débit total s'écrit :

$$Q = Q_{m_1} + Q_{m_2} = -\frac{1}{12}\,\frac{\rho g}{\mu}\,(\,L_1 \sum_{i=1}^{m_1} e_i^3 + L_2 \sum_{j=1}^{m_2} e_j^3)\,\frac{dH}{dz}$$

La conductivité hydraulique du réseau de fissures K_{rf} s'écrit donc :

$$K_{rf} = \frac{1}{12\,L_1\,L_2}\,\frac{\rho g}{\mu}\,(\,L_1\sum_{i=1}^{m_1} e_i^3 + L_2\sum_{j=1}^{m_2} e_j^3)$$

Si $L_1 = L_2 = L$, $m_1 = m_2 = m$ et que toutes les fissures ont la même ouverture e, ces expressions deviennent :

$$Q = -\frac{1}{6}\,\frac{\rho g}{\mu}\,L\,me^3\,\frac{dH}{dz} \qquad K_{rf} = \frac{1}{6}\,\frac{\rho g}{\mu}\,\frac{me^3}{L}$$

Ces expressions prennent en compte les flux à chaque jonction deux fois, mais Berkowitz (1994) estime qu'il est raisonnable de penser que cela n'aura que très peu d'effet sur la conductivité du réseau de fissures. Par contre, le problème de l'évaluation de e est bien réel (Oron et Berkowitz 1998).

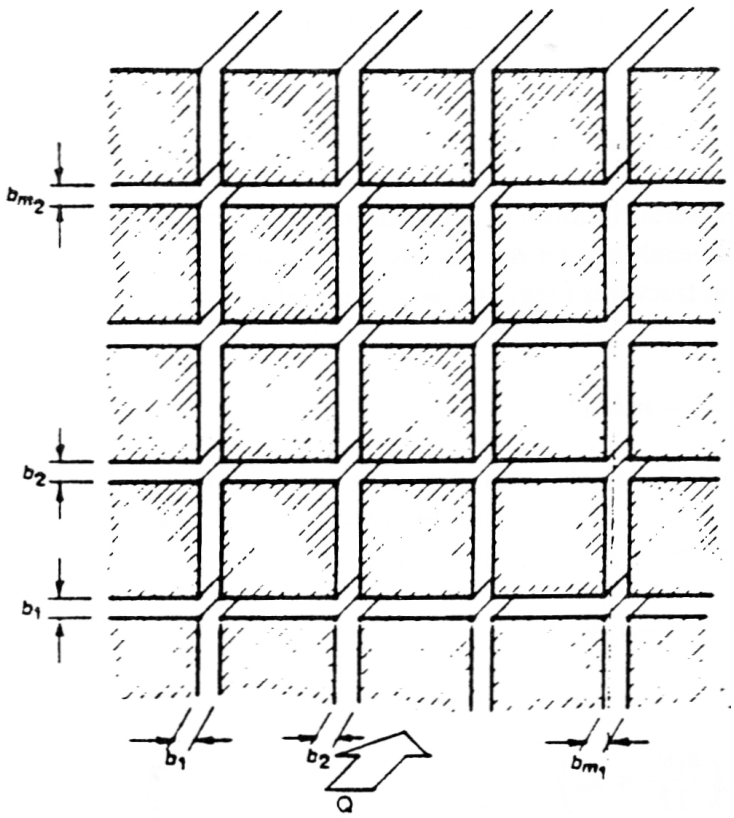


FIG. 1.9: Représentation de deux familles de fractures orthogonales, d'après Bear et Berkowitz (1987).

Des théories plus générales que ce qui vient d'être présenté ont été développées par Hsieh *et al.* (1985a et 1985b) ou Oda *et al.* (1987), en introduisant un tenseur anisotrope de conductivité hydraulique.

Pour un milieu poreux et fissuré

Il n'existe que très peu d'études théoriques dans ce cas. Une approche simple consiste à dire que le débit Q dans le milieu est la somme du débit Q_f dans les fissures et du débit Q_p dans les blocs poreux. Dans la même géométrie qu'au paragraphe précédent, on obtient :

$$Q_p = -\frac{\rho g}{\mu}\, k_p\, (L - me)^2\, \frac{dH}{dz} \qquad Q_f = -\frac{1}{6}\, \frac{\rho g}{\mu}\, L\, me^3\, \frac{dH}{dz}$$

La conductivité hydraulique équivalente du milieu poreux fissuré s'obtient alors par :

$$q = \frac{Q_p + Q_f}{L^2} = -K_{pf}\, \frac{dH}{dz} \quad \Rightarrow \quad K_{pf} = \frac{\rho g}{\mu\, L^2} \left(k_p\, (L - me)^2 + \frac{1}{6}\, L\, me^3 \right)$$

Si $me \ll L$, cette expression devient : $K_{pf} = \dfrac{\rho g}{\mu} \left(k_p + \dfrac{1}{6} \dfrac{me^3}{L} \right)$

Limites de cette description

La détermination de la perméabilité des milieux poreux et fissurés est toujours un thème de recherche actuel (Koudina *et al.* 1998, Bogdanov *et al.* 2003).

Nous avons travaillé dans ce paragraphe sous des hypothèses fortes. Berkowitz (1994) met en avant trois points qui peuvent limiter les résultats obtenus :

• Nous avons considéré une vitesse moyenne dans les fissures, alors que la distribution spatiale des vitesses est parabolique (voir figure 1.8 (b)).

• Les parois des fissures ont été supposées imperméables. Or il existe une couche limite dans le milieu poreux, à l'interface avec la fissure. Berkowitz (1989) propose une formulation qui utilise l'équation de Navier-Stockes pour traiter ce problème, car la loi de Darcy n'est pas compatible avec l'existence d'une zone de transition entre la matrice poreuse et la fissure.

• Si les parois des fissures sont perméables, alors un écoulement peut se produire entre la fissure et le milieu poreux. Berkowitz (1994) propose une formulation de l'écoulement en milieu poreux fissuré qui tient compte de ce phénomène.

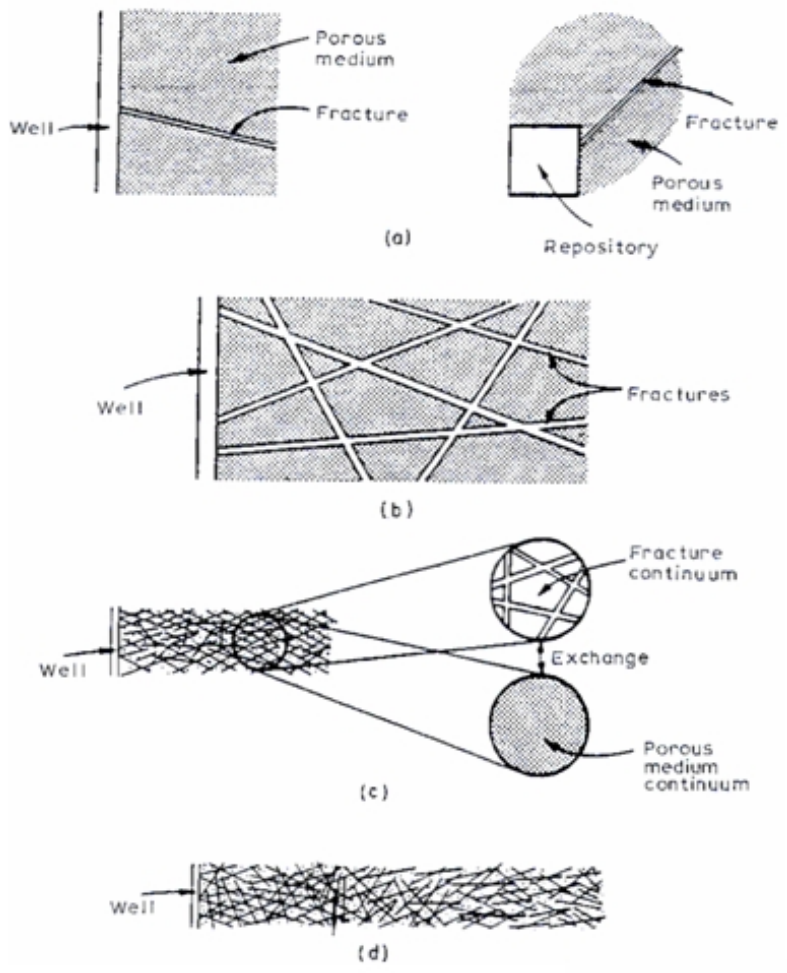


FIG. 1.10: Échelles de description d'un milieu poreux fissuré, d'après Bear et Berkowitz (1987).

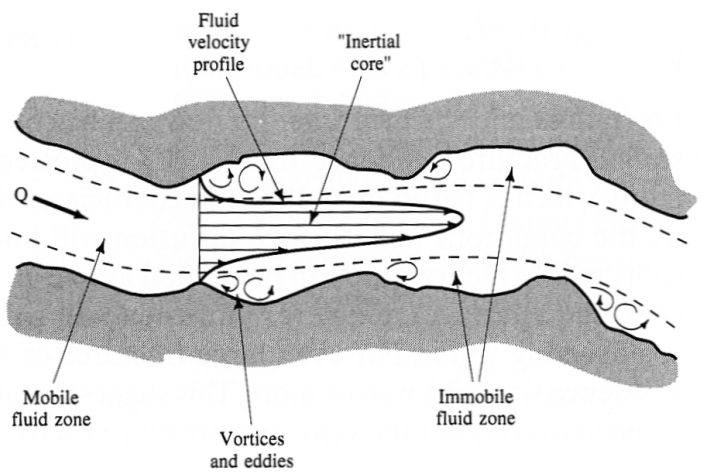


FIG. 1.11: Zones mobiles et immobiles dans une fissure, d'après Raven *et al.* (1988).

A.6.3 Transport de soluté en milieu poreux fissuré

Nous ne détaillerons pas ici la formulation explicite des équations de l'écoulement et du transport en milieu poreux et fissuré. Pour un étude complète, on peut se reporter à Bear et Berkowitz (1987) ou à Bear, Tsang et De Marsily (1993).

Les problèmes d'échelles d'observation évoqués au paragraphe A.4.5 de ce chapitre à propos des milieux poreux sont majeurs dans l'étude des milieux poreux fissurés. Berkowitz (1994) propose quatre échelles pour la description d'un milieu poreux fissuré (voir figure 1.10) :
(a) Si l'on se place très proche de la source de soluté, le transport s'effectue dans une seule fracture bien définie.
(b) Une échelle proche inclut quelques fractures.
(c) A une échelle plus grande, le transport peut être décrit par deux continua qui se chevauchent et un terme d'échange.
(d) Enfin, à très grande échelle, le milieu peut être considéré comme un milieu homogène équivalent qui reflète à la fois les propriétés des fissures et celles de la matrice poreuse.

De plus, d'après la description proposée par Raven *et al.* (1988), les fissures ne sont pas lisses et parallèles (voir figure 1.11). Leurs irrégularités forment des zones sur le bord des fissures où le fluide est immobile. La période transitoire décrite au paragraphe A.4.5 de ce chapitre aura donc une influence importante dans le cas des milieux poreux fissurés. Ces auteurs proposent d'ailleurs un modèle qui inclut un stockage transitoire et permet de reproduire une traînée de concentration observée expérimentalement (voir paragraphe B.5 de ce chapitre).

B Modélisations du transport en milieu poreux

Nous n'avons pas la prétention d'exposer ici une liste exhaustive des modèles existants dans la littérature. Il s'agit plutôt de détailler ceux que nous avons utilisés et de présenter sommairement d'autres méthodes qui pourraient se révéler intéressantes pour poursuivre la modélisation de nos données expérimentales.

B.1 Modèle CD

Nous allons ici étudier l'équation de convection dispersion établie au paragraphe A.5 de ce chapitre pour un écoulement unidimensionnel, où le coefficient de dispersion D et la teneur en eau θ ne dépendent ni du temps, ni de la variable d'espace :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v\,\frac{\partial C}{\partial z}$$

B.1.1 Solutions particulières

L'équation convection dispersion peut être résolue par des méthodes numériques ou des méthodes analytiques dans les cas où la géométrie du problème est simple.

La solution obtenue dépend bien sûr des conditions initiales et aux limites choisies. De nombreux types de problèmes sont résolus dans la littérature (Jury et Roth 1990, Fetter 1999).

Nous nous intéresserons ici à la réponse impulsionnelle du système étudié, c'est à dire à la solution de l'équation convection dispersion lorsque l'entrée est une fonction de Dirac. L'injection est alors considérée comme ponctuelle et instantanée. En effet, on peut obtenir la réponse d'un système à n'importe quelle entrée en calculant le produit de convolution de cette entrée par la réponse impulsionnelle de ce système.

Pour les conditions initiales $\forall\, z,\ \forall\, t < 0,\ C(z,t) = 0$ et $C(0,0) = C_0$ et les conditions aux limites $\forall\, t,\ C(\pm\infty, t) = 0$, cette solution est : $\forall\, z,\ \forall\, t > 0$,

$$\frac{C(z,t)}{C_0} = \frac{z}{2\sqrt{\pi D t^3}}\ exp\left(-\frac{(z-vt)^2}{4Dt}\right)$$

B.1.2 Méthode d'ajustement du paramètre

La détermination du coefficient de dispersion D se fait par ajustement de la solution théorique de l'équation convection dispersion sur une courbe de percée expérimentale.

Au début de nos travaux, nous avons utilisé un programme développé au LTHE à l'aide du logiciel de calcul Mathcad qui permet d'effectuer le calcul du produit de convolution entre le créneau d'injection et la réponse impulsionnelle obtenue ci-dessus. Le calage du paramètre D était alors effectué à l'œil.

Par la suite, nous avons automatisé cette tâche en utilisant le logiciel STANMOD (STudio of ANalitical MODels) développé par l'équipe de Van Genuchten de l'US Salinity Laboratory (Simunek *et al.* 1999, Leij et Van Genuchten 2002). Ce logiciel inclut la version 2.0 de CXTFIT (Toride *et al.* 1995). Il permet aussi bien de résoudre des problèmes inverses, c'est à dire d'ajuster le paramètre D par la méthode des moindres carrés sur une courbe de percée expérimentale, que de faire une résolution directe pour un paramètre D donné.

B.1.3 Limites du modèle

Sous la forme que nous avons utilisée, l'équation convection dispersion est valable pour un écoulement permanent et uniforme de soluté conservatif dans l'eau. Mais il existe des formulations plus générales qui peuvent prendre en compte des écarts à ces hypothèses, comme par exemple en introduisant un tenseur de dispersion ou des termes de sorption (Bear 1972, Fetter 1999).

Fried et Combarnous (1971) constatent que l'équation convection dispersion est la formulation la plus largement utilisée dans le cas d'un traceur, mais qu'elle ne permet pas de reproduire avec exactitude la forme de toutes les courbes de percée. Ils attribuent ce résultat à un problème d'échelles de description du problème, où l'on confond volume élémentaire au sens mathématique et volume élémentaire représentatif (VER) au sens des milieux poreux. Cette formulation n'est donc correcte que lorsque l'utilisation d'une valeur moyenne unique de la vitesse de pores se justifie par une échelle d'observation adaptée.

L'équation convection dispersion est donc une description du régime asymptotique de la dispersion dans le poreux. Elle n'est valable qu'après une période transitoire, dont la durée dépend à la fois de l'écoulement et de l'hétérogénéité du milieu.

B.2 Modèle MIM

Le modèle décrit dans ce paragraphe a été développé par Coats et Smith (1964) pour le génie pétrolier, puis adapté aux sols par Van Genuchten et Wierenga (1976) et Gaudet *et al.* (1977). L'idée principale est de considérer qu'il existe dans un milieu poreux des pores en cul de sac, donc des zones d'eau stagnante.

B.2.1 Description du modèle

Le modèle MIM distingue dans l'espace poral deux régions : une zone stagnante où la dispersion est nulle, et une zone où l'écoulement est décrit par l'équation convection dispersion. Le transfert de masse entre ces zones est décrit par une cinétique du premier ordre.

Dans le cas d'un soluté conservatif dans la phase aqueuse, pour un milieu poreux où les teneurs en eau mobiles et immobiles ont une répartition uniforme, et où l'écoulement est permanent et unidirectionnel, le transport est décrit par les équations suivantes :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\theta_{im}}{\theta_m}\frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - v_m \frac{\partial C_m}{\partial z}$$

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

$$\theta\, C = \theta_m C_m + \theta_{im} C_{im} \qquad \theta = \theta_m + \theta_{im}$$

• C, C_m et C_{im} sont les concentrations en soluté totale, dans la fraction mobile et dans la fraction immobile,

• θ, θ_m et θ_{im} sont les teneurs en eau totale, mobile et immobile,

• $v_m = q/\theta_m$ est la vitesse moyenne de l'écoulement dans la fraction d'eau mobile,

• D_m est le coefficient de dispersion dans l'eau mobile,

• α est le coefficient d'échange de soluté entre eau mobile et eau immobile, exprimé en h^{-1}.

Caler le modèle MIM nécessite donc l'ajustement de trois paramètres : D_m, θ_m et α. Parfois, la teneur en eau mobile est remplacée par la fraction d'eau mobile f définie par θ_m/θ.

Cette formulation permet de reproduire correctement une courbe de percée qui présente un effet de traînée et un temps de sortie mal décrits par le modèle CD.

B.2.2 Étude de sensibilité des paramètres

La sensibilité de ces trois paramètres a été étudié par Gaudet (1978) autour de deux jeux de valeurs de f, D_m et α différentes (voir figures 1.12 et 1.13).

Dans le premier cas, chaque paramètre a une influence bien distincte sur l'allure des courbes simulées, ce qui justifie la possibilité de les caler à l'œil :

• La fraction d'eau mobile f influe sur le temps d'apparition du soluté en sortie de colonne. Plus f est faible, plus le soluté apparaît rapidement. On constate également que la pente des montées des courbes est inchangée lorsque f varie.

• Le coefficient d'échange α agit essentiellement sur les pentes des queues de courbes et ne change pas le temps d'apparition du soluté.

• Le coefficient de dispersion D_m fait principalement varier la pente des montées des courbes.

Sur la seconde figure, qui correspond à une fraction d'eau mobile f élevée, l'influence de chaque paramètre devient moins marquée. Les sensibilités de f et α sont faibles. Seul D_m contrôle l'allure de la courbe. Ce résultat n'est pas surprenant. En effet, lorsque f est grand, on se rapproche physiquement du cas où toute l'eau est mobile. Une description par le modèle CD, qui ne nécessite qu'un paramètre, est alors correcte.

Gaudet (1978) a montré que l'unicité des paramètres peut être établie de manière fine tant que la fraction d'eau mobile n'est pas trop proche de 1.

B.2.3 Méthode d'ajustement des paramètres

Au début de nos travaux, nous avons utilisé un programme développé au LTHE à l'aide du logiciel de calcul Mathcad pour effectuer un calage à l'œil des trois paramètres f, D_m et α.

Par la suite, nous avons automatisé cette tâche en utilisant le logiciel STANMOD. En effet, la version 2.0 de CXTFIT inclut un module appelé « deterministic non equilibrium CDE » qui permet, entre autres, de travailler sur le modèle MIM (Toride *et al.* 1995). Le logiciel ajuste par la méthode des moindres carrés la fraction d'eau mobile f, un coefficient d'échange adimensionné ω égal à $\alpha.L/q$ (L est la longueur du milieu poreux étudié), et un coefficient de dispersion $D = D_m.f$. STANMOD permet également de résoudre les problèmes directs, ce qui nous permettra d'effectuer des simulations.

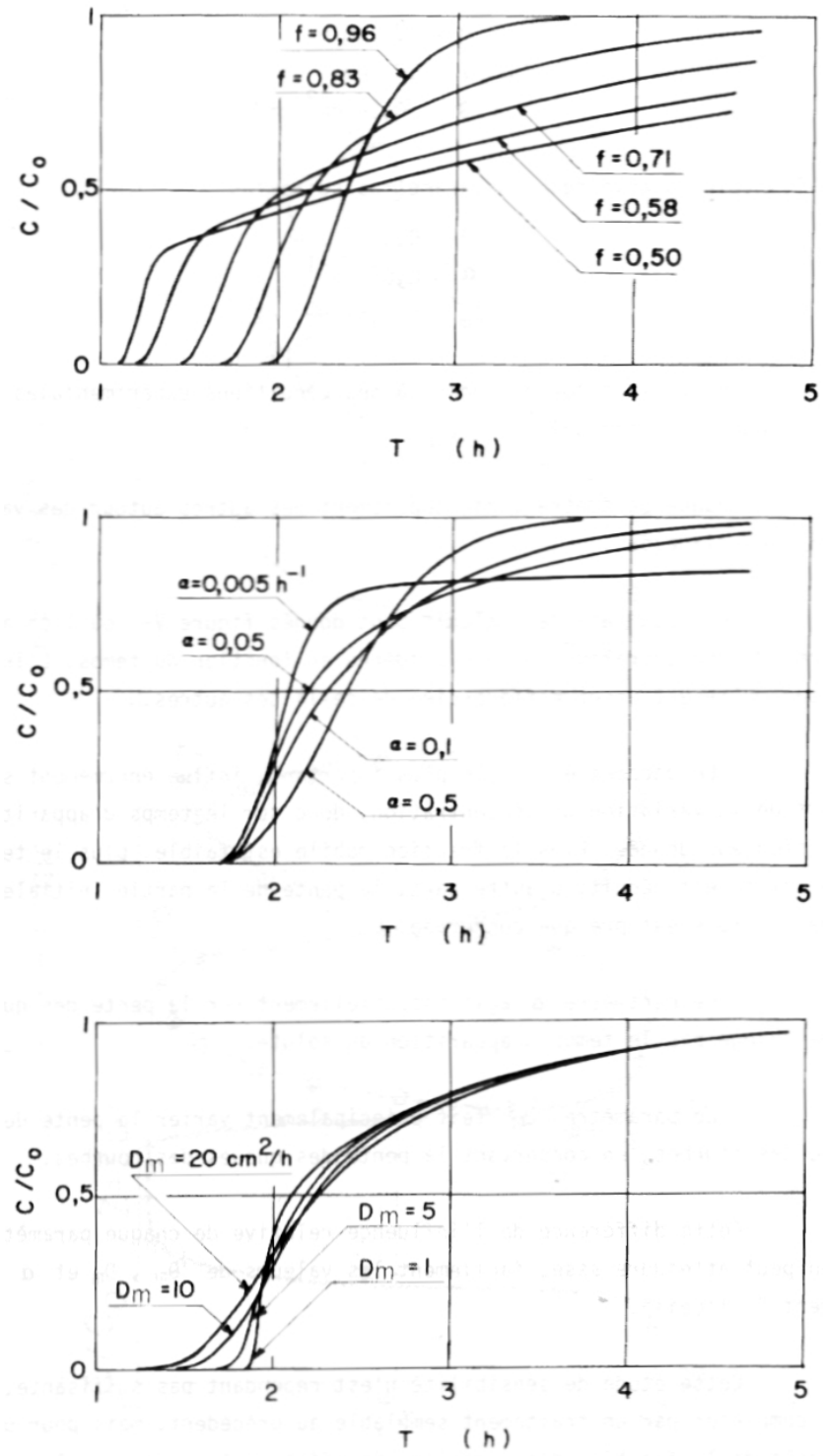


FIG. 1.12: Étude de sensibilité des paramètres du modèle MIM pour des conditions expérimentales où $q = 5\,\mathrm{cm/h}$, $z = 50\,\mathrm{cm}$ et $\theta = 0.24$ et autour des valeurs ajustées des paramètres $f = 0.83$, $D_m = 5\,\mathrm{cm^2/h}$ et $\alpha = 0.05\,\mathrm{h^{-1}}$, d'après Gaudet (1978).

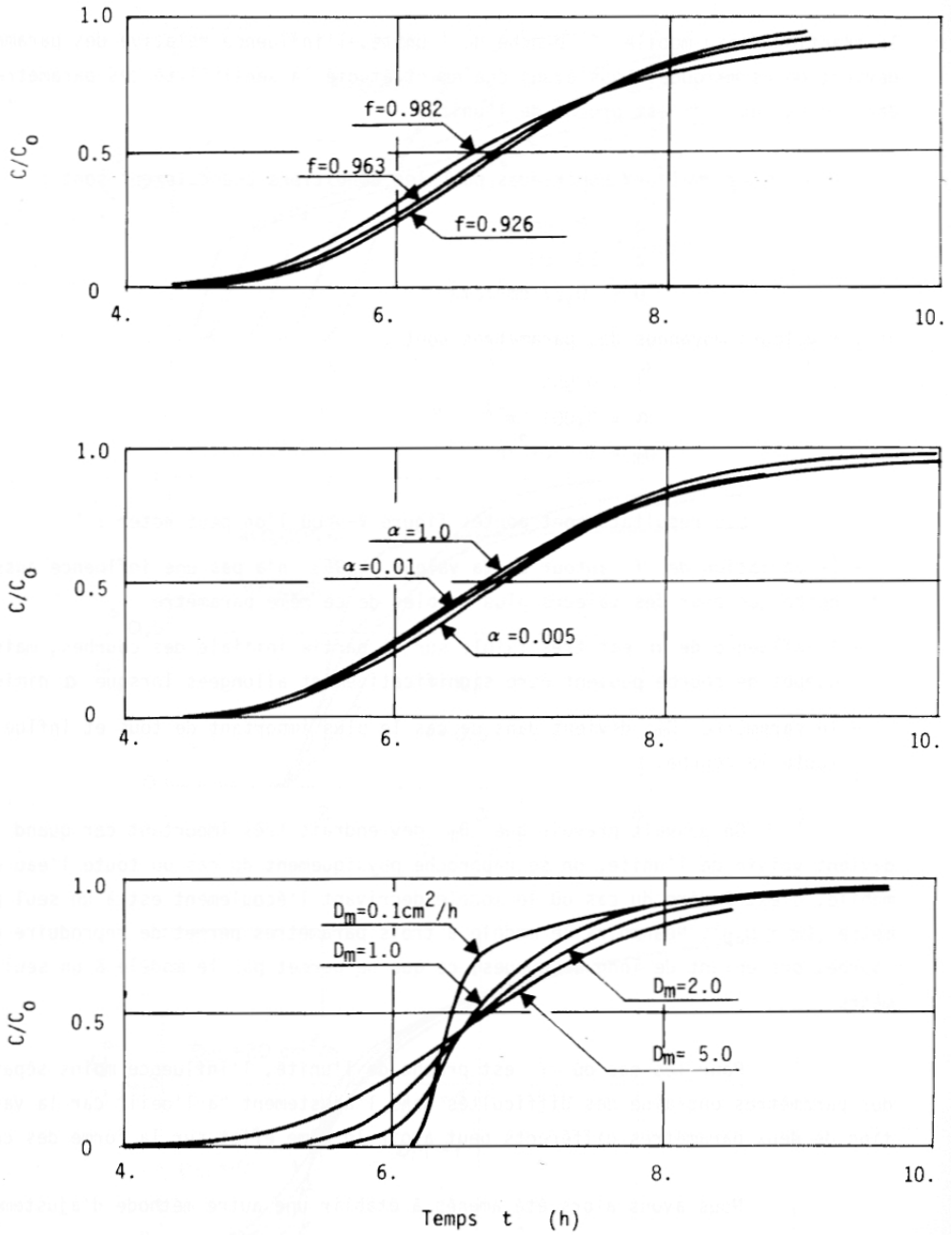


FIG. 1.13: Étude de sensibilité des paramètres du modèle MIM pour des conditions expérimentales où $q = 2\,\mathrm{cm/h}$, $z = 50\,\mathrm{cm}$ et $\theta = 0.27$ et autour des valeurs ajustées des paramètres $f = 0.96$, $D_m = 5\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{h}$ et $\alpha = 0.001\,\mathrm{h}^{-1}$, d'après Gaudet (1978).

B.2.4 Limites du modèle

L'hypothèse que seule une partie de l'eau s'écoule rend le modèle MIM plus réaliste que le modèle CD. Mais encore une fois, on considère que l'eau mobile s'écoule à une vitesse moyenne uniforme. Cette schématisation de la distribution de vitesse permet d'obtenir de meilleurs ajustements, mais elle est toujours éloignée de la réalité. En conséquence, certains auteurs s'interrogent sur le sens physique à donner aux paramètres obtenus (Comegna *et al.* 2001).

Bromly et Hinz (2004) proposent une comparaison entre le modèle CD, le modèle MIM, une extension de ce dernier appelée multiple rate MIM et le modèle CTRW.

B.3 Milieux spatialement périodiques

Dans ce type de modèle, on cherche à déterminer les propriétés d'un milieu continu équivalent au milieu poreux étudié en déduisant des propriétés macroscopiques à partir de comportements microscopiques. L'espace poreux est représenté par une structure périodique, construite par translation d'une cellule élémentaire.

B.3.1 Moyennes volumiques

Cette méthode de prises de moyennes volumiques permet d'établir les équations de transport et de calculer les propriétés effectives associées par un processus de moyennes spatiales sur les équations correspondantes à l'échelle inférieure. Au travers de problèmes de fermetures, une expression explicite des propriétés à grande échelle peut être obtenue (Quintard et Whitaker 1993).

Pour approfondir les techniques de prises de moyennes volumiques, on pourra se reporter à Bear et Bachmat (1991) ou Adler (1992).

B.3.2 Homogénéisation

La méthode d'homogénéisation a été introduite par Sanchez-Palencia (1980), puis Auriault (1991) a défini les conditions d'homogénéisabilité :

• Le milieu doit être périodique. L'existence d'un volume élémentaire représentatif (VER) suffit à remplir cette condition.

• La séparation d'échelles doit être vérifiée. Si on note ℓ et L les longueurs caractéristiques microscopique et macroscopique du problème, cette condition s'exprime par $\varepsilon = \ell/L << 1$.

Les ordres de grandeur des nombres adimensionnels intervenant dans le problème sont exprimés en puissances de ε et les grandeurs physiques sous forme de développement asymptotique en puissances de ε. Les termes correspondant à la même puissance de ε sont isolés dans les équations et chacun des problèmes ainsi obtenus est résolu en utilisant des conditions initiales et aux limites adaptées.

Grâce à cette méthode, Auriault (2002) a par exemple montré les limites de validité de la loi de Darcy sous certaines conditions. Royer et Serres (2001) ont ainsi mis en évidence les régimes de transport en fonction de l'ordre de grandeur du nombre de Péclet : la diffusion domine quand Pe est de l'ordre de ε, la convection domine quand Pe est de l'ordre de ε^{-1} et les deux phénomènes sont équivalents quand Pe est de l'ordre de 1.

Pour plus de détails, Bourgeat, Quintard et Whitaker (1988) proposent une comparaison entre les prises de moyennes volumiques et l'homogénéisation.

B.4 Autres modèles

B.4.1 Modèles statistiques

Réseau statistique de capillaires (Saffman 1959, 1960)

Saffman utilise un réseau de tubes capillaires dont l'orientation est aléatoire pour représenter un milieu granulaire non consolidé. Les tubes ont tous même longueur et même rayon. La vitesse du fluide dépend donc seulement de l'orientation du capillaire par rapport au gradient de pression macroscopique. La dispersion est modélisée par une marche aléatoire et l'impact de la diffusion moléculaire est introduit d'abord qualitativement en 1959, puis quantitativement en 1960. Cette approche aboutit à une caractérisation du coefficient de dispersion longitudinale en $Pe.(\ln Pe)$, assimilée par Charlaix (1987) au régime en loi de puissance de Pfannkuch (1963) sur une certaine gamme de nombres de Péclet.

Continuous Time Random Walk (CTRW) (Berkowitz et Scher 2001)

Le modèle CTRW a été introduit pour tenir compte du comportement non fickien de la dispersion, aussi appelé dispersion anormale (voir figure 1.14). Il permet également de reproduire des temps de percée courts et des effets de traînée. Ces phénomènes sont usuellement attribués à la présence d'hétérogénéités à toutes les échelles dans le milieu étudié.

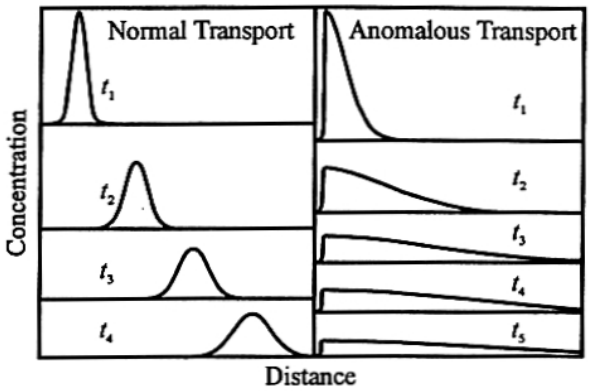


FIG. 1.14: Illustration schématique de l'effet de la dispersion anormale sur l'allure de courbes de percée, d'après Berkowitz *et al.* (2000).

Ce modèle est basé sur l'introduction de la densité de probabilité $\psi(s,t)$ d'effectuer une transition entre deux sites séparés d'une distance s en un intervalle de temps t, et de la probabilité $R(s,t)$ d'arriver au point s à l'instant t. R est aussi appelée fonction mémoire. Ceci permet d'aboutir à une distribution de la probabilité qu'une particule soit en s à l'instant t, qui correspond à la distribution normalisée de concentration en soluté dans le domaine étudié.

Toute cette théorie repose donc sur l'identification de $\psi(s,t)$. Aux temps longs, $\psi(s,t)$ varie comme $t^{-1-\beta}$. Le comportement anormal apparaît lorsque $0<\beta<1$. La variance de la distribution des temps de séjour n'est alors plus en $\sqrt{t}$ mais en t^{β}.

Berkowitz et Scher (2001) ont montré comment cette méthode permet de traiter un grand nombre de problèmes de transport, fickien ou non. Les modèles CD et MIM sont en fait des cas particuliers inclus dans le modèle CTRW.

B.4.2 Modèles de réseau

L'idée principale dans les modèles de réseau est de séparer le milieu en noeuds et en liens. Les liens sont régis par des lois de comportement et les noeuds par des lois de conservation (Bruderer 1999). Parmi les très nombreuses études utilisant cette modélisation, celle de Sahimi *et al.* (1986) est complète et générale. Sous certaines hypothèses de mélange aux intersections, la dispersion longitudinale obtenue varie comme la vitesse moyenne du fluide à la puissance 1.27.

B.4.3 Modèles stochastiques

Les méthodes stochastiques ont été développées pour des problèmes de transport à l'échelle mégascopique, où la diffusion ne joue plus de rôle. Leur but est de prédire quantitativement une propriété d'un milieu à partir de la connaissance statistique de ce dernier, en supposant l'hypothèse d'ergodicité valide. Pour plus de détails, on peut par exemple se reporter à Gelhar (1993).

B.5 Modélisation des milieux poreux fissurés

En guide d'introduction à la modélisation des milieux poreux fissurés, la figure 1.15 présente les résultats obtenus par Raven *et al.* (1988) sur une fracture simple. Même avec une valeur du coefficient de dispersion élevée, il est impossible d'ajuster le modèle CD aux données expérimentales, que ce soit en amplitude ou au niveau de la traînée. Ces auteurs introduisent dans leur modèle un terme de stockage transitoire qui rend compte de la présence de zones d'eau stagnante dans la fissure (voir paragraphe A.6.3 de ce chapitre et figure 1.11).

Pour résoudre ce problème, De Marsily (1981) suggère lui de faire intervenir deux concentrations en soluté : une dans le fluide des fissures, et une autre dans la matrice. Il propose tout d'abord d'en déduire les champs de vitesses dans chacun des milieux en utilisant leur perméabilité propre. Il écrit ensuite les deux équations de transport avec les vitesses de Darcy et les porosités adaptés, puis il ajoute un terme d'échange qui permet de les coupler.

Nous développerons cette idée lors de la modélisation MIM de nos résultats expérimentaux (voir ch. 4 § D), en ajoutant l'hypothèse que la vitesse de l'écoulement dans le milieu poreux est négligeable.

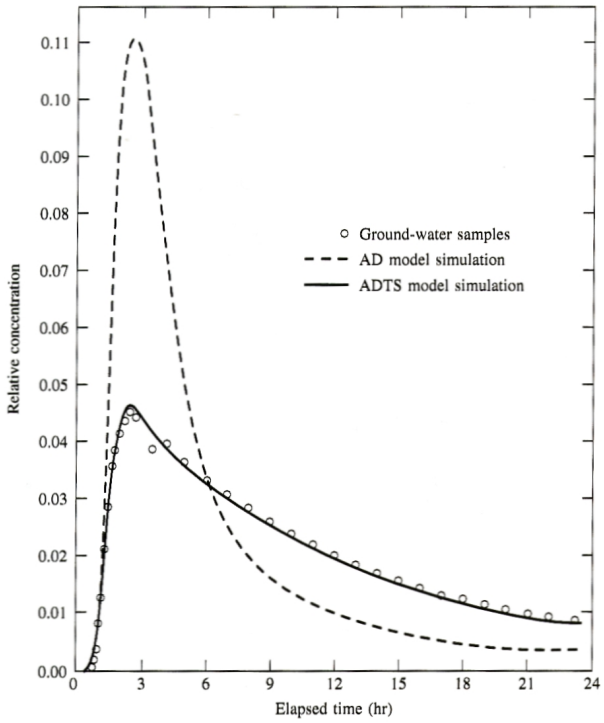


FIG. 1.15: Comparaison de données expérimentales sur une fracture simple avec le modèle CD et un modèle incluant un terme de stockage transitoire, d'après Raven *et al.* (1988).

Il existe dans la littérature de très nombreux articles et ouvrages traitant de la modélisation des écoulements et du transport en milieu poreux fissuré. On peut citer parmi les synthèses récentes Bear, Tsang et De Marsily (1993), Adler et Thovert (1999), Berkowitz (2002) ou Bodin *et al.* (2003a et 2003b) pour une fracture simple. Une classification de modèles proposée par le National Research Council américain (1996) est présentée dans les tableaux 1.1 et 1.2. Une nouvelle fois, notre objectif n'est pas de faire une synthèse supplémentaire de la bibliographie existante. Nous nous proposons simplement de présenter quelques études qui ont retenu notre attention.

Type of model	Representation of heterogeneity	Key parameters that distinguish models	Recent examples
Equivalent Continuum Models	Single porosity	Effective permeability tensor Effective porosity	Carrera *et al.* (1990) Davison (1985) Hsieh *et al.* (1985a et 1985b)
	Multiple continuum (double porosity, dual permeability, and multiple interacting continuum)	Network permeability and porosity Matrix permeability and porosity Matrix block geometry Nonequilibrium matrix/fracture interaction	Reeves *et al.* (1991) Pruess et Narasimhan (1988)
	Stochastic continuum	Geostatistical parameters for for log permeability : mean, variance, spatial correlation scale	Neuman et Depner (1988)
Discrete Network Models	Network models with simple structures	Network geometry statistics Fracture conductance distribution	Herbert *et al.* (1991)
	Network models with significant matrix porosity	Network geometry statistics Fracture conductance distribution Matrix porosity and permeability	Sudicky et Mac Laren (1992)

TAB. 1.1: Classification de modèles pour les milieux poreux fissurés, d'après le National Research Council américain (1996) (1).

Type of model	Representation of heterogeneity	Key parameters that distinguish models	Recent examples
Discrete Network Models	Network models incorporating spatial relationships between fractures	Parameters controlling clustering of fractures, fracture growth, or fractal properties of networks	Dershowitz *et al.* (1991) Long et Billaux (1987)
	Equivalent discontinuum	Equivalent conductors on a lattice	Long *et al.* (1992)
Hybrid Models	Continuum approximations based on discrete network analysis	Network geometry statistics Fracture transmissivity distribution	Cacas *et al.* (1990a et 1990b) Oda *et al.* (1987)
	Statistical continuum transport	Network geometry statistics Fracture transmissivity distribution	Smith *et al.* (1990)
Fractal Models	Equivalent discontinuum	Network geometry statistics Fractal generator parameters	Long et al. (1992) Chang et Yortsos (1990)

TAB. 1.2: Classification de modèles pour les milieux poreux fissurés, d'après le National Research Council américain (1996) (2).

Milieux spatialement périodiques

Les moyennes volumiques ont permis à Quintard et Whitaker (1998) puis Landereau *et al.* (2001) d'établir un modèle à grande échelle de milieu poreux et massivement fissuré.

L'équivalence entre moyennes de volume à grande échelle et modèle CTRW est discutée par Nœtinger *et al.* (2001) à propos de ce type de milieux.

La méthode d'homogénéisation a également été largement utilisée dans ce domaine (Alboin 2000, Royer et Serres 2001). Royer *et al.* (2002) ont montré qu'un milieu périodique où l'EVR est composé d'une fracture ouverte entourée d'une matrice poreuse peut être décrit par un simple continuum. L'écoulement est décrit par la loi de Darcy et quatre modèles macroscopiques apparaissent pour le transport, définis par les ordres de grandeur des nombres de Péclet locaux dans la matrice et dans les fissures.

Modèle CTRW

La littérature concernant le traitement des milieux poreux fissurés à l'aide de la méthode CTRW est abondante (Berkowitz *et al.* 1994, Berkowitz et Scher 1995, Berkowitz et Scher 1998, Berkowitz *et al.* 2001). Les résultats sont satisfaisants, mais le problème du sens physique à donner à la fonction mémoire reste entier. Carrera *et al.* (1998) et Sanchez-Vila et Carrera (2004) proposent des synthèses sur le sujet.

C Études expérimentales

Les études expérimentales concernant les écoulements et transferts en milieu poreux sont très nombreuses. Elles peuvent être classée selon différents critères : par exemple la nature du milieu poreux (consolidé, non consolidé ou fissuré) ou l'échelle de l'expérience (en laboratoire ou sur le terrain).

Le milieu auquel nous nous intéressons dans cette étude est consolidé (voir chapitre 3) et puis poreux et fissuré (voir chapitre 4). Nous ne traiterons donc pas en détail le cas des milieux non consolidés. Des revues générales comme celles de Pfannkuch (1963) ou de Fried et Combarnous (1971) rassemblent un très grand nombre de mesures (voir figure 1.16). Elles concernent principalement des sables et des billes de verre. Dans le régime en loi de puissance (appelé III dans le paragraphe A.4.4 de ce chapitre), la dépendance du coefficient de dispersion longitudinal D_L avec le nombre de Péclet Pe s'exprime en moyenne par une loi de puissance dont l'exposant β de l'ordre 1.2.

C.1 Milieux poreux consolidés

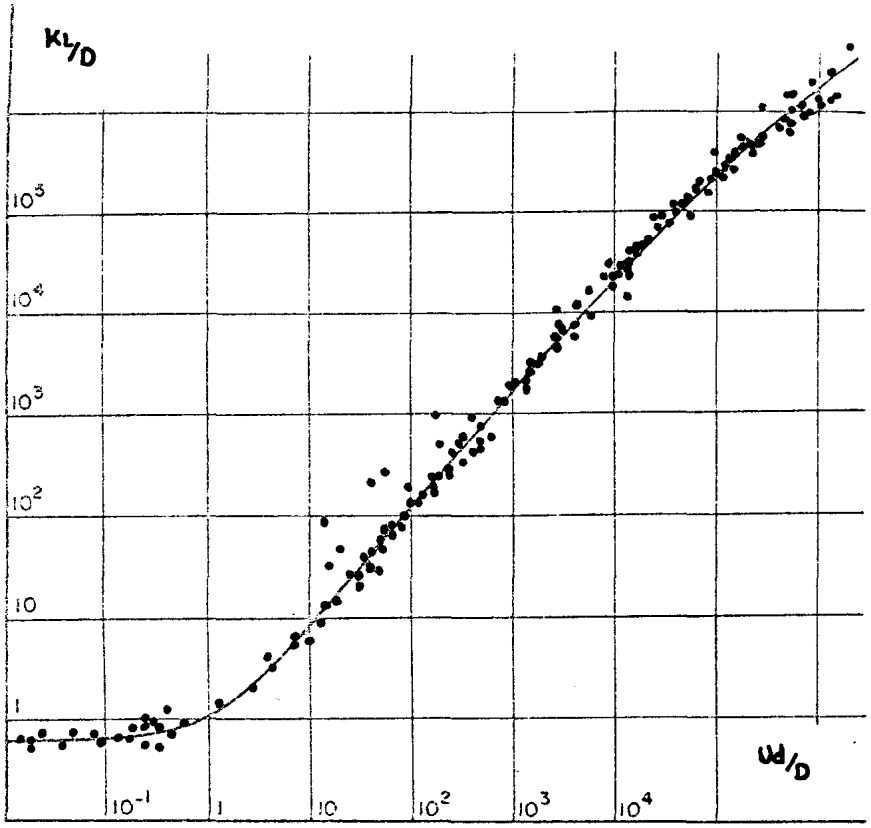
Les milieux consolidés peuvent être des milieux modèles, comme des billes de verres frittées ou des milieux naturels, comme des roches. La majorité des études porte sur les milieux naturels.

Dispersion de gaz (Legatski et Katz 1967) ou de liquides (Brigham *et al.* 1961) dans des roches

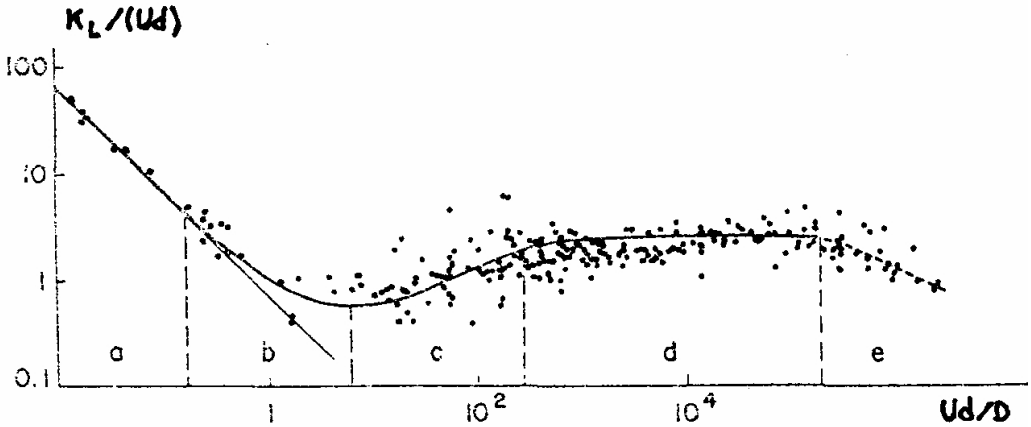
Des mesures sont effectuées sur des échantillons de roches (grès ou dolomie) de quelques centimètres de diamètre et une dizaine de centimètres de long. Les auteurs utilisent comme longueur caractéristique le produit $d.\sigma$, où d est le diamètre moyen des grains ou des particules formant le milieu et σ est un facteur de compaction ou d'inhomogénéité.

La dispersion suit alors la loi $D_L/D_0 \;=\; 1/(F\phi) + 0.5\,.\,(v.d.\sigma/D_0)^{\beta}$, où F est appelé facteur de résistivité et ϕ est la porosité du milieu.

Les longueurs caractéristiques obtenues varient entre 0.25 et 0.75 cm et les exposants β entre 1.0 et 1.4, avec un bon accord entre les mesures obtenues avec du gaz et celles obtenues avec des liquides.



(a)



(b)

FIG. 1.16: (a) Variation du coefficient de dispersion longitudinal adimensionné par le coefficient de diffusion moléculaire en fonction du nombre de Péclet pour des milieux non consolidés, d'après Fried et Combarnous (1971). (b) Les mêmes mesures mais où la dispersion a été adimensionnée par le produit de la vitesse moyenne de pores par la longueur caractéristique. Ce graphique met en évidence les régimes de dispersion identifiés par Pfannkuch (1963).

Les études de ce type portant principalement sur la dispersion dans les roches sont peu nombreuses, mais cette réflexion est souvent associées à d'autres aspects du problème. Gist *et al.* (1990), par exemple, s'intéressent à la dispersion dans un milieu poreux naturel pour la comparer à un modèle de percolation.

Dispersion dans des échantillons de billes de verre frittées (Charlaix 1987, Charlaix *et al.* 1987)

Les échantillons utilisés sont constitués d'une ou deux tailles de billes de verre. Le principe du frittage consiste à chauffer et comprimer un empilement compact de billes. Le fluage est alors accéléré, les contacts ponctuels entre les billes deviennent des surfaces et le milieu se consolide. Le degré de frittage est mesuré par la réduction de porosité qu'il engendre.

Des coefficients de dispersion sont évalués en ajustant des solutions de l'équation convection dispersion sur des courbes de percée de traceur.

Les résultats obtenus montrent que la variation du coefficient de dispersion longitudinal D_L avec la vitesse moyenne du fluide v est linéaire. D_L augmente avec la compaction, ce qui est attribué à une augmentation de l'hétérogénéité du champ de vitesse. Dans certains cas, une traînée de concentration apparaît. Ce caractère non-fickien est associé à un effet d'échelle fini.

Il est intéressant de noter que la dispersion et sa variation avec la compaction sont similaires dans le milieu constitué d'une taille de bille et dans celui comportant deux tailles de billes.

Ce travail a été suivi (en autres) par une étude sur des milieux à double porosité constitués de billes frittées (Magnico *et al.* 1993). Dans certains cas, les courbes de percée obtenues présentent des traînées, que les auteurs modélisent en supposant qu'il existe des zones où le fluide ne s'écoule pas.

Effet du désordre sur la dispersion (Bacri, Rakotomalala et Salin 1987)

Ce travail porte sur trois milieux poreux (un empilement de bille de verre non consolidé, une brique et un grès), où les distributions des tailles de pores sont assez différentes. Les caractéristiques de ces milieux sont reportés en figure 1.17 (a). La porosité de la brique est du même ordre que celle du milieu que nous étudions (voir ch. 2 § A.1.6). De plus, la structure microscopique de ce matériau, présentée comme une mousse où des pores en forme de bulles sont connectés par de petites gorges, est la même que celle que nous avons observée (voir ch. 2 § A.1.3 et § A.1.4).

Grâce à une technique acoustique, 10 mesures de concentrations en colorant sont effectuées tout au long de chacun des échantillons de 30 cm de longueur. La vitesse de l'écoulement varie sur cinq ordres de grandeur.

La longueur caractéristique l_c choisie pour calculer le nombre de Péclet et comparer les résultats est telle que $l_c^2 = a\alpha k/\phi$, où a=226 est une constante issue de la théorie de la percolation de Katz et Thompson (1986), α est la tortuosité du milieu, k sa perméabilité et ϕ sa porosité.

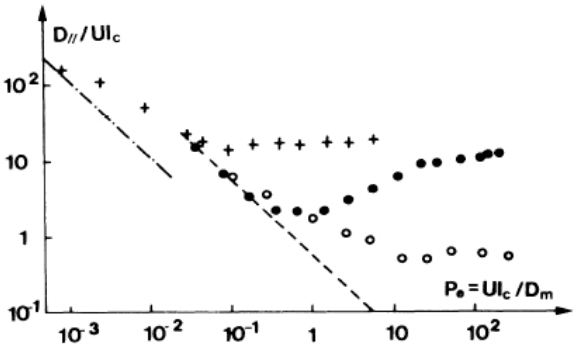
Quel que soit le débit d'injection, l'échantillon et la longueur d'observation, la dispersion hydrodynamique est toujours gaussienne. La figure 1.17 (b) représente la variation de $D_L/(v.l_c)$ en fonction du nombre de Péclet :

• Aux faibles débits, D_L devient constant. Les valeurs de tortuosité, déduites des droites de pente -1, sont identiques sur les billes de verre et la brique.

• Aux forts débits, D_L devient proportionnelle à la vitesse moyenne de l'écoulement (régime IV du paragraphe A.4.4 de ce chapitre). Pour les billes de verre, la dispersivité vaut $0.5\,l_c$, ce qui correspond aux valeurs reportées par Pfannkuch (1963) pour des milieux non consolidés. Pour les

Porous medium	ϕ (%)	k (darcy)	α Cond.	α Diff.	l_c (μm)	l_D/l_c
200-μm glass beads	40	40	1.4	1.7	200	0.5
Fireproof brick	65.5	75	1.3	1.7	200	11
Mill sandstone	21	0.11	7	9	30	17

(a) Caractéristiques des milieux étudiés : porosité ϕ, perméabilité k, tortuosité α déduite de mesures de conductivité ou de dispersion, longueur caractéristique l_c, dispersivité l_D.



(b) Les cercles creux correspondent aux billes de verre, les cercles pleins à la brique et les croix au grès. Les lignes pointillées de pente -1 indiquent le régime de diffusion.

FIG. 1.17: Caractéristiques des milieux poreux étudiés par Bacri *et al.* (1987) (a) et variation du coefficient de dispersion longitudinal ajusté réduit par le produit de la vitesse moyenne et la longueur caractéristique du milieu en fonction du nombre de Péclet (b).

deux autres milieux, des valeurs beaucoup plus élevées ont été obtenues. Cet ordre de grandeur de dispersivité avait déjà été rapporté par Charlaix (1987), mais dans des cas de dispersion non gaussienne.

• Dans le région intermédiaire, la courbe est monotone pour l'empilement de billes et pour le grès, alors qu'elle présente une « bosse » pour la brique. Ceci peut être traduit par une relation puissance entre D_L et Pe, dont l'exposant β est estimé à 1.50 $\pm$0.05. Les auteurs attribuent ce comportement particulier de la brique à sa distribution de taille de pores qui s'étend sur un ordre de grandeur. De plus, ces résultats corroborent les simulations de Charlaix (1987).

C.2 Milieux poreux fissurés

Les études expérimentales concernant les écoulements et les transferts dans des roches fissurées sont très nombreuses, en particulier dans le cadre d'études concernant des sites de stockage. Par exemple, les suédois s'intéressent à la mine de Stripa (Abelin et Birgersson 1991), les suisses au site de Grimsel (Hadermann et Heer 1996) et les américains étudient le site de Yucca Mountain dans le Nevada (Viswanathan *et al.* 1998, Finsterle *et al.* 2002). En France, on peut citer entre autres, les travaux sur le site de Tournmire dans l'Aveyron (Patriarche 2001) ou sur celui de Ploemeur en Bretagne (Le Druillennec 2007).

Dans toutes ces études, le milieu considéré est une roche. La matrice est donc peu poreuse et peu perméable, et la géométrie du réseau de fissures est complexe et difficile à caractériser.

Berkowitz (2002) recense quelques études à l'échelle du laboratoire, de nouveau sur des roches fissurées. Elles montrent un comportement fortement dépendant de l'échelle d'observation.

En conclusion, il met en avant des listes de questions encore sans réponse, qui définissent les principaux axes de recherche actuels dans ce domaine, parmi lesquelles :

- Dans les formations poreuses et fissurées, comment modéliser le transfert de soluté et optimiser l'intégration des données de terrain géométriques et hydrauliques, en tenant compte des effets de la porosité et de la perméabilité de la matrice ?
- Comment interpréter et extrapoler les expériences de traçage pour évaluer le transport dans des conditions réelles ?

D Synthèse

Malgré un effort de recherche important durant les quinze dernières années, il n'existe actuellement pas de méthode validée qui permette une modélisation fiable des transferts dans les milieux géologiques hétérogènes fracturés, en dépit des besoins dans des domaines aussi divers que la gestion et la protection des ressources en eau, l'exploitation des ressources pétrolières ou l'industrie nucléaire.

Lors des réunions de prospectives Surfaces et Interfaces Continentales (SIC/INSU) à Strabourg (2007), F. Delay et P. Davy ont mis en avant les enjeux actuels de l'hydrogéologie physique et la nécessité de développer des recherches nouvelles pour améliorer la compréhension des transferts dans les milieux hétérogènes et notamment les milieux fissurés. Pour avancer dans cette direction, on peut développer plusieurs stratégies :

• La première consiste à mettre en place des observatoires interdisciplinaires de terrain, chargés d'accumuler des données physiques, géochimiques ou biologiques. En effet, les milieux naturels souterrains sont difficiles à caractériser et ils sont soumis à des conditions aux limites impossibles à contrôler (météorologie ou impact de l'activité anthropique par exemple).

• Une autre approche consiste à essayer de découpler les mécanismes en contrôlant le milieu, ainsi que les conditions aux limites et initiales. C'est dans ce cadre que ce situe notre étude.

A notre connaissance, il n'existe pas à ce jour de données expérimentales sur un milieu fortement poreux, fissuré et bien caractérisé.

Nous avons donc travaillé sur une matrice inerte que nous avons analysée tant au niveau microscopique (minéralogie et structure du réseau poral), qu'au niveau hydrodynamique. En utilisant ce matériau, nous avons mis en place un milieu poreux et fissuré où la géométrie des fissures est parfaitement connue et qui permet un contrôle complet de l'écoulement et de l'injection de solutés.

2

Outils d'étude du milieu poreux et du milieu poreux fissuré

A MATÉRIEL... . . . . . **49**

A.1 Le milieu poreux 49

A.1.1 Analyses minéralogiques 51

Microanalyses par spectrométrie des rayons X au MEB 51

Diffraction des rayons X sur poudre 53

A.1.2 Qu'est-ce que la mullite ? 53

Point du vue du géologue 53

Point du vue du céramiste 54

Conclusions sur la mullite 55

A.1.3 Structure du matériau : étude de lames minces 55

Observation des lames minces 55

Traitement des images 58

Analyse des résultats 59

A.1.4 Structure du matériau : observations au MEB 62

A.1.5 Masses volumiques 69

Masse volumique du milieu sec 69

Masse volumique du solide 71

A.1.6 Porosité 72

Utilisation des masses volumiques 73

Porosimétrie mercure 73

Retour sur les lames minces 76

A.1.7 Synthèse : Caractérisation du milieu poreux 78

A.2 Les colonnes de milieu poreux 79

A.2.1 Structure des colonnes 79

A.2.2 Conductivité hydraulique à saturation du milieu poreux 80

A.3 Les « cubes » de milieu poreux fissuré 82

A.3.1 Petit et grand « cubes » 82

A.3.2 Structure des « cubes » 83

A.3.3 Géométrie du milieu poreux fissuré 85

A.3.4 Estimation du volume des fissures 85

A.3.5 Estimation de l'ouverture des fissures 87

A.3.6 Conductivité hydraulique du milieu poreux fissuré 88

A.4 Les systèmes d'injection 89

A.4.1 Système d'injection sur les colonnes et le petit « cube » 89
A.4.2 Système d'injection sur le grand « cube » 90
A.5 La saturation 92
A.5.1 Saturation des colonnes 92
A.5.2 Saturation des « cubes » 92
A.6 Synthèse 93

B ... ET MÉTHODE 94
B.1 Le principe des expériences 94
B.2 La méthode d'analyse des données 94
B.2.1 Courbe de percée adimensionnée 94
B.2.2 Méthode des moments temporels 95
Moment d'ordre 0 96
Moment d'ordre 1 96
Moment d'ordre 2 97
B.3 Le choix du traceur 97
B.4 Les mesures de concentration 98
B.4.1 Conductimétrie : un peu de théorie 98
B.4.2 Conductimétrie : le matériel utilisé 99
B.4.3 Validation de la méthode conductimétrique par électrophorèse capillaire 100
B.4.4 Validation de la méthode conductimétrique par chromatographie ionique 101
B.4.5 Conclusion 102
B.5 Les ions Br^- peuvent-ils être considérés comme un traceur de l'eau dans le milieu étudié ? 102
B.6 Influence des paramètres d'injection 104
B.6.1 Influence de la concentration du traceur 104
B.6.2 Influence du volume de traceur injecté 105
B.7 Validations expérimentales des hypothèses de travail 106
B.7.1 Conditions aux limites latérales 106
B.7.2 Conditions aux limites en entrée et en sortie 107
B.7.3 Influence de l'injection 108
B.7.4 Régime d'écoulement permanent 109

B.8 Synthèse : Protocole expérimental 110

L'objectif de cette étude est de comprendre quels sont les mécanismes qui régissent les transferts à travers un milieu poreux fissuré. Nous avons créé en laboratoire un milieu poreux fissuré périodique en empilant des cubes poreux de 5 cm de côté. Afin de mettre en évidence l'influence de la présence des fissures, nous avons également cherché à caractériser les transferts dans le milieu poreux qui constitue chacun de ces cubes.

Dans ce chapitre « Matériel et Méthode », nous décrirons dans un premier temps le matériau sur lequel nous avons travaillé ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés pour étudier le milieu poreux et le milieu poreux fissuré. Dans un second temps, nous définirons le protocole expérimental que nous avons appliqué, en justifiant les méthodes utilisées.

A MATÉRIEL...

A.1 Le milieu poreux

Pour cette étude, nous avons cherché un matériau avec une très grande porosité et assez solide pour pouvoir être découpé en cubes de 5 cm de côté. Le milieu poreux que nous avons retenu est commercialisé sous le nom de CPIR09 par la société Céramiques Techniques et Industrielles (CTISA) basée à Salindres dans le Gard (voir figure 2.1). Il s'agit d'un matériau argileux, réfractaire, très poreux et à forte résistance mécanique. Il est habituellement utilisé dans des couches isolantes très solides, par exemple dans des sous sols de verreries.

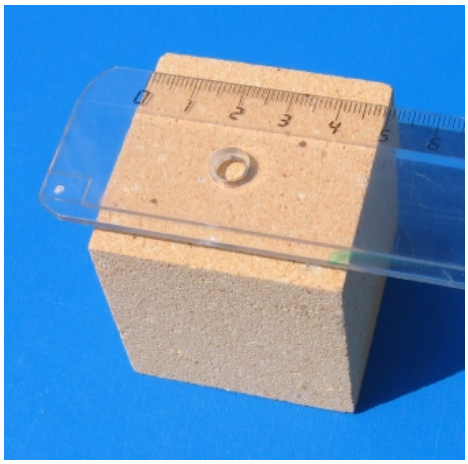


Fig. 2.1: Photo d'un cube élémentaire du milieu poreux retenu pour cette étude.

La matière première utilisée pour fabriquer ce milieu poreux est une argile qui provient du bassin des Charentes. Elle contient environ 40% d'alumine. La forte porosité est obtenue par l'ajout de cendres volantes à des doses très précises pendant la fabrication du matériau. Il s'agit de déchets de centrales thermiques polonaises, dont on ne connaît pas la composition. La forte résistance mécanique est due au chamottage de l'argile. Cette technique ancestrale permet de construire une sorte de charpente dans le matériau en ajoutant en cours de fabrication le même matériau précuit (Jouenne 1990).

On observe sur la figure 2.1 et à la loupe que le milieu poreux présente des taches brunes et d'autres blanches. Ces dernières pourraient être des grains de quartz issus de la matière première extraite du bassin des Charentes.

Les caractéristiques mécaniques de ce matériau ont été étudiée dans la thèse de Hosseini (2005) effectuée au Laboratoire Sols, Solides, Structures (3S) de Grenoble.

Le matériau sur lequel nous avons travaillé a été acheté en deux fois :

• Le premier lot est essentiellement constitué de cubes de 5 cm de côté. Des demis et des quarts de cubes ont également été fournis pour permettre la construction du grand « cube » (voir ch. 2 § A.3). Ce lot contenait également deux parallélépipèdes de 20 cm de longueur et 5×5 cm^2 de section.

• Le deuxième lot contient un nombre total de pièces beaucoup plus réduit. Il est toujours composé de cubes, demis cubes et quarts de cubes de même géométrie, mais il comporte également des parallélépipèdes de 10, 20 et 40 cm de longueur.

Les analyses (minéralogiques et structurales) réalisées afin de caractériser le matériau ont été effectuées sur des échantillons provenant toujours des trois mêmes cubes élémentaires, qui seront notés A, B et C dans la suite. Les cubes A et B sont issus du premier lot, alors que le cube C provient du second.

A.1.1 Analyses minéralogiques

Microanalyses par spectrométrie des rayons X au MEB

Le Microscope Électronique à Balayage (MEB) du Laboratoire de Cristallographie de Grenoble décrit au paragraphe A.1.4 de ce chapitre permet de faire des microanalyses par Spectrométrie des rayons X à Dispersion en Énergie (EDS ou EDX) (Ebehart 1976, Pansu et Gautheyrou 2003). Cette technique utilise les rayons X générés par l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la matière. Ces rayons X sont caractéristiques de chaque élément présent et indépendant de leur état chimique en première approximation. On obtient donc un spectre qui renseigne sur la composition élémentaire du matériau.

La gamme d'énergie utilisée permet de sonder une couche d'environ 1 μm de profondeur. Pour obtenir des résultats quantitatifs, l'échantillon doit être poli, ce qui n'est pas le cas ici. On se limitera donc à une interprétation qualitative des spectres obtenus.

Sur la figure 2.2, l'intensité des rayons X générés est représentée en fonction de l'énergie du faisceau incident pour un échantillon provenant du cube A. Le spectre obtenu sur un échantillon du cube C est rigoureusement identique. Cet échantillon est principalement composé d'un silicate d'aluminium, qui présente des traces de calcium, fer, sodium, magnésium, potassium et titane.

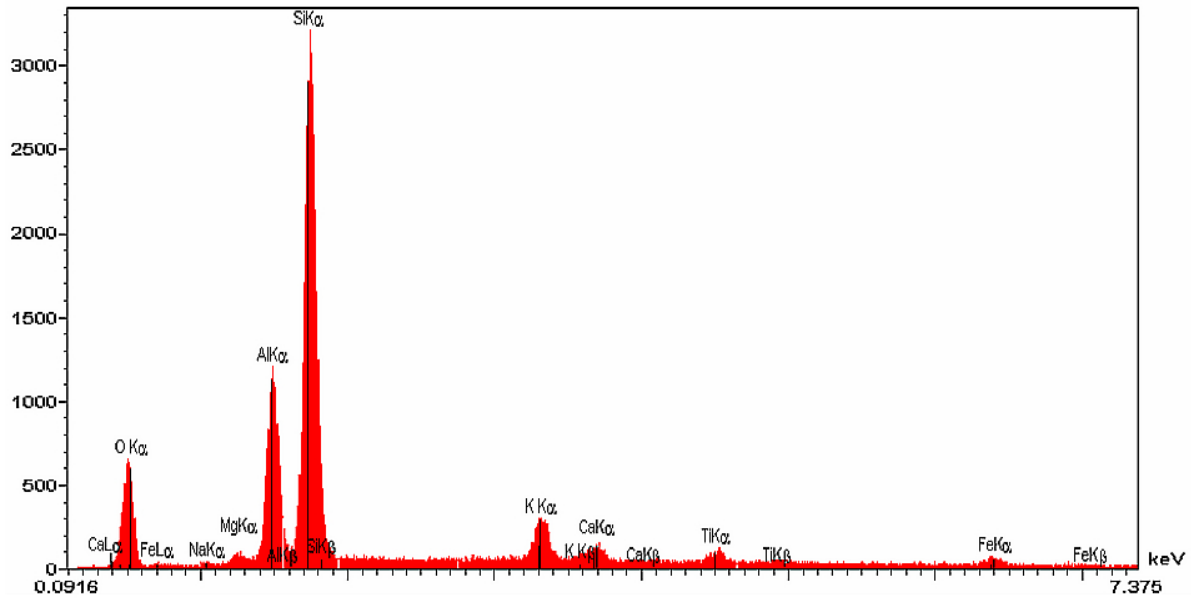


FIG. 2.2: Spectre obtenu en microanalyses des rayons X au MEB sur un échantillon provenant du cube A. Le spectre obtenu sur le cube C est rigoureusement identique.

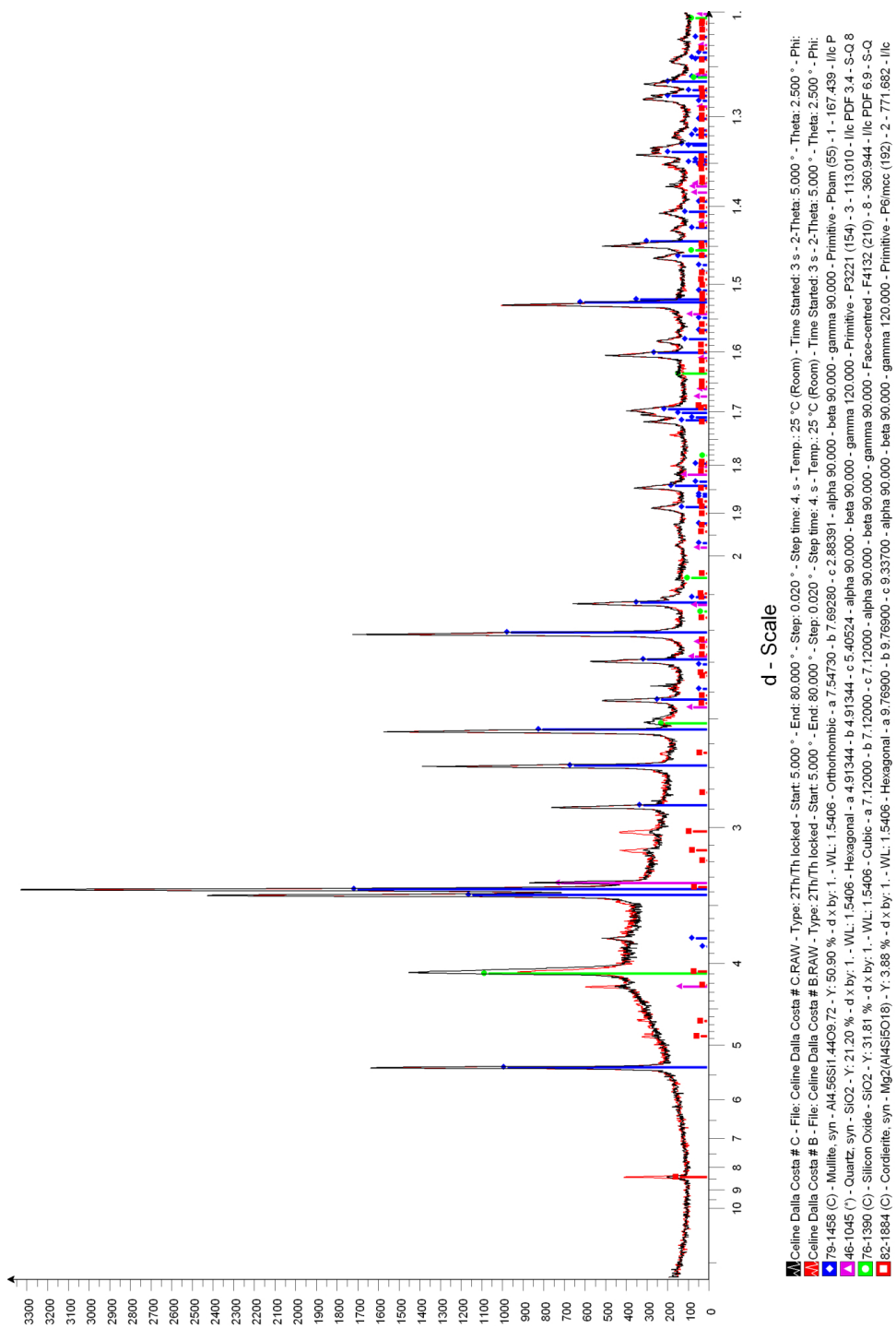


FIG. 2.3: Spectres obtenus en diffraction des rayons X sur des poudres d'échantillons issus des cubes B et C. Le matériau étudié est principalement constitué de mullite. Les pourcentages indiqués pour chaque phase sont donnés à titre indicatif. Les longueurs a, b et c ainsi que les angles α, β et γ sont des paramètres de mailles cristallographiques.

Diffraction des rayons X sur poudre

Pour caractériser précisément la nature minéralogique de ce matériau, nous avons effectué des analyses par diffraction des rayons X sur poudre au LGIT à Grenoble. Cette méthode classique est un moyen puissant pour identifier les argiles (Klug et Alexander 1974, Ebehart 1976, Rousseau 2000, Pansu et Gautheyrou 2003).

Une poudre fine du matériau est placée sous un faisceau de rayons X monochromatique qui est diffracté par les cristaux présents. L'intensité relative des maxima de diffraction est proportionnelle au nombre de cristaux de chaque type. L'identification des minéraux se fait par comparaison à des tables de références. De nouveau, nous nous limiterons à une analyse qualitative.

Deux échantillons, l'un issu du cube B, l'autre issu du cube C, ont été analysés avec cette méthode. Les spectres obtenus sont présentés sur la figure 2.3, où la position des pics, image de l'angle de diffraction, est représentée en abscisses et l'intensité diffractée en ordonnées. Les positions des pics sont similaires pour les deux échantillons. La phase principale identifiée est de la **mullite**. On reconnaît également la présence de quartz, d'un oxyde de silicium (proche de la cristobalite high car également cubique face centré) et de cordierite.

A.1.2 Qu'est-ce que la mullite ?

La diffraction des rayons X sur poudre a montré que le matériau étudié est très proche d'une mullite de formule chimique $Al_{4.56}\,Si_{1.44}\,O_{9.72}$ (voir figure 2.3). Cette formule peut-être également écrite sous la forme $2.28\,Al_2O_3{\cdot}1.44\,SiO_2$, ou $3.16\,Al_2O_3{\cdot}2\,SiO_2$.

Point du vue du géologue

D'après Deer *et al.* (1992), la mullite est un composé de formule chimique $3\,Al_2O_3{\cdot}2\,SiO_2$. Son dépôt naturel le plus important se trouve dans l'île de Mull en Écosse, mais il s'agit également d'un matériau synthétique réfractaire très répandu. La mullite cristallise dans une structure orthorhombique proche de celle de la sillimanite. Sa masse volumique varie entre 3.11 et 3.26 g/cm^3. Elle peut être incolore, blanche ou rosée. Les auteurs mentionnent que des déviations à la composition chimique indiquée ont été observées. La quantité d'alumine Al_2O_3 peut être plus importante et des atomes de fer ou de titane peuvent aisément se substituer à ceux d'aluminium.

La littérature concernant la cristallographie de la mullite est abondante. Pour plus de détails, on pourra se reporter à Cameron (1977) ou à Angel et Prewitt (1986).

Point du vue du céramiste

Pour les céramistes, la mullite est un composé de formule chimique variable, généralement $3\,Al_2O_3{\cdot}2\,SiO_2$, mais pouvant aller jusqu'à $2\,Al_2O_3{\cdot}SiO_2$ (Jouenne 1990). Les résultats de l'analyse chimique type d'une mullite sont représentés dans la tableau 2.1. Les éléments présents concordent avec ceux détectés par spectrométrie des rayons X au MEB (voir ch. 2 § A.1.1).

	Al_2O_3	SiO_2	MgO	FeO-Fe_2O_3	Na_2O-K_2O	TiO_2	CaO
% massique	70-76	16-19	0.4-0.5	1.0-2.0	0.5-1.0	4-5	0.3-0.4

Tab. 2.1: Analyse chimique type d'une mullite corindon, d'après Brown, cité par Aliprandi (1979).

D'après Aliprandi (1979), tous les produits céramiques issus d'un mélange silice-alumine présentent une structure contenant de la mullite après cuisson à haute température. De plus, la mullite est le seul composé de ce système qui est stable dans des conditions de pression normale et jusqu'à des températures élevées. Il s'agit donc d'un produit artificiel très commun et d'une roche naturelle rare, puisque ces dernières se forment habituellement sous des pressions élevées.

La mullite forme habituellement des cristaux allongés de structure aciculaire dans le système orthorhombique. Sa masse volumique est de l'ordre de 3 g/cm^3. Aliprandi (1979) note cependant que dans certaines conditions de fabrication, la mullite présente des agrégats de formes irrégulières.

Les paramètres qui jouent un rôle fondamental sur la formation de la mullite sont nombreux. Sa composition chimique, sa structure minéralogique et ses caractéristiques physiques dépendent principalement de la nature des matières premières, de la grosseur des grains, du mélange des réactifs, du temps et de la température de cuisson. Pour une composition donnée, le rapport entre la quantité de mullite cristallisée sous forme d'aiguilles et celle de mullite de forme irrégulière dépend essentiellement de la température de cuisson.

Aliprandi (1979) décrit également le comportement à la cuisson des argiles. A 1200°C, on obtient principalement de la mullite et de la cristobalite. Le quartz présent dans le matériau initial se transforme en général également en cristobalite avec l'élévation de température, mais sa formation est cependant considérablement influencée par la présence d'impuretés.

Conclusions sur la mullite

La mullite est donc une famille de matériaux dont la composition chimique varie entre $3\,Al_2O_3{\cdot}2\,SiO_2$ et $2\,Al_2O_3{\cdot}SiO_2$. Elle forme en général des cristaux allongés, mais peut également présenter des agrégats irréguliers.

Les éléments détectés en spectrométrie des rayons X au MEB (voir ch. 2 § A.1.1) correspondent à ceux qui existent dans une mullite classique. La présence de quartz et d'une forme proche de la cristobalite aux côtés de la mullite (voir figure 2.3) est également tout à fait normale pour une argile cuite.

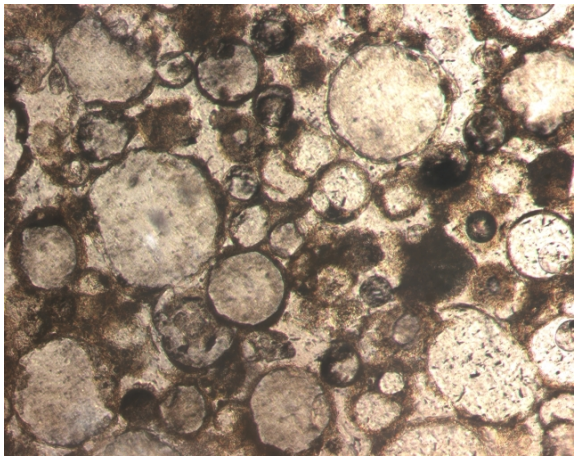
A.1.3 Structure du matériau : étude de lames minces

Des lames minces de 30 μm d'épaisseur ont été réalisées au Laboratoire de Géodynamique des Chaînes Alpines (LGCA) de Grenoble. La préparation des échantillons et les observations ont été faites en collaboration avec Anne Marie Boullier et Jean François Gamond du Laboratoire de Géophysique Interne et de Tectonophysique (LGIT) de Grenoble. Au total, 10 lames minces ont été coupées dans les cubes A, B et C dans différentes directions et plus ou moins au cœur des cubes. Les échantillons ont été imprégnés avec de l'araldite 2020 Bostik à température et pression ambiante. Sur la figure 2.4, on présente quelques exemples de photos de ces lames minces observées au microscope optique. Chaque image représente une surface de $870{\times}690$ μm^2.

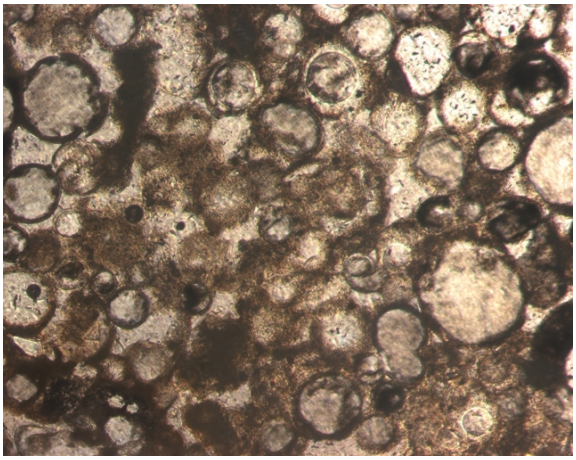
Observation des lames minces

L'observation des lames minces ne permet pas de mettre en évidence de différence de structure ni au sein d'un même cube, ni entre les cubes. Le matériau étudié est très homogène. Il est globalement composé de zones amorphes et de globules creux de diamètres compris entre 20 et 200 μm. Cette géométrie explique la très forte porosité du matériau (voir ch. 2 § A.1.6).

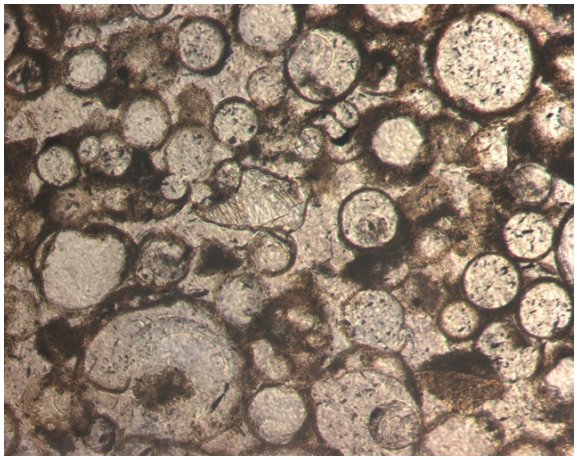
Les globules semblent être plus lisses à l'intérieur qu'à l'extérieur. Le matériau présente parfois un enchevêtrement d'aiguilles de 1 à 2 μm de largeur. Sur certaines lames, les zones amorphes présentent des schistosités. L'observation des lames minces au microscope polarisant révèle que les amas marrons ainsi que les globules sont composés d'argile et que les taches blanches visibles à l'œil sont des cristaux de quartz (voir par exemple sur les images (c), (d) et (e) de la figure 2.4).



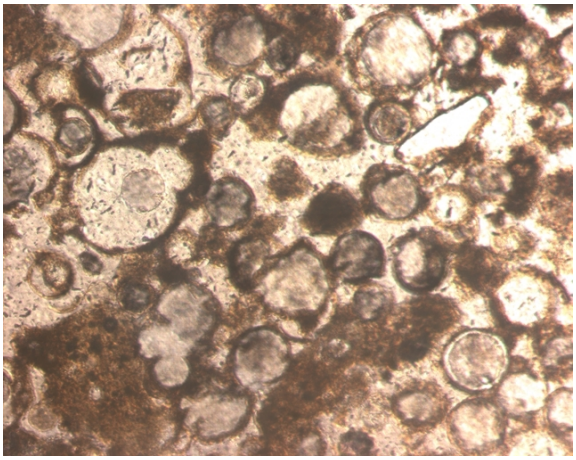
(a) Lame A8 Photo 1



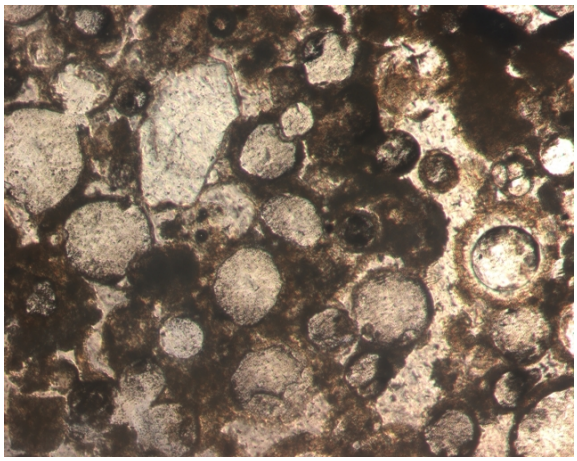
(b) Lame A8 Photo 2



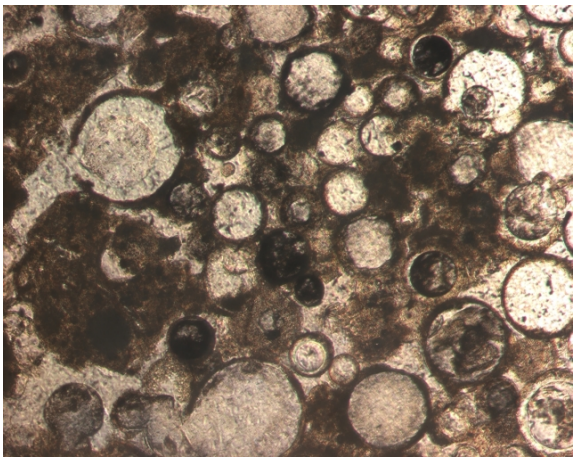
(c) Lame A2 Photo 2



(d) Lame C10 Photo 3

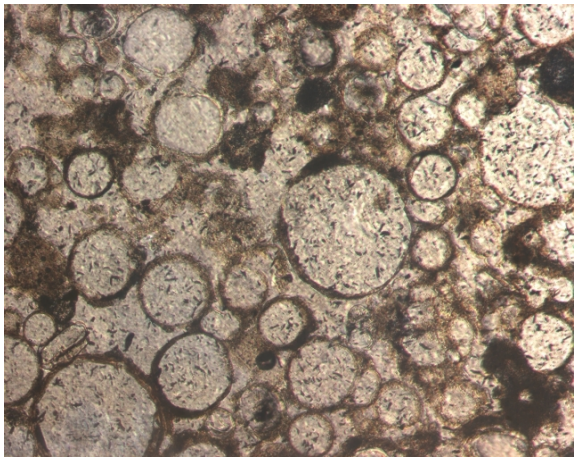


(e) Lame B4 Photo 1

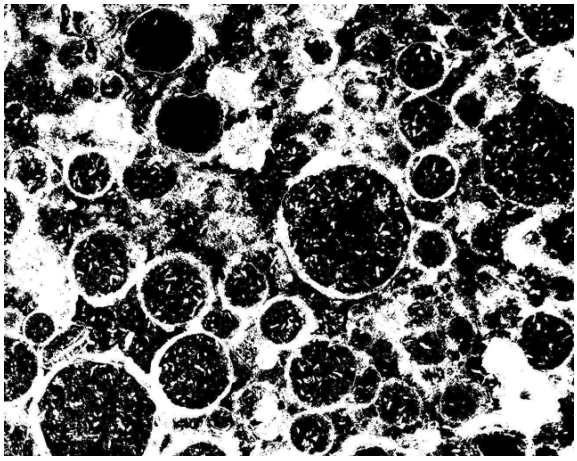


(f) Lame B4 Photo 3

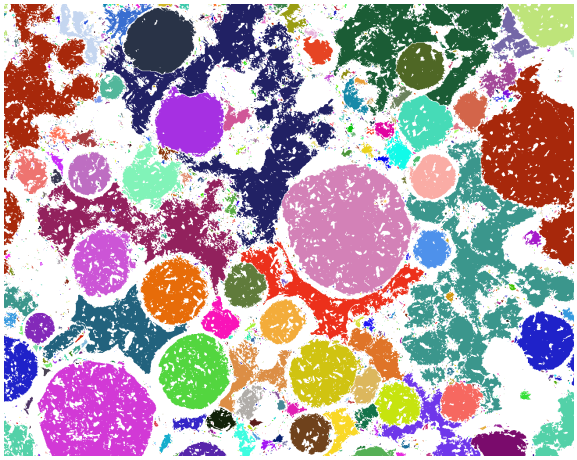
FIG. 2.4: Exemples de lames minces observées au microscope optique. Le matériau étudié est principalement composé de globules creux et de zones amorphes d'argile. Des grains de quartz sont visibles sur les images (c), (d) et (e).



(a) Lame A2 Photo 1



(b) Résultat de la segmentation de l'image précédente. Les pores sont représentés en noir et la matière en blanc.



(c) Résultat de l'identification des pores. Chaque pore est représenté avec une couleur différente.

FIG. 2.5: Processus de traitement des images de lames minces. 643 pores (de 9 pixels ou plus) ont été identifiés dans cette image, ce qui représente une porosité de 59.6%. En négligeant les pores de taille inférieure à 100 pixels (respectivement 1000), on omet 1.5% de la porosité (resp. 3.3%). Les pores circulaires représentent 50.1% de la porosité totale.

Traitement des images

De nombreuses études utilisent des techniques de traitement d'images pour décrire à partir de lames minces un sol et sa porosité, comme par exemple Vermeul *et al.* (1993), Moran *et al.* (1989), McBratney et Moran (1990) ou Perret *et al.* (1999). Pour effectuer le traitement et l'analyse des images de nos lames minces, nous avons utilisé un logiciel conçu par l'équipe de Patrick Delmas de l'Université d'Auckland en Nouvelle Zélande, en collaboration avec le Laboratorio de Fertilidad de Suelo de Montecillo au Mexique (Li *et al.* 2005, Prado 2006). SAS (Soil Analysis System) permet d'obtenir des informations sur la géométrie des pores du matériau étudié grâce à un processus de traitement des images qui se décompose en plusieurs étapes : la segmentation de l'image, l'étiquetage de chaque pore, puis le calcul de paramètres caractérisant leur géométrie.

Le premier objectif est de dissocier dans l'image les pores du matériau solide. Ce processus est appelé segmentation ou seuillage. Il permet d'obtenir une image binaire où les pores sont représentés en noir et la matière en blanc. Tout d'abord, il faut s'assurer que le contraste de l'image initiale est suffisant. SAS fournit alors les histogrammes des canaux RGB de l'image, qui aident l'utilisateur à choisir un seuil. Il est également possible de travailler sur une image en niveaux de gris. Des opérateurs mathématiques de morphologie (érosion et dilatation, ouverture et fermeture) sont ensuite appliqués afin d'éliminer les pixels mal classés. La figure 2.5 présente un exemple d'image segmentée obtenue après traitement (b) d'après une lame mince (a).

Un algorithme d'étiquetage séquentiel est ensuite utilisé pour identifier les pores. L'utilisateur peut choisir un seuil en dessous duquel les pores ne seront pas comptabilisés. Nous avons choisi de le placer à 9 pixels. En figure 2.5 (c), chaque pore indépendant est représenté avec une couleur différente. A ce stade, il est nécessaire que l'opérateur vérifie le résultat obtenu. En effet, un mauvais choix du seuil lors de la segmentation peut par exemple aboutir à une image contenant un seul pore géant. Il arrive également qu'un pore qui semble isolé sur la lame mince se retrouve connecté à un autre parce que seulement deux pixels noirs se touchent par un coin. On pourra corriger ce problème en jouant avec les opérateurs mathématiques de morphologie ou en modifiant à la main la couleur d'un pixel. L'intervention de l'opérateur est de toutes façons nécessaire pour qu'un éventuel grain de quartz (clair sur l'image) ne soit pas comptabilisé comme un pore.

Les paramètres que nous allons utiliser pour décrire la géométrie des pores sont classiques pour les micromorphologistes des sols (Bullock *et al.* 1985). Leur utilisation s'est rapidement étendue à l'hydrologie (Protz *et al.* 1987). Forrer *et al.* (2000) ou Sugita et Gillham (1995) par exemple, ont utilisé des techniques d'analyse d'images de sols pour interpréter des résultats d'expériences de transferts de solutés et la forme des courbes de percée obtenues.

Après l'étiquetage de chaque pore, SAS fournit un tableau Excel contenant (en pixels) :

- les coordonnées du centroïde du pore dans l'image.
- l'aire A du pore. Connaissant l'aire totale de l'image en pixels (1300×1030) et son aire réelle (870×690 μm^2), on en déduit que l'aire représentée par un pixel est de 0.45 μm^2.
- le périmètre P du pore. Deux distances sont possibles d'un pixel frontière au suivant : 1 horizontalement ou verticalement, et $\sqrt{2}$ en diagonale.
- le facteur de forme du pore SF (pour *Shape Factor* en anglais), défini par $SF = \dfrac{4\pi A}{P^2}$. Le facteur de forme est égal à 1 pour un cercle et tend vers 0 pour une ligne droite.
- l'aire de l'enveloppe convexe du pore. L'enveloppe convexe est le plus petit polyèdre convexe qui contient le pore. On peut la comparer dans le plan à un élastique tendu qui engloberait tous les pixels du pore.
- le périmètre de l'enveloppe convexe du pore.
- le facteur de forme de l'enveloppe convexe du pore SF_c.
- le rapport entre l'aire du pore et l'aire de son enveloppe convexe, appelé *solidity* en anglais.
- et d'autres paramètres que nous n'avons pas utilisés dans notre étude.

Analyse des résultats

Une étude détaillée de la porosité a été menée sur 10 images, toutes prises sur des lames minces différentes. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 2.2. Rappelons que ces images représentent une surface de moins d'un mm^2, prise sur des lames minces de quelques cm^2. L'étude d'une image par lame ne semble donc pas suffisante. Cependant, nous avons choisi pour chaque cube des photos assez différentes, de telle sorte que l'ensemble soit le plus représentatif possible des hétérogénéités observées sur les lames minces. Ceci explique les valeurs élevées des écarts types reportés dans le tableau 2.2.

Les pores détectés par SAS ont une aire supérieure ou égale à 9 pixels. Mais nous avons remarqué que les petits pores sont considérablement influencés par le traitement de l'image. Le choix

du seuil pour la segmentation de l'image est prépondérant, mais inverser l'ordre de l'érosion et de la dilatation, ou effectuer une ouverture et une fermeture supplémentaire par exemple, suffit également à modifier les résultats obtenus. Nous avons voulu quantifier leur poids dans les résultats obtenus. Sur les 10 images étudiées en détails, les pores de moins de 100 pixels (respectivement 1000 pixels) représentent en moyenne 0.9% (resp. 3.1%) de la porosité identifiée par SAS, avec un écart type de 0.4% (resp. 1.4%). Ces ordres de grandeurs étant inférieurs à l'écart type obtenu sur la porosité totale (voir tableau 2.2), nous avons choisi de conserver tous les pores détectés par SAS pour le calcul de cette grandeur. Mais ceux dont l'aire est inférieure à 1000 pixels ont été écartés pour l'identification des pores circulaires pour deux raisons : d'une part, il est difficile de savoir s'ils représentent une réelle microporosité, et d'autre part, pour alléger le traitement des données. En effet, sur l'image présentée en figure 2.5 par exemple, SAS identifie 643 pores d'au moins 9 pixels. Mais ce nombre tombe à 113, puis 60 si on écarte les pores de moins de 100 pixels, puis ceux de moins de 1000 pixels.

Cube		A	B	C	Tous
Nombre d'images étudiées		4	3	3	10
Porosité totale	Moyenne	61.4%	59.3%	57.1%	59.5%
	Écart type	6.1%	4.5%	11.1%	6.9%
Partie de la porosité dues à des pores circulaires	Moyenne	47.5%	37.0%	43.3%	43.1%
	Écart type	7.1%	6.6%	10.0%	8.4%

TAB. 2.2: Évaluation de la porosité du matériau par le traitement d'images de lames minces. Grâce aux paramètres décrivant la géométrie des pores fournis par SAS, on peut estimer la partie de la porosité dues à des pores circulaires.

La porosité surfacique du matériau est estimée en faisant le rapport du nombre de pixels noirs que contient l'image (que l'on obtient en sommant les aires de tous les pores) sur son nombre total de pixels. Cette porosité surfacique pourra être considérée comme égale à la porosité volumique si le matériau est homogène et isotrope, ce qui est notre cas, puisque nous n'avons observé aucune différence significative que ce soit entre des lames minces prélevées dans des directions orthogonales dans un même cube ou dans des cubes différents. D'après le tableau 2.2, la porosité moyenne du matériau est de 59.5%, mais avec un écart type élevé de 6.9%. Ce résulat sera comparé dans le paragraphe A.1.6 de ce chapitre aux valeurs de la porosité du matériau obtenues par d'autres méthodes.

Nous avons également cherché à savoir quelle partie de la porosité se trouve dans des pores de forme circulaire.

Dans un premier temps, nous avons cherché à utiliser une méthode très classique en traitement d'images et en reconnaissance de formes plus particulièrement : la transformée de Hough (Duda et Hart 1972, Gonzalez et Woods 1993). Le principe de cet algorithme peut se décomposer en plusieurs étapes. Après avoir détecté les contours de l'image, les droites perpendiculaires à ces contours sont tracées. Les points de l'image qui se trouvent à l'intersection d'un grand nombre de droites seront considérés comme des centres de cercles, dont on détermine ensuite le rayon. Nous avons implémenté la transformée de Hough sous Mathlab, mais cette méthode n'a pas donné de résultat satisfaisant. En effet, cet algorithme détecte tout objet de forme circulaire, qu'il soit blanc ou noir dans l'image binaire. Bien souvent, il reconnaît donc l'intérieur des pores mais aussi l'extérieur de leur coquille. De plus, certaines portions de contour qui ont une forme localement proche d'un arc de cercle sont également détectées. Cet algorithme aurait certainement pu être optimisé, mais nous nous sommes orientés dans une autre direction.

Deux des paramètres calculés par SAS nous donnent des indications sur la circularité des pores : le facteur de forme et le rapport entre l'aire du pore et l'aire de son enveloppe convexe. Le facteur de forme de l'enveloppe convexe du pore SF_c a été préféré à celui du pore lui-même SF, car ce dernier est trop fortement influencé par les détails de la frontière du pore. Nous avons considéré un pore comme circulaire si $SF_c > 0.5$ et si le paramètre *solidity* est lui aussi supérieur à 0.5. Ce dernier critère est moins sélectif que le précédent, mais il nous permet d'identifier les pores circulaires coupés par le bord de l'image, qui vérifient bien $solidity > 0.5$, mais pas $SF_c > 0.5$.

Les résultats obtenus selon ces critères sont présentés dans le tableau 2.2. Les pores circulaires représenteraient en moyenne 43.1% de la porosité totale, mais avec un écart type très élevé de 10.0%. Cette valeur est donc à prendre plutôt comme un ordre de grandeur, qui sera de nouveau comparé dans le paragraphe A.1.6 de ce chapitre aux résultats obtenus par d'autres méthodes.

Nous n'avons pas fait ici d'étude concernant les classes de tailles de pores identifiés par SAS, car une partie importante de la porosité est formée par des pores globulaires. Puisqu'il est très peu probable que la lame mince coupe le globule selon un diamètre, les rayons des pores circulaires mesurés (compris entre 20 et 250 μm) sont donc toujours sous estimés et ne sont pas représentatifs de la réalité.

A.1.4 Structure du matériau : observations au MEB

Des observations du milieu poreux étudié ont été réalisées au Microscope Électronique à Balayage (MEB) au Laboratoire de Cristallographie de Grenoble. Cet appareil permet de réaliser des observations avec un grossissement pouvant atteindre 5000 fois. Cette méthode haute résolution est basée sur le balayage de la surface à observer à l'aide d'un faisceau d'électrons finement focalisé. Le rayonnement incident de plusieurs keV subit au contact de la matière des pertes d'énergie, dont une partie est restituée sous forme d'électrons secondaires. Ces électrons de faible énergie sont aisément séparés des électrons rétrodiffusés et produisent finalement un signal qui permet de former une image pixel par pixel (Ebehart 1976, Pansu et Gautheyrou 2003, Skoog *et al.* 2003). La seule préparation nécessaire aux observations au MEB est une métallisation au carbone de l'extérieur des échantillons, qui permettra l'évacuation des électrons.

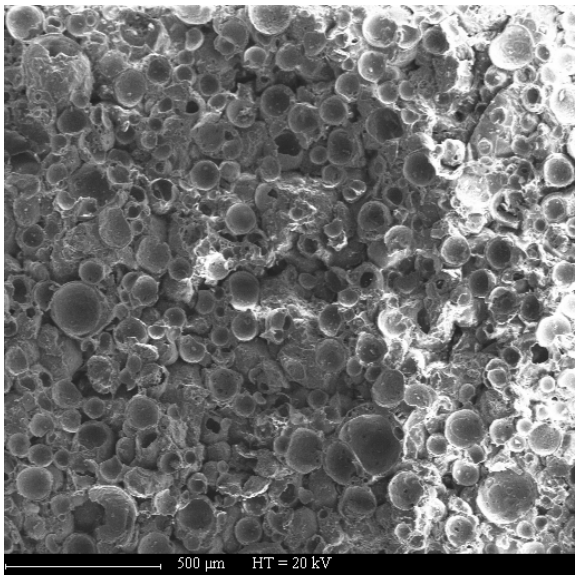
Trois échantillons provenant des cubes A, B et C cassés au marteau et au burin ont été observés au MEB. Les surfaces d'observation sont de l'ordre de 1 cm^2.

Des microanalyses au rayons X (voir ch. 2 § A.1.1 et figure 2.2) ont été réalisées en plusieurs points de chaque échantillon. Les spectres obtenus sont très similaires. Ils mettent en évidence les mêmes éléments chimiques que ceux présenté en figure 2.3.

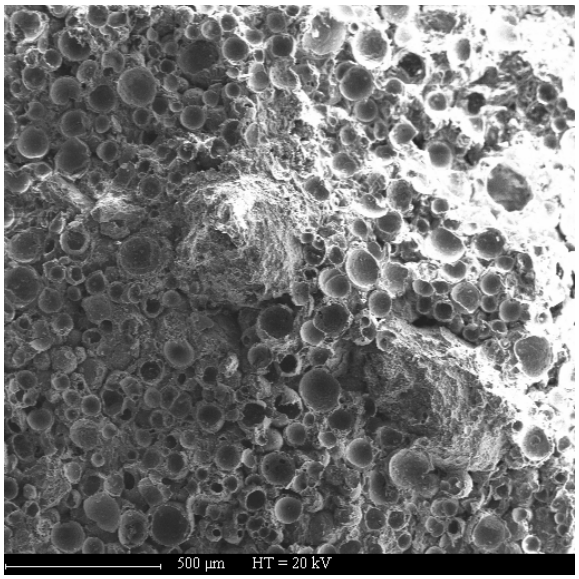
Les observations au MEB (voir figure 2.6) montrent que la structure des trois échantillons est globalement la même. Le matériau est principalement composé de globules creux de 10 à 200 μm de diamètre, liés par un ciment. L'épaisseur des parois de ces globules est assez constante et comprise entre 5 et 10 μm. Des zones amorphes sont également visibles.

En observant les zones entre les globules (voir figure 2.7), on constate que ces espaces de 10 à 40 μm d'ouverture forment un réseau de chenaux qui constitue le squelette principal de la porosité du milieu.

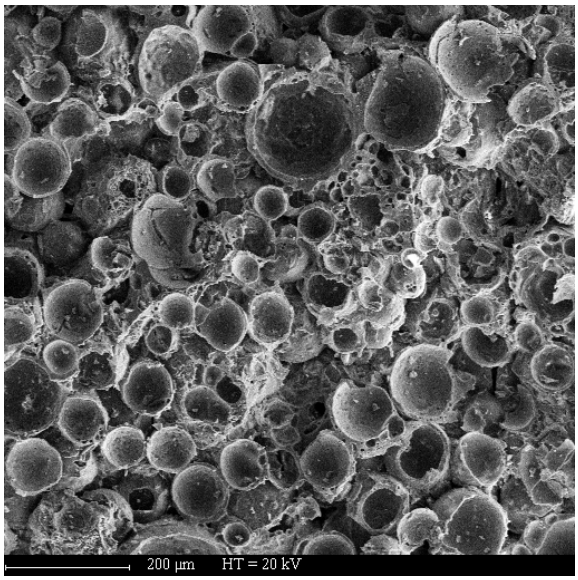
Sur ces dernières images, on devine une structure sur les parois intérieures des globules. Les images (a) et (b) de la figure 2.8 présentent des agrandissements du globule situé au centre de la figure 2.7 (b) issue de l'échantillon C. On y distingue clairement des aiguilles dont la largeur est de l'ordre de 0.2 à 0.4 μm. Au milieu de cet amoncellement de bâtonnets, on trouve également des « grottes » de 2 à 4 μm de diamètre qui ne semblent pas déboucher de l'autre côté de la paroi. Cette structure se retrouve dans une majorité de globules sur les trois échantillons, comme le montrent les figures 2.8 (c) et (d) issues de l'échantillon A.



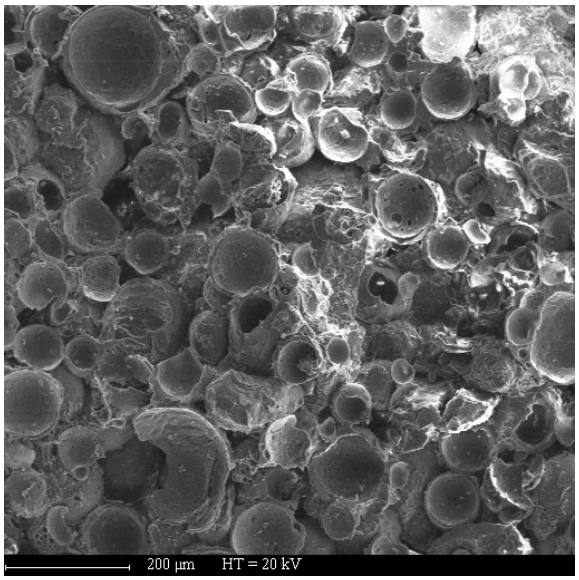
(a) Échantillon C Photo 1



(b) Échantillon A Photo 1

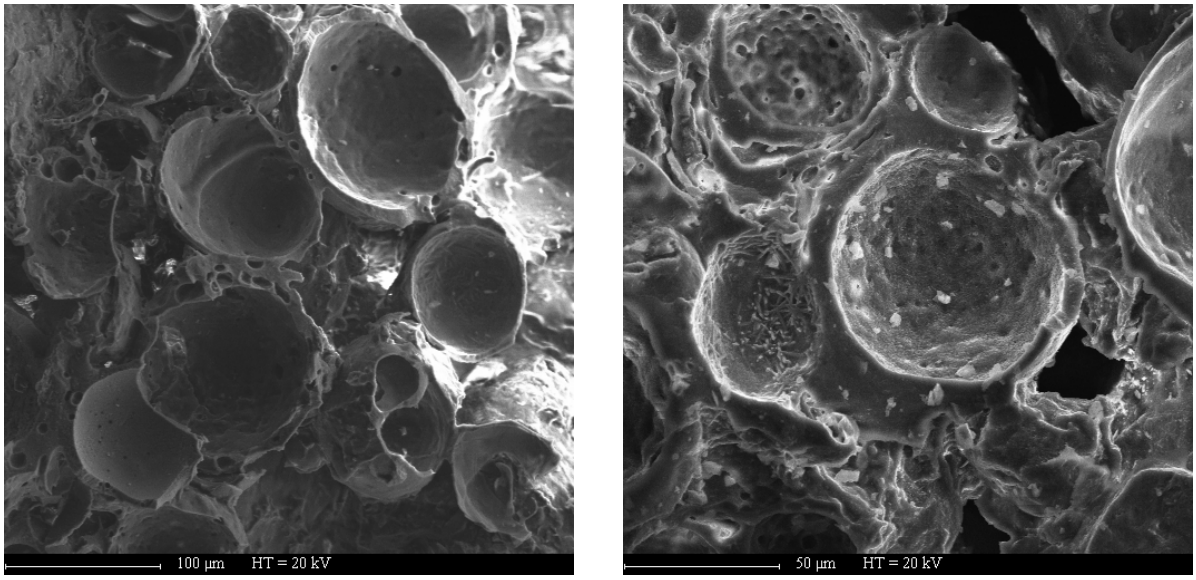


(c) Échantillon B Photo 2



(d) Échantillon C Photo 2

FIG. 2.6: Observations de la structure du matériau au MEB à des grossissements faibles. Le milieu poreux est composé de globules creux liés par un ciment.



(a) Échantillon A Photo 3

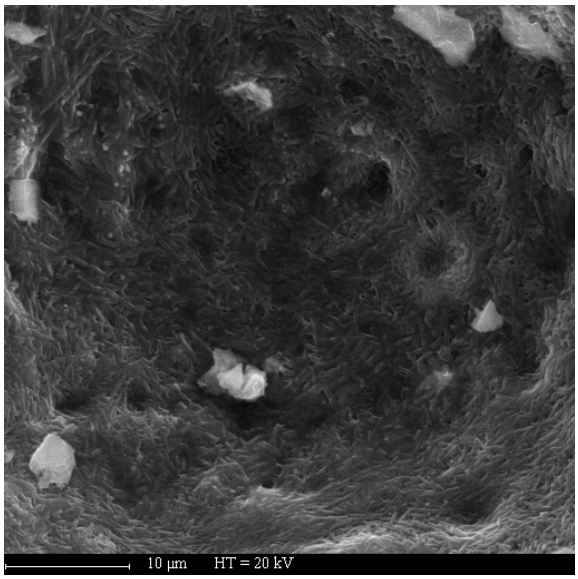
(b) Échantillon C Photo 13

FIG. 2.7: Observations au MEB des chenaux entre les globules. Leur ouverture peut varier entre 10 et 40 μm.

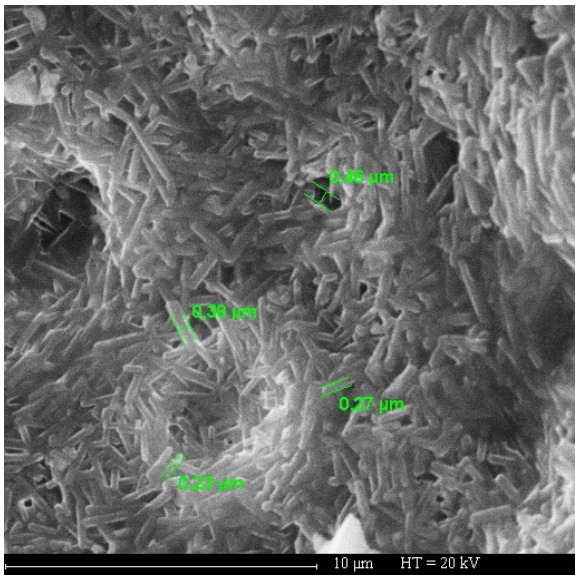
La figure 2.9 (a) représente le globule situé au milieu à gauche de la figure 2.7 (b). Les quelques aiguilles visibles ont des dimensions d'un ordre de grandeur supérieures à celles décrites précédemment et leur arrangement n'est pas le même. Cette seconde structure se retrouve dans quelques globules sur les trois échantillons (voir figure 2.9 (b)).

Il existe également des cas où l'intérieur des globules ne présente aucune structure particulière, comme par exemple le globule situé en haut à gauche de la figure 2.7 (b), agrandi sur la figure 2.10. On y reconnaît tout de même les « grottes » observées précédemment.

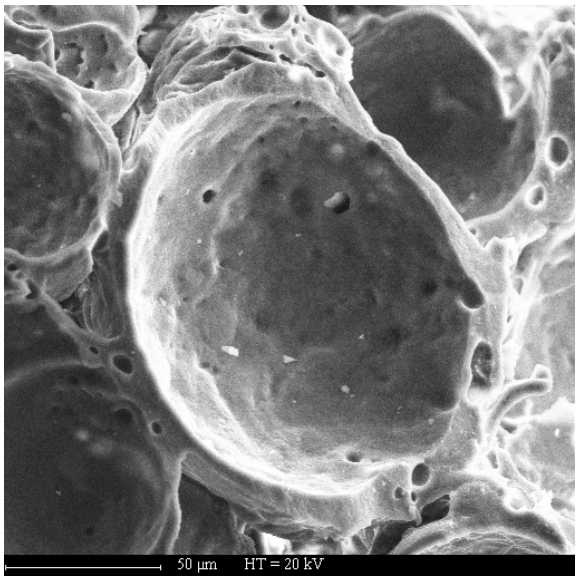
Cependant, si l'intérieur des globules présente souvent une structure organisée, il ne semble pas en être de même pour l'extérieur, ni pour la matière qui n'est pas sous forme de globules. Cette dernière représente une faible portion du matériau, mais les échantillons contiennent par endroits des zones amorphes de plusieurs centaines de microns de largeur, visible par exemple sur la figure 2.6 (b). L'amas le plus au centre de cette image est agrandi en figure 2.11 et celui situé en bas à droite en figure 2.12. Dans le premier cas, un très fort grossissement permet de détecter une structure en feuillets, qui n'apparaît pas dans le second amas.



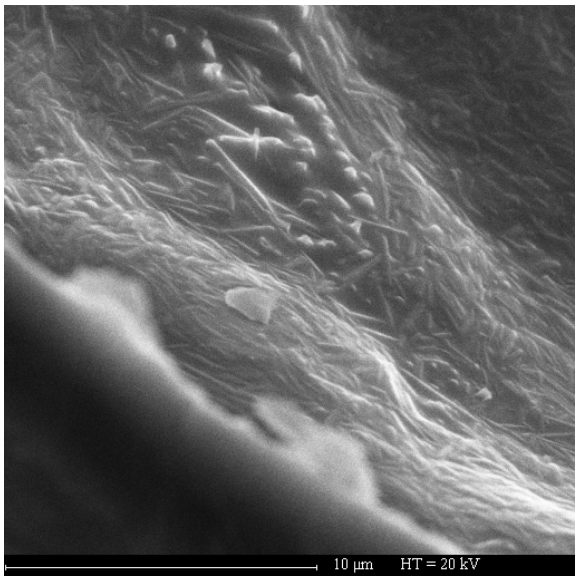
(a) Échantillon C Photo 14



(b) Échantillon C Photo 15

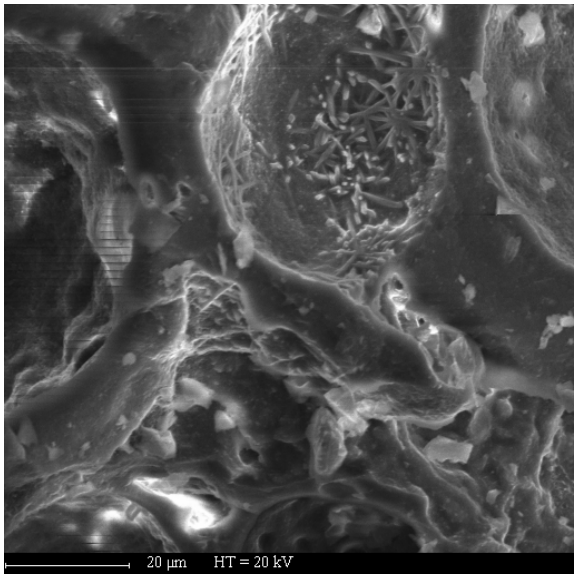


(c) Échantillon A Photo 22

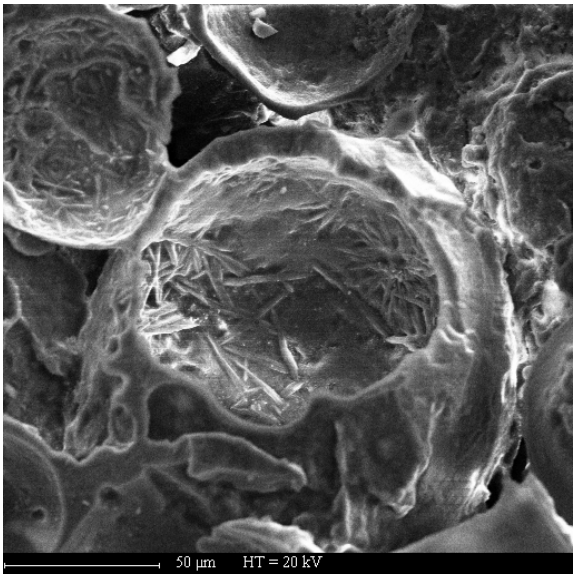


(d) Échantillon A Photo 23

FIG. 2.8: Observations au MEB de l'intérieur des globules (1). Les images mettent en évidence un amoncellement de bâtonnets, au milieu desquels se trouvent des cavités.

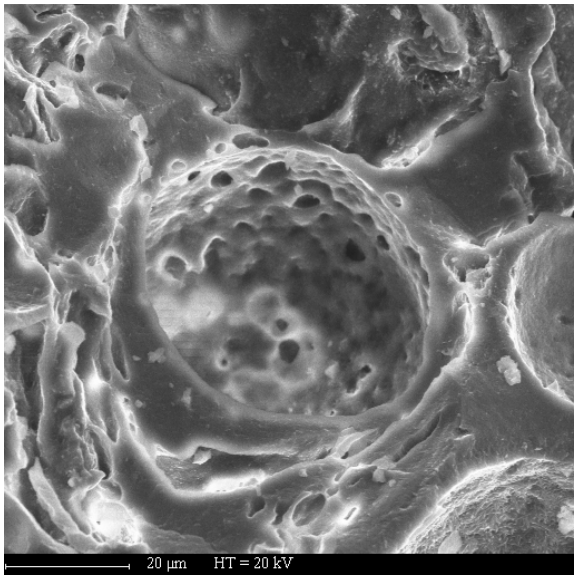


(a) Échantillon C Photo 11

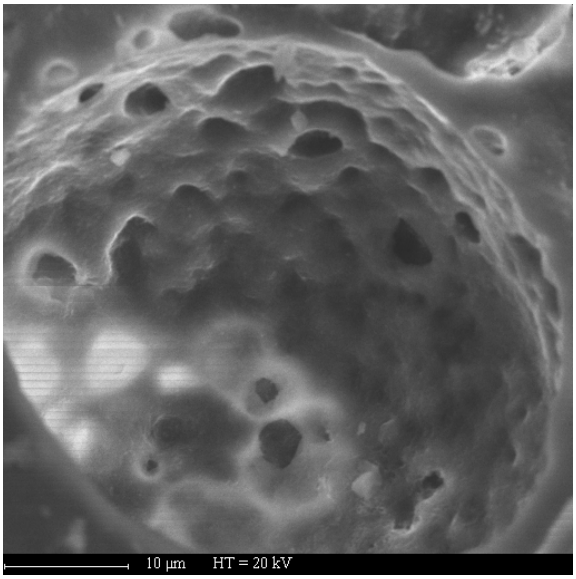


(b) Échantillon C Photo 7

FIG. 2.9: Observations au MEB de l'intérieur des globules (2). Des bâtonnets sont présents, mais ils diffèrent de ceux observés sur la figure 2.8 par leurs dimensions et la structure de leur enchevêtrement.

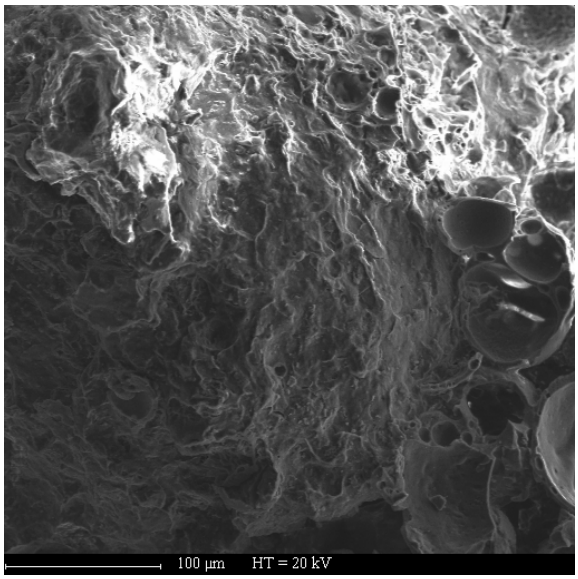


(a) Échantillon C Photo 16

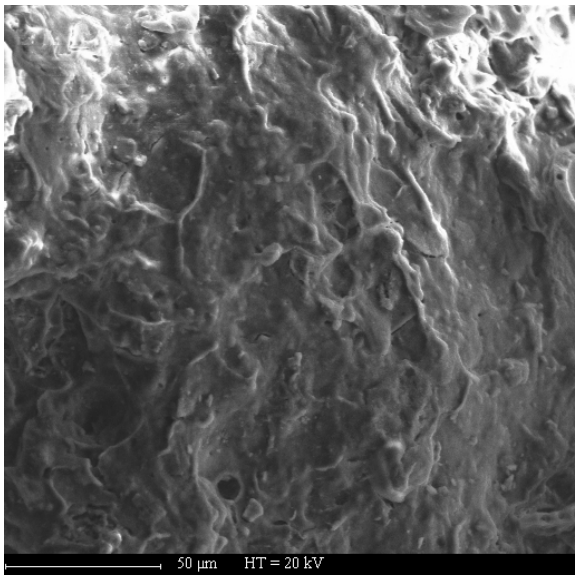


(b) Échantillon C Photo 17

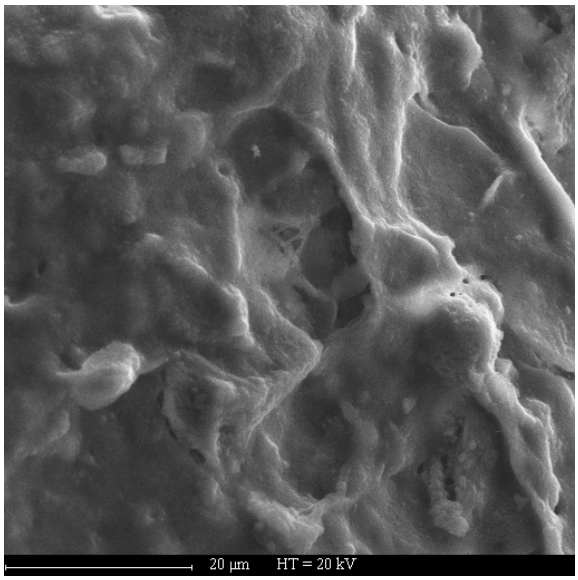
FIG. 2.10: Observations au MEB de l'intérieur des globules (3). Dans ce globule, on observe des cavités mais pas d'aiguilles.



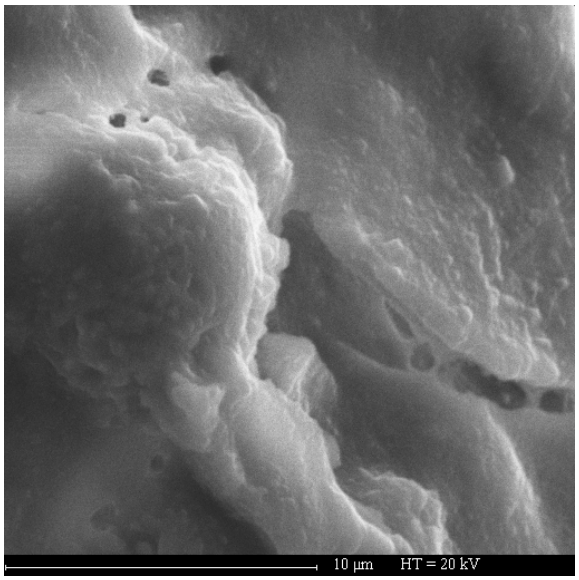
(a) Échantillon A Photo 8



(b) Échantillon A Photo 9



(c) Échantillon A Photo 9bis



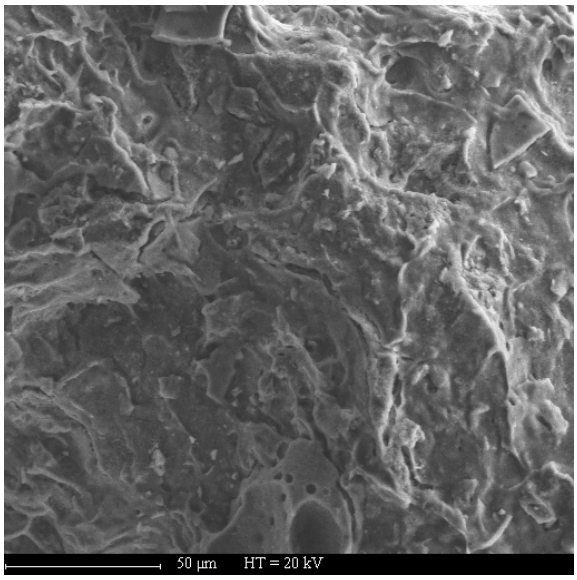
(d) Échantillon A Photo 11

FIG. 2.11: Observations au MEB d'un amas de matériau (1). Grâce au fort grossissement, on constate que la matière présente des feuillets très fins.

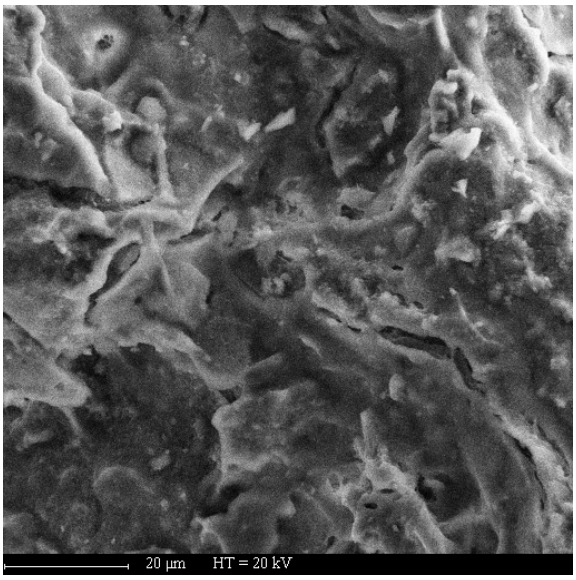
Conclusion sur les observations au MEB

Le milieu poreux étudié comporte des sphères creuses et un ciment qui les relie. Il est composé d'un seul et même matériau. Selon les échantillons, il existe plus ou moins de zones amorphes, mais toujours en proportion bien inférieure aux parties globulaires. Entre ces sphères creuses, il existe un réseau de chenaux, qui constitue le squelette principal de la porosité.

L'intérieur des globules est souvent (mais pas toujours) composé d'un amas de bâtonnets, ce qui est cohérent avec la structure cristallographique orthorhombique de la mullite (voir ch. 2 § A.1.2). Les agrégats amorphes observés correspondent également aux descriptions d'Aliprandi (1979) : ce matériau forme des aiguilles lorsque les conditions physico-chimiques nécessaires sont réunies et s'il y a nucléation. Dans le cas contraire, aucune structure n'apparaît. Les différentes dimensions de bâtonnets observées pourraient donc être dues à des conditions propices mais différentes lors de la fabrication.



(a) Échantillon A Photo 17



(b) Échantillon A Photo 18

Fig. 2.12: Observations au MEB d'un amas de matériau (2). Cette fois, aucun feuillet n'est visible.

A.1.5 Masses volumiques

Considérons un échantillon de milieu poreux sec. On notera V_t son volume total, qui se partage entre un volume occupé par le solide V_s et un volume occupé par de l'air V_a. La masse de l'air étant négligeable, la masse de l'échantillon est égale à la masse du solide M_s.

Masse volumique du milieu sec

La masse volumique du milieu sec ρ_d (d pour *dry*, sec en anglais) ou masse volumique apparente est définie par $\rho_d = M_s/V_t$ (Mathieu et Pieltain 1998, Hillel 1998). Nous l'avons déterminée statistiquement grâce à la pesée et à la mesure du volume de 300 cubes élémentaires de milieu poreux issus du premier lot (voir figure 2.13).

Les distances entre les faces opposées de chaque cube sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse, avec une précision de 0.01 mm, ou de 0.02 mm lorsque les faces ne sont pas parfaitement parallèles. Si on choisit comme incertitude l'écart type de la distribution obtenue, la longueur d'une arête est évaluée à 50.08 ± 0.10 mm. Le volume moyen d'un cube élémentaire vaut alors $\boxed{V_{cube} = 125.6 \pm 0.6 \text{ cm}^3}$.

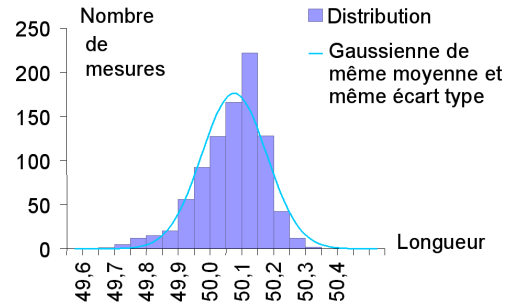
Les pesées sont réalisées avec une précision de 0.1 g. La masse d'un cube élémentaire est évaluée à 110.2 ± 2.2 g. Finalement, on obtient une masse volumique du milieu poreux sec de :

$$\boxed{\rho_d = 0.88 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3}$$

Le même type de mesures a été réalisé sur des demis cubes et des quarts de cubes, sur des éléments issus du deuxième lot, ainsi que sur les parallélépipèdes de milieu poreux. Les résultats sont présentés dans les tableaux 2.3 et 2.4.

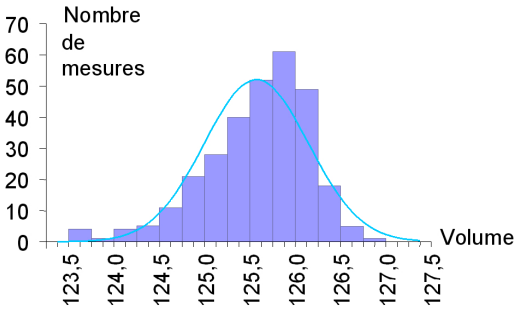
Le volume moyen des cubes issus du deuxième lot est supérieur de 0.5% à celui obtenu sur le premier lot. Ceux des demis et des quarts de cubes $V_{1/2cube}$ et $V_{1/4cube}$ sont légèrement inférieurs à $V_{cube}/2$ et $V_{cube}/4$.

En moyenne sur les parallélépipèdes issus du deuxième lot, ρ_d vaut 0.91 ± 0.02 g/cm^3. Cette valeur est supérieure de 3% à celle obtenue sur les éléments du premier lot.



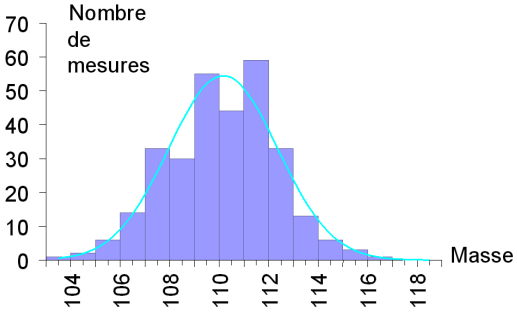
LONGUEUR	
Précision de la mesure	0.01 ou 0.02 mm
Nombre de mesures	900
Moyenne	50.08 mm
Écart type	0.10 mm

(a)



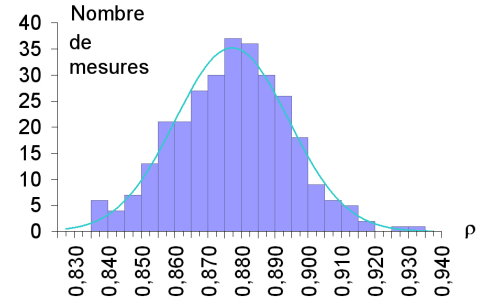
VOLUME	
Nombre de valeurs calculées	300
Moyenne	125.6 cm^3
Écart type	0.6 cm^3

(b)



MASSE	
Précision de la mesure	0.1 g
Nombre de mesures	300
Moyenne	110.2 g
Écart type	2.2 g

(c)



MASSE VOLUMIQUE	
Nombre de valeurs calculées	300
Moyenne	0.88 g/cm^3
Écart type	0.02 g/cm^3

(d)

FIG. 2.13: Résultats statistiques des mesures de longueurs des arêtes (a) de 300 cubes élémentaires et de leur pesée (c) . On en déduit le volume moyen d'un cube V_{cube} (b) et la masse volumique du milieu poreux sec ρ_d (d).

		CUBES		1/2 CUBES		1/4 de CUBES
		1er lot	2ème lot	1er lot	2ème lot	2ème lot
Nombre d'échantillons		300	74	80	24	9
V en cm^3	Moyenne	125.6	126.2	62.8	62.8	31.0
	Écart type	0.6	0.9	0.3	0.6	0.1
ρ_d en g/cm^3	Moyenne	0.88	0.89	0.87	0.89	0.88
	Écart type	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02

TAB. 2.3: Résultats des mesures de volumes et de masse volumique du milieu sec ρ_d sur des cubes, demis cubes et quarts de cubes provenant des deux lots.

		L = 10 cm	L = 20 cm		L = 40 cm
		2ème lot	1er lot	2ème lot	2ème lot
Nombre d'échantillons		3	2	4	4
ρ_d en g/cm^3	Moyenne	0.91	0.89	0.89	0.91
	Minimum	0.90	0.88	0.89	0.90
	Maximum	0.91	0.90	0.90	0.92

TAB. 2.4: Résultats des mesures de masse volumique du milieu sec ρ_d sur les parallélépipèdes de 5×5 cm^2 de section et de longueur L.

En conclusion, le milieu poreux qui constitue les cubes élémentaires a une masse volumique sèche ρ_d de 0.9 g/cm^3. D'après la littérature (voir ch. 2 § A.1.2), la masse volumique d'une mullite « classique » est plutôt de l'ordre de 3 g/cm^3. La valeur très faible de ρ_d est une particularité du matériau étudié obtenue grâce à un procédé de fabrication original, qui consiste à injecter des cendres volantes pendant la cuisson du matériau.

Masse volumique du solide

La masse volumique du solide ρ_s est définie par $\rho_s = M_s/V_s$. Cette valeur est donc une moyenne des masses volumiques des différents constituants de l'échantillon, pondérée par leurs proportions volumiques (Mathieu et Pieltain 1998, Hillel 1998).

La masse volumique du solide constituant le milieu poreux que nous étudions a été mesurée par une méthode classique au pycnomètre (Blake et Hartge 1986, Mathieu et Pieltain 1998).

Un pycnomètre est une fiole surmontée d'un capillaire sur lequel est placé un repère. Il permet de faire une mesure de M_s et de V_s par déplacement de fluide. La méthode consiste à faire une série de 4 pesées :

- a : pycnomètre vide,
- b : pycnomètre contenant le solide broyé,
- c : pycnomètre contenant le solide broyé et rempli d'eau pure dégazée jusqu'au repère,
- d : pycnomètre rempli d'eau pure dégazée jusqu'au repère.

On a alors $M_s = b - a$ et $V_s = \{(d-a) - (c-b)\} / \rho_{eau}$.

Le milieu poreux a été broyé manuellement à l'aide d'un pilon. L'eau pure a été dégazée en combinant chauffage, agitation et mise en dépression grâce à une trompe à eau.

Les mesures ont été répétées 3 fois. Il aurait été souhaitable de réaliser les mesures sous une cloche à vide, mais cela n'a pas été possible. De plus, une émulsion est apparue à l'interface solide/eau pendant chaque expérience. Elle est probablement liée à la présence de particules extrêmement fines dans la poudre obtenue après le broyage. Compte tenu de ces sources d'erreur, on estime finalement que :

$$\boxed{\rho_s = 2.5 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3}$$

La pycnométrie devrait permettre d'obtenir une meilleure précision, mais nous n'avons pas pu appliquer cette méthode dans des conditions optimales. De plus, on peut se demander dans quelle mesure le broyage manuel du milieu poreux a effectivement détruit les globules observées au MEB et sur les lames minces (voir ch. 2 § A.1.4 et § A.1.3). Si ce broyage n'a pas été parfaitement réalisé, nous pouvons avoir surestimé V_s, ce qui aboutirait à une sous-estimation de ρ_s.

A.1.6 Porosité

La porosité totale d'un milieu poreux n, est définie par le rapport entre le volume V_a occupé par de l'air lorsque le milieu est sec et le volume total de l'échantillon V_t, soit $n = V_a/V_t$ (De Marsily 1981). Elle s'exprime souvent en pourcentage et représente la proportion de volume « vide » dans le milieu poreux sec. Nous avons caractérisé la porosité du milieu étudié par trois méthodes. Les valeurs de ρ_d et ρ_s obtenues au paragraphe précédent nous ont permis de déterminer la valeur de la porosité totale n, dont l'ordre de grandeur a été confirmé par porosimétrie mercure. Grâce à cette seconde méthode, nous avons également obtenu la distribution de la taille des pores dans le matériau. Nous reviendrons dans un dernier temps sur les analyses d'images réalisées sur les lames minces du milieu poreux étudié.

Utilisation des masses volumiques

Puisque $V_t = V_a + V_s$, on peut éliminer V_a dans la définition de n et écrire $n = 1 - V_s/V_t$, soit $\boxed{n = 1 - \rho_d/\rho_s}$. En utilisant les valeurs de ρ_d et ρ_s déterminées au paragraphe A.1.5 de ce chapitre, la porosité du matériau est estimée à :

$$\boxed{n = 64.8\% \pm 4.1\%}$$

La valeur de ρ_d légèrement supérieure pour les cubes issus du deuxième lot conduit à une valeur de porosité à peine plus faible : $n = 64.4\% \pm 4.0\%$. Par contre, pour les parallélépipèdes du deuxième lot, on obtient $n = 63.6\% \pm 3.9\%$.

La porosité de ce milieu est donc très élevée. Au vu des images obtenues au paragraphes A.1.3 et A.1.4 de ce chapitre, une partie non négligeable de cette porosité est située à l'intérieur des globules, mais il est pour l'instant impossible de savoir si ces volumes sont connectés au réseau poral principal.

Porosimétrie mercure

La porosimétrie mercure est une méthode très classique pour obtenir la distribution des tailles de pores d'un matériau (Blake et Hartge 1986, Xu 1995). Cette méthode consiste à introduire du mercure dans un milieu poreux initialement vide par paliers de pression. A chaque palier, lorsque l'équilibre est atteint, le volume de mercure V_{Hg} qui a pénétré dans l'échantillon est mesuré par l'intermédiaire de pesées. Les pressions P_{Hg} sont traduites en diamètres de pores d grâce à la loi de Laplace et un modèle de pores cylindriques équivalents. On peut donc accéder à la porosité totale du milieu grâce à la connaissance du volume total de mercure injecté et du volume de l'échantillon.

Outre les hypothèses concernant le passage des pressions aux diamètres de pores, la porosimétrie mercure présente deux limitations principales :

• Considérons la situation où, pour accéder à un pore, il faut passer par un pore de diamètre plus petit. Tous deux seront simultanément envahis par le mercure lorsque la pression correspondant au petit pore sera atteinte. Le volume du gros pore sera donc attribué à la classe de diamètres du plus petit.

• D'autre part, les résultats sont limités par la pression de mercure maximale que l'appareil peut imposer. Lors de nos mesures, cette pression a atteint 410 MPa. Nous n'avons donc pas d'infor-

mation sur les pores de diamètre inférieur à 3 nm. La porosité totale n obtenue par cette méthode est donc une sous-estimation de la porosité réelle car le mercure peut ne pas avoir envahi tous les pores.

En représentant V_{Hg} cumulé en fonction de d, on obtient la distribution cumulée des diamètres de pores (voir figure 2.14). Puisque le volume de mercure qui pénètre dans l'échantillon dépend de la taille de ce dernier, les valeurs de V_{Hg} cumulé ont été ramenées à 1g d'échantillon. On peut également représenter cette distribution sous forme incrémentale, en portant en ordonnée le volume de mercure qui pénètre l'échantillon à chaque palier. La phase d'extrusion du mercure a également été représentée sur cette figure.

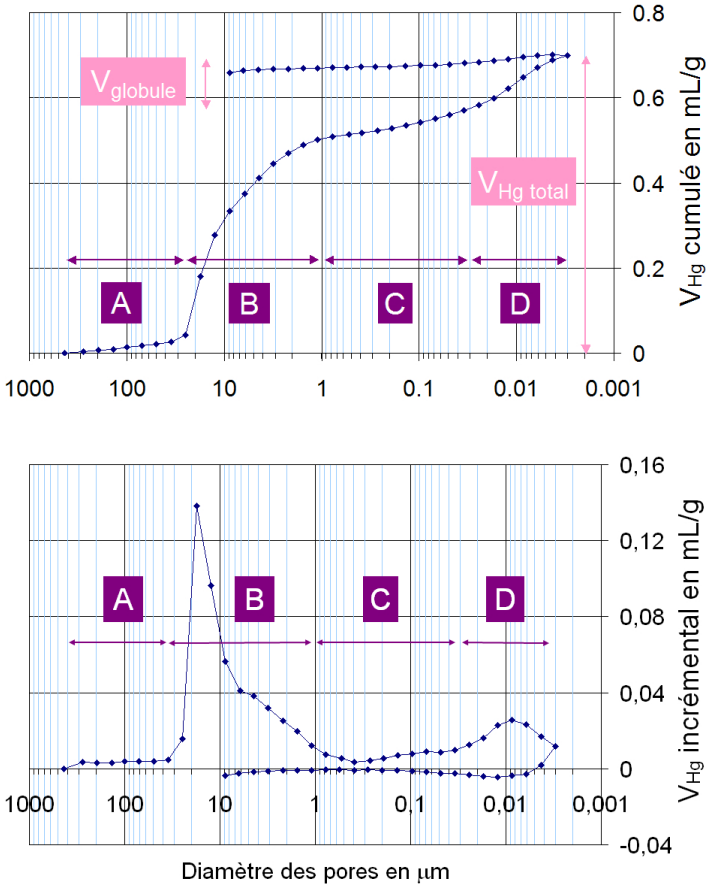


FIG. 2.14: Distributions cumulée et incrémentale des diamètres de pores obtenues par porosimétrie mercure sur un échantillon provenant du cube A. Les courbes obtenues sur les cubes B et C présentent les mêmes caractéristiques.

Quatre échantillons du milieu poreux étudié ont été analysés au porosimètre mercure. Deux sont issus du cube A. Le premier a été prélevé au cœur du cube et le second le long d'une face. Les deux autres proviennent des cubes B et C. Les distributions de tailles de pores obtenues présentent les mêmes caractéristiques. La répétitivité des mesures est tout à fait satisfaisante, même pour les échantillons provenant de lots différents.

La moyenne des porosités totales obtenue sur les quatre injections de mercure est de 63.6%. On peut noter que la dispersion entre les valeurs de n mesurées est assez importante, puisque elles s'étalent de 61.2% à 67.0%. Il n'y a pas de lien entre ces valeurs et le lot dont est issu l'échantillon. L'ordre de grandeur de ces résultats correspond tout à fait aux valeurs déduites des mesures de masses volumiques.

Sur les distributions de diamètres de pores, on peut distinguer quatre zones :

• La zone A correspond à une invasion superficielle. Le mercure ne pénètre pas à l'intérieur de l'échantillon, il ne fait qu'envahir les pores en surface.

• L'augmentation brutale du volume de mercure au début de la zone B est due au passage du seuil de percolation. Le mercure commence à pénétrer au cœur de l'échantillon par des pores de 20 à 30 μm, ce qui correspond à l'ordre de grandeur du diamètre des plus gros chenaux observés au paragraphe A.1.4 de ce chapitre. Dans le reste de la zone B, la courbe cumulative continue à monter régulièrement. Le mercure envahit progressivement les chenaux de taille plus petite, jusqu'à 2 μm de diamètre environ.

• Dans la zone C, très peu de mercure pénètre dans l'échantillon.

• Puis, dans la zone D, un volume important de mercure pénètre de nouveau dans l'échantillon par des pores de diamètre inférieur à 30 nm. Toujours d'après les observations de lames minces et au MEB, on peut conclure qu'il s'agit du remplissage des globules à travers la porosité de leurs parois. Ce volume, noté $V_{globules}$ sur la figure 2.14, représente 15 à 20% du volume total de mercure qui pénétre dans l'échantillon.

Le mercure a donc réussi à traverser les parois des globules. Cette porosité est donc bel et bien connectée, par l'intermédiaire de pores de diamètre inférieur à 30 nm.

Retour sur les lames minces

Dans le paragraphe A.1.3 de ce chapitre, l'étude d'images de lames minces nous a permis d'obtenir des données sur la porosité totale du matériau (59.5% en moyenne, avec un écart type de 6.9%) et sur le pourcentage de cette porosité liée à des pores circulaires (43.1% en moyenne, avec un écart type de 10.0%). Ces résultats ont été obtenus sur un nombre trop restreint d'images traitées et doivent donc être considérés avec précautions.

Cependant, on peut tout de même noter que la valeur de la porosité totale n obtenue est certes un peu sous estimée, mais tout à fait du même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres méthodes dans ce paragraphe.

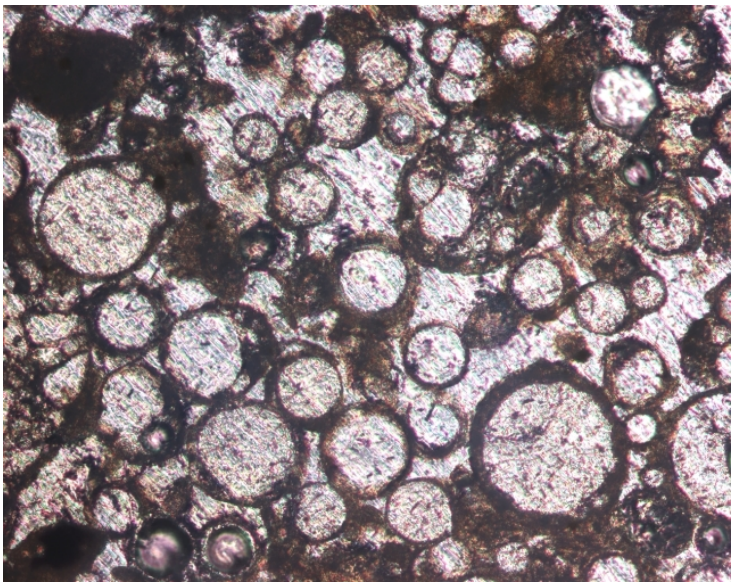
Pour ce qui est de la porosité globulaire, l'analyse d'image nous donne une valeur plus de deux fois supérieure à celle obtenue par porosité mercure. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'un pore qui semble circulaire et isolé dans le plan d'une lame mince peut tout à fait être connecté à un autre pore par un chemin qui se trouve dans le reste de l'espace. Il est donc normal que la valeur obtenue par le traitement d'images soit une surestimation de la valeur réelle.

Pour mieux appréhender la connectivité des pores du matériau étudié, nous avons réalisé des lames minces où des résines différentes ont été utilisées pour l'imprégnation du milieu poreux et pour le collage de la lame mince sur son support. On espère ainsi pouvoir distinguer les pores accessibles lors de l'imprégnation, c'est à dire la porosité connectée, de ceux restés pleins d'air, qui seront eux rempli de résine de collage.

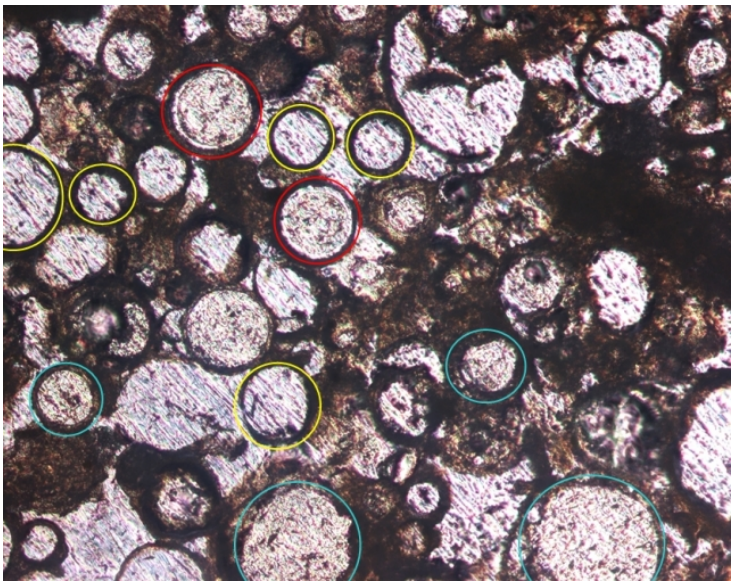
Dans un premier temps, nous avons tenté une coloration artisanale de la résine d'imprégnation (toujours de l'araldite 2020) à l'aide d'un colorant alimentaire. Même si cette résine présentait à l'œil une couleur rouge vif, la distinction entre les résines colorée et non colorée n'a plus été possible sur les lames en raison de leur très faible épaisseur. Toute les images de lames minces présentées en figure 2.4 correspondent en fait à des lames contenant de la résine colorée.

Nous avons donc fait appel au savoir faire du Laboratoire Environnements DYnamiques et TErritoires de la Montagne (EDYTEM) de Chambéry pour réaliser de nouvelles lames minces. Cette fois, l'imprégnation se fait sous vide avec de l'eau, de l'acétone, puis avec une résine colorée grâce à du bleu organol. Des images des lames minces obtenues sont présentées en figure 2.15.

Une nouvelle fois, la différence de couleur entre les résines n'est plus visible sur les lames minces. Mais par chance, les deux types de résines utilisées comportent des impuretés très diffé-



(a) Lame A11 Photo 5



(b) Lame A11 Photo 1

FIG. 2.15: Exemples de lame mince observée au microscope optique. La résine d'imprégnation se distingue de la résine de collage grâce à la présence d'impuretés différentes. Sur l'image (b), les pores cerlés de jaune sont remplis de résine d'imprégnation et ceux entourés de turquoise sont remplis de résine de collage. Les pores où la résine d'imprégnation n'a que légèrement pénétré et forme un fin ménisque à l'intérieur du globule sont cerclés de rouge.

rentes, ce qui nous permet de les distinguer. Sur l'image (b) de la figure 2.15, nous avons cerlé de jaune des pores remplis de résine d'imprégnation et de turquoise d'autres pores remplis eux de résine de collage. Rien n'aurait permis de distinguer a priori ces pores si une seule résine avait été utilisée. On comprend mieux maintenant pourquoi l'analyse d'image effectuée au paragraphe A.1.3 de ce chapitre surestime largement la part de la porosité globulaire. Sur cette image, nous avons également cerclé de rouge des pores où la résine d'imprégnation n'a que légèrement pénétré et forme un fin ménisque à l'intérieur du globule. On suppose que la résine n'a pas eu le temps de remplir le globule si son temps de séchage est inférieur au temps nécessaire à sa diffusion dans le pore.

A.1.7 Synthèse : Caractérisation du milieu poreux

Le matériau étudié est une argile cuite appelée mullite, dont la composition chimique varie entre $3\,Al_2O_3{\cdot}2\,SiO_2$ et $2\,Al_2O_3{\cdot}SiO_2$. Elle forme en général des cristaux allongés, mais peut également présenter des agrégats irréguliers.

Le matériau est très homogène, au sein d'un cube tout comme entre les cubes, même provenant de lots différents. L'étude de lames minces et des observations au MEB ont montré que le matériau est principalement composé de globules creux de diamètres compris entre 10 et 200 μm, ainsi que de zones amorphes. Cette géométrie explique la très forte porosité du matériau. L'intérieur des globules est souvent composé d'un amas de bâtonnets, ce qui est cohérent avec la structure cristallographique orthorhombique de la mullite.

La masse volumique sèche du matériau est de l'ordre de 0.9 g/cm^3, alors que d'après la littérature, celle d'une mullite « classique » est plutôt de l'ordre de 3 g/cm^3. Cette valeur très faible (qui induit la forte valeur de porosité du matériau) est une particularité obtenue grâce à un procédé de fabrication original, qui consiste à injecter des cendres volantes pendant la cuisson de l'argile.

La porosité moyenne du matériau est estimée à 64%, mais il faut garder à l'esprit qu'une partie non négligeable de ce volume se trouve à l'intérieur des globules. Cette porosité semble bel et bien connectée, mais par des pores extrêmement petits.

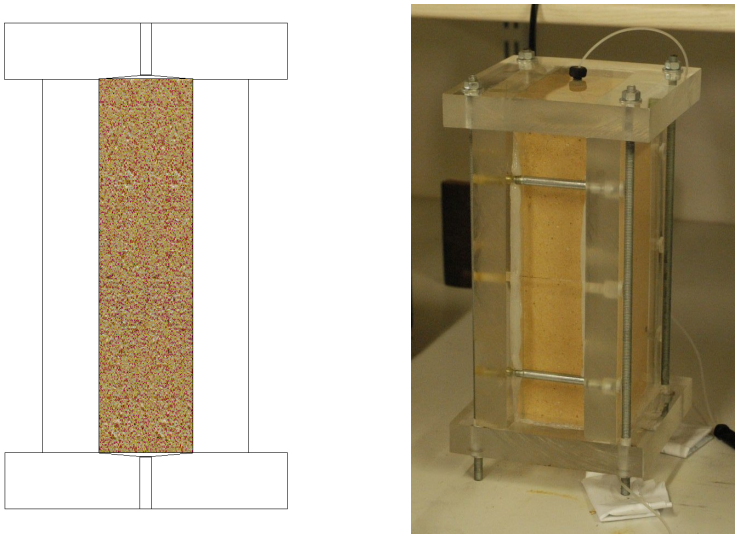
En conclusion, on peut estimer que la taille de l'Élément de Volume Représentatif (EVR) (voir ch. 1 § A.1) du milieu poreux est de l'ordre de grandeur du millimètre.

A.2 Les colonnes de milieu poreux

Pour caractériser les transferts dans le milieu poreux, nous nous sommes intéressés aux écoulements à travers des parallélépipèdes de ce matériau. Leur section de 5×5 cm^2 est la même que celle des cubes élémentaires. Nous disposons de parallélépipèdes de 10, 20 et 40 cm de longueur.

A.2.1 Structure des colonnes

La méthode retenue est celle utilisée pour étudier des colonnes de laboratoire (voir ch. 2 § B.1). Les parallélépipèdes sont donc placés entre des plaques de plexiglas, comme représenté sur la figure 2.16. On enduit les faces latérales du milieu poreux de mastic silicone afin d'éviter tout écoulement préférentiel le long des parois. A chaque extrémité de la colonne ainsi formée, des orifices permettent l'alimentation et l'évacuation de la solution injectée. Des cônes ont été usinés dans les plaques de plexiglas inférieure et supérieure afin que l'injection du fluide soit homogène sur toute section perpendiculaire à la direction principale de l'écoulement dans le milieu poreux. Nous vérifierons aux paragraphes B.7.1 et B.7.2 de ce chapitre que ces conditions aux limites sont bien respectées. On pourra alors considérer l'écoulement comme unidimensionnel le long de la colonne de milieu poreux.



(a) (b)

Fig. 2.16: Schéma (a) et photo (b) de la colonne de 20 cm de longueur.

A.2.2 Conductivité hydraulique à saturation du milieu poreux

On suppose que la vitesse fictive de Darcy de l'écoulement $\overrightarrow{q}$ est reliée au gradient de charge hydraulique $\overrightarrow{grad}\,H$ par la loi de Darcy pour un milieu poreux isotrope et saturé (De Marsily 1981, Guyon *et al.* 2001) :

$$\overrightarrow{q} = -K_s.\ \overrightarrow{grad}\,H$$

où K_s est la conductivité hydraulique à saturation du milieu poreux.

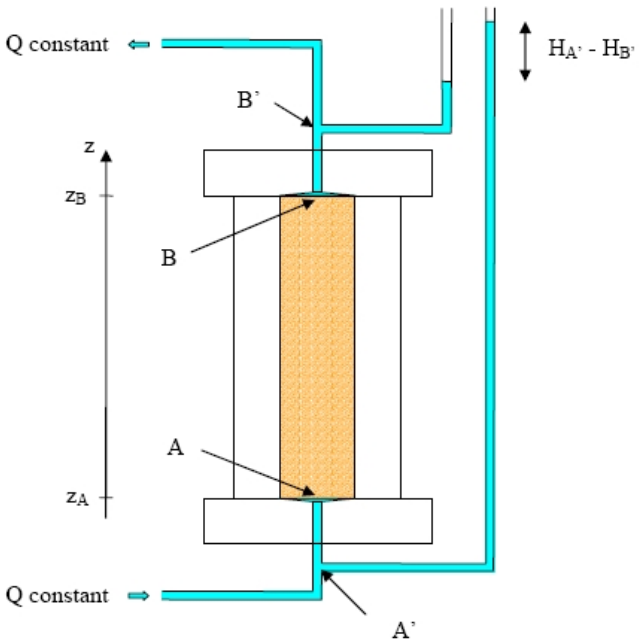


FIG. 2.17: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour déterminer la conductivité hydraulique à saturation K_s du milieu poreux.

Puisque l'écoulement est unidimensionnel dans la direction notée z (voir figure 2.17), on obtient en appliquant cette relation entre les points d'entrée et de sortie de la colonne notés A et B :

$$q = -K_s.\ \frac{H_B - H_A}{z_B - z_A}$$

Un écoulement à débit Q constant est imposé dans le milieu poreux. La variation de charge hydraulique entre l'entrée et la sortie de la colonne est mesurée par l'intermédiaire d'une différence de hauteurs d'eau.

A cause de l'épaisseur des plaques de plexiglas et des connectiques utilisées, ce dispositif expérimental donne en réalité accès à la différence de hauteurs d'eau entre les points A' et

B', qui sont les points accessibles les plus proches de l'entrée et de la sortie de la colonne. La distance qui sépare A et A' (ou B et B') est de l'ordre de 4 à 5 cm. On considère que les pertes de charges entre ces points sont négligeables. La conductivité hydraulique à saturation K_s est donc déterminée par la relation :

$$q = K_s . \frac{H_{A'} - H_{B'}}{z_B - z_A}$$

Les résultats des mesures sur la colonne de 20 cm de longueur sont synthétisés sur le graphique représenté en figure 2.18.

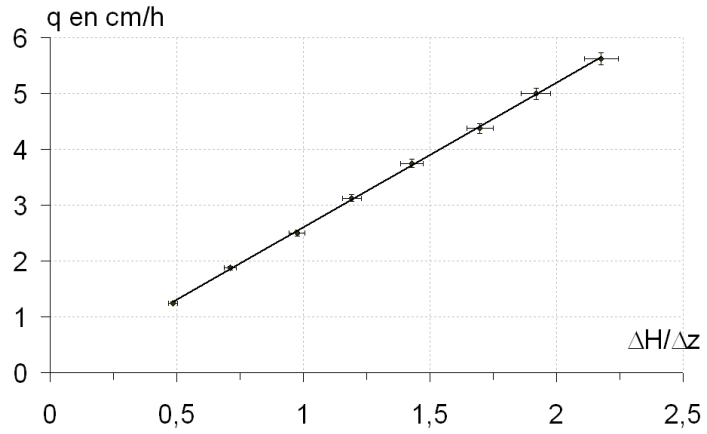


FIG. 2.18: Variation de la vitesse de Darcy en fonction du gradient de charge hydraulique.

La linéarité entre les vitesses de Darcy imposées et les gradients de charge mesurés est remarquable. La pente de la droite obtenue nous permet d'estimer la conductivité hydraulique à saturation du milieu poreux :

$$\boxed{K_s = 2.6 \pm 0.2 \text{ cm/h} = (7.2 \pm 0.6)\ 10^{-6} \text{ m/s}}$$

La conductivité hydraulique dépend à la fois du milieu poreux et du fluide qui s'écoule. Si l'on veut utiliser un paramètre qui ne dépend que du milieu poreux, on introduit la perméabilité intrinsèque k telle que $K = k . \rho g/\mu$ où ρ est la masse volumique du fluide, μ sa viscosité dynamique et g l'accélération de la pesanteur (voir ch.1 § A.2.2). Le milieu poreux étudié a donc une perméabilité intrinsèque k de $(7.2 \pm 0.6)\ 10^{-13}$ m^2.

D'après De Marsily (1981) ou Hillel (1998), la conductivité hydraulique à saturation d'une roche détritique est fonction de la taille des grains. K_s est de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-5} m/s pour des sables et de 10^{-6} à 10^{-9} m/s pour des argiles. De Marsily précise que pour des roches à porosité de fissures, les valeurs de conductivité hydraulique sont extrêmement variables, mais généralement inférieures à celles des milieux détritiques. Vu la structure très particulière du matériau que nous étudions, il est difficile de comparer la valeur obtenue à celles reportées dans la littérature.

Cependant, il faut noter que notre milieu poreux est délicat à saturer (voir ch. 2 § A.5). Lors de l'expérience dont les résultats sont reportés en figure 2.18, la teneur en eau était de 54% (soit un taux de saturation de 85%), mais cette valeur est le maximum qu'il a été possible d'atteindre en trois mois d'expériences en continu sur cette colonne.

A.3 Les « cubes » de milieu poreux fissuré

L'idée sur laquelle est basée notre travail est simple : construire en laboratoire un milieu poreux fissuré périodique en empilant des cubes poreux. L'espace entre deux cubes adjacents est considéré comme une fissure, dont on pourra connaître les caractéristiques géométriques.

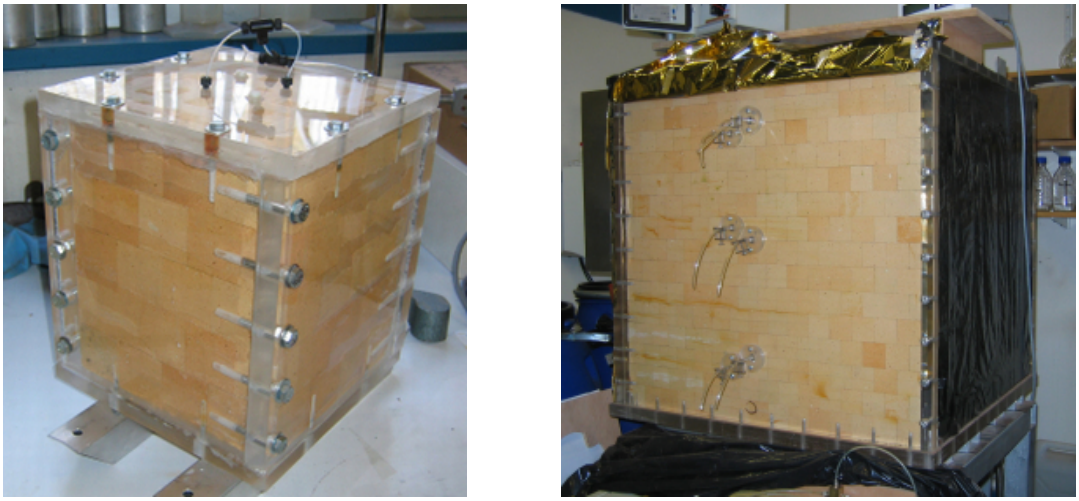
A.3.1 Petit et grand « cubes »

Deux massifs de dimensions différentes ont été ainsi fabriqués :

• Le petit « cube » est un massif poreux fissuré de $20\times20\times25$ cm^3, soit 4×4 cubes de section et 5 cubes dans la direction de l'écoulement (voir figure 2.19 (a)). Il a servi de prototype avant la construction du grand « cube », mais également de dispositif expérimental à proprement dit. Il est constitué de cubes élémentaires issus du deuxième lot.

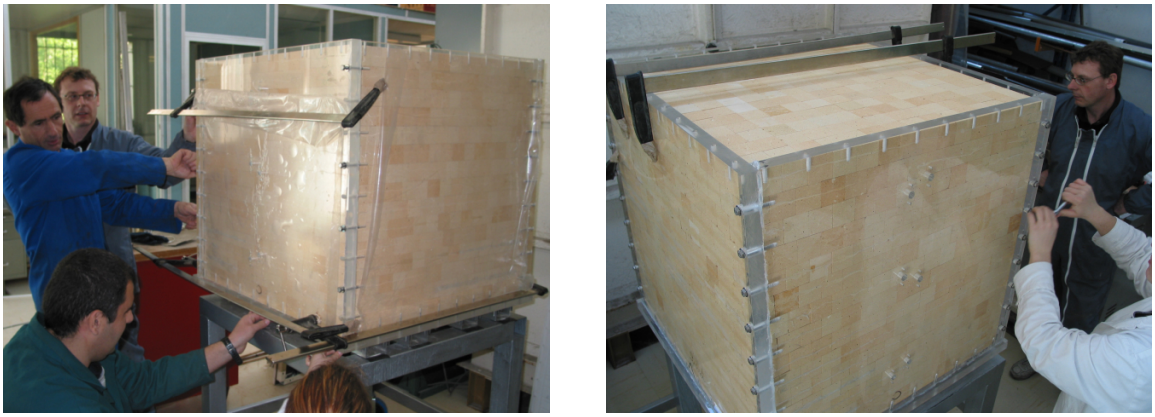
• Le grand « cube » est un empilement de $75\times75\times75$ cm^3, soit 15 cubes dans chaque direction (voir figure 2.19 (b)). Tous les éléments qui le constituent sont issus du premier lot.

Lors de la construction du grand « cube », deux plaques latérales ont d'abord été montées sur la plaque inférieure. L'empilement de cubes élémentaires a été réalisé depuis un coin (voir figure 2.22). Le massif poreux fissuré a été tassé autant que possible, grâce à des coups de maillet, puis grâce à des serre-joints une fois les deux autres faces latérales montées (voir figure 2.20). On espère ainsi avoir limité le nombre de fissures ouvertes. Le montage du petit « cube » a été réalisé de la même façon.



(a) (b)

FIG. 2.19: Photos du petit « cube » (a) et du grand « cube » (b).



(a) (b)

FIG. 2.20: Photos du montage du grand « cube ».

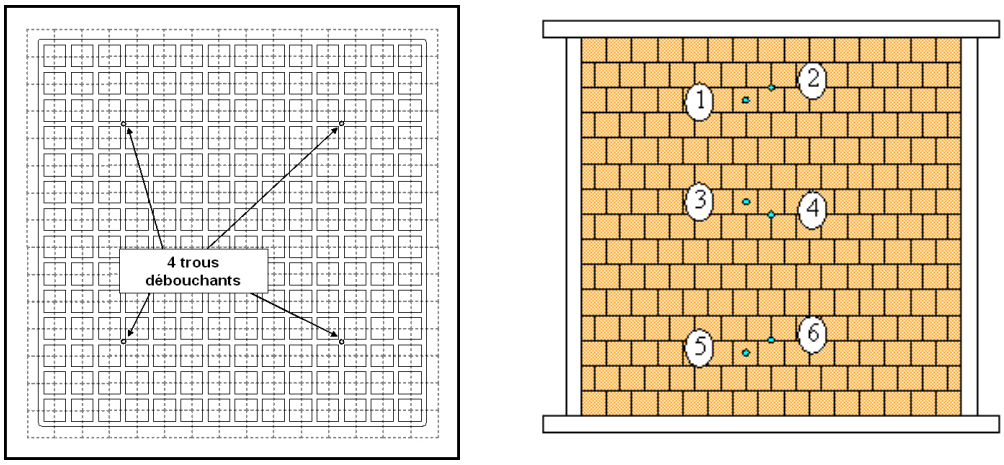
A.3.2 Structure des « cubes »

Le principe est le même que pour les colonnes (voir ch. 2 § A.2.1). L'empilement de cubes élémentaires est enfermé entre des plaques de plexiglas. Cette fois, les faces latérales de l'empilement ne sont plus enduites mais striées horizontalement de mastic silicone, afin d'éviter tout écoulement vertical le long des parois.

Pour assurer l'homogénéité du fluide sur toute section perpendiculaire à la direction de l'écoulement, les plaques inférieure et supérieure ont été quadrillées de rainures, comme l'illustre la figure 2.21 (a) pour le grand « cube ». L'injection se fait depuis le bas par quatre orifices répartis

sur la plaque inférieure. L'évacuation de fluide se faisait initialement par quatre orifices disposés comme les précédents sur la plaque supérieure. Mais lors des premières expériences, nous avons constaté des différences de débit et de concentration en soluté entre ces sorties. N'étant pas en mesure d'enregistrer tous ces paramètres en continu avec suffisamment de précision, nous avons décidé d'ajouter un orifice central et de condamner les précédents.

Sur une des faces latérales, trois couples de tubes permettent de faire des prélèvements de fluide dans le milieu poreux fissuré, à trois hauteurs différentes (voir figure 2.21 (b)). Dans chaque cas, un premier tube donne accès au fluide présent au cœur du cube qui se trouve contre la paroi. Le second tube permet d'atteindre le fluide présent dans la fissure adjacente, à 5 cm de profondeur dans l'empilement. Les résultats issus de ces prélèvements sont présentés dans le paragraphe G du chapitre 4.



(a) (b)

FIG. 2.21: Schémas des faces en plexiglas du grand « cube ». La figure (a) présente la position des rainures et des orifices d'alimentation sur la face inférieure du grand « cube ». Les pointillés indiquent la position des cubes dans la première strate. La figure (b) indique la position des points de prélèvements de fluide sur une des faces latérales du grand « cube ».

A.3.3 Géométrie du milieu poreux fissuré

Afin d'augmenter l'interaction entre le milieu poreux et les fissures, les cubes sont empilés avec une géométrie originale, illustrée en figure 2.22.

Le milieu poreux fissuré est composé de strates horizontales, donc perpendiculaires à la direction de l'écoulement, dans lesquelles les cubes sont simplement disposés côte à côte. D'une strate à l'autre, par contre, les cubes sont décalés d'une demie arête dans les deux directions horizontales. Ainsi, dans la direction de l'écoulement, chaque fissure est longue de 5 cm et débouche sur un cube. On espère ainsi favoriser la participation de la matrice poreuse à l'écoulement.

Pour une strate sur deux, il est donc nécessaire d'utiliser des demis et des quarts de cubes élémentaires. A titre indicatif, voilà le nombre d'éléments que comporte le grand « cube » :

- $8\times15\times15 + 7\times14\times14 = 3172$ cubes élémentaires de 5 cm de côté,
- $7\times14\times4 = 392$ demis cubes de $5\times5\times2.5$ cm^3,
- $7\times4 = 28$ quarts de cubes de $5\times2.5\times2.5$ cm^3,

soit 3592 pièces au total !

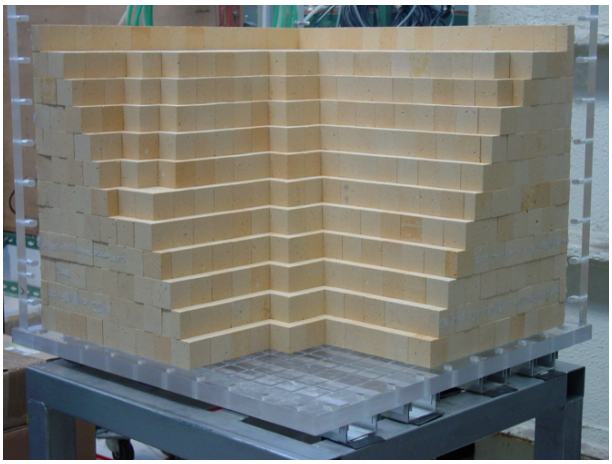


FIG. 2.22: Photo de la géométrie de l'empilement.

A.3.4 Estimation du volume des fissures

Pour obtenir une estimation grossière du volume des fissures V_{fiss}, on compare le volume disponible à l'intérieur des plaques en plexiglas V_{dispo} à celui occupé par l'ensemble des cubes de milieu poreux V_{MP} :

$$V_{fiss} \approx V_{dispo} - V_{MP}$$

• V_{dispo} est obtenu en multipliant les distances entre les plaques opposées notées l_1, l_2 et l_3.

• Notons k_{cube}, $k_{1/2cube}$ et $k_{1/4cube}$ le nombre de cubes, demis cubes et quarts de cubes élémentaires contenus dans l'empilement et V_{cube}, $V_{1/2cube}$ et $V_{1/4cube}$ leurs volumes moyens, déterminés au paragraphe A.1.5 de ce chapitre. Le volume occupé par le milieu poreux s'obtient alors par :

$$V_{MP} \;=\; k_{cube} \times V_{cube} \;+\; k_{1/2cube} \times V_{1/2cube} \;+\; k_{1/4cube} \times V_{1/4cube}$$

Ces volumes sont connus à une incertitude ΔV près. Pour les valeurs issues de statistiques, l'incertitude est choisie égale à l'écart type de la distribution. Chaque volume est donc assez probablement compris entre V^{min} et V^{max}, obtenus par $V^{min} = V - \Delta V$ et $V^{max} = V + \Delta V$.

Un encadrement grossier du volume des fractures V_{fiss} est donc obtenu par :

$$V_{fiss}^{min} < V_{fiss} < V_{fiss}^{max}$$

où $V_{fiss}^{min} = V_{dispo}^{min} - V_{MP}^{max}$ et $V_{fiss}^{max} = V_{dispo}^{max} - V_{MP}^{min}$. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 2.5 pour le grand « cube » et dans le tableau 2.6 pour le petit « cube » .

	cubes	1/2 cubes	1/4 de cubes
k	3172	392	28
V en cm^3	125.57	62.79	31.04
ΔV en cm^3	0.57	0.34	0.10

$l_1 = 75.2 \pm 0.1$ cm
$l_2 = 75.2 \pm 0.1$ cm
$l_3 = 75.1 \pm 0.1$ cm

$V_{MP} = 423.8 \pm 1.9\,L$ $\qquad$ $V_{dispo} = 424.7 \pm 1.7\,L$

$V_{fiss} = 0.9 \pm 3.6\,L$ soit $V_{fiss} \approx 0.2\%$ de V_{dispo}

TAB. 2.5: Estimation du volume des fissures dans le grand « cube ». Les éléments utilisés pour réaliser cet empilement sont issus du premier lot.

	cubes	1/2 cubes	1/4 de cubes
k	66	24	8
V en cm^3	126.17	62.78	31.04
ΔV en cm^3	0.94	0.61	0.10

$l_1 = 20.0 \pm 0.1$ cm
$l_2 = 20.0 \pm 0.1$ cm
$l_3 = 24.9 \pm 0.1$ cm

$V_{MP} = 10.08 \pm 0.08\,L$ $\qquad$ $V_{dispo} = 9.96 \pm 0.14\,L$

$V_{fiss} < 0.09\,L$ soit $V_{fiss} < 1.0\%$ de V_{dispo}

TAB. 2.6: Estimation du volume des fissures dans le petit « cube ». Les éléments utilisés pour réaliser cet empilement sont issus du deuxième lot.

Pour le grand « cube », le volume des fissures ainsi calculé est de l'ordre de 0.2% du volume disponible. Mais la valeur obtenue est entâchée d'une incertitude très importante, puisqu'elle est issue de la soustraction de deux grandeurs proches. Nous pouvons cependant affirmer que $V_{fiss} < 1.1\%$ de V_{dispo}.

Dans le cas du petit « cube », le volume disponible V_{dispo} est inférieur au volume de milieu poreux V_{MP}. Il est probable que cet empilement ait été plus fortement tassé que le grand « cube » lors de son montage. Comme dans le cas précédent, nous pouvons estimer que le volume des fissures représente moins de 1.0% du volume total.

En conclusion, le volume des fissures est du même ordre de grandeur dans le petit « cube » et dans le grand « cube ». Nous garderons cependant à l'esprit qu'il existe certainement des fissures plus ouvertes que d'autres. Dans le petit « cube » (qui ne comporte que cinq strates), on pourrait craindre qu'il existe des chemins préférentiels percolants, mais l'allure des courbes de percée obtenues (voir ch. 4 § B.2) nous l'indiquerait. Dans le grand « cube », cette situation est plus improbable vu la longueur du dispositif. Par contre, les fissures ouvertes peuvent tout à fait former des cavités de stockage d'eau.

A.3.5 Estimation de l'ouverture des fissures

La géométrie des empilements de cubes élémentaires étant parfaitement connue (voir ch. 2 § A.3.3), la surface totale de l'ensemble des fissures dans chaque « cube » peut aisément être calculée. Nous pouvons alors obtenir une estimation de l'ouverture moyenne e des fissures à l'aide des volumes de fissures établis au paragraphe précédent.

Pour connaître la valeur de la surface des fissures dans le grand « cube » par exemple, nous avons considéré que :

- les faces latérales du « cube » sont des fissures de 75×75 cm^2,
- les fissures horizontales de 75×75 cm^2 sont au nombre de 15 (14 dans l'empilement et une sur le dessus),
- les fissures verticales de 75×5 cm^2 sont au nombre de 14×2 (pour les deux directions verticales) dans les 8 couches contenant seulement des cubes élémentaires entiers et au nombre de 15×2 dans les 7 autres.

Par cette méthode, la surface totale des fissures est évaluée est à 2.70 10^5 cm^2 pour le grand « cube » et à 7.40 10^3 cm^2 pour le petit. L'ouverture moyenne des fissures est donc de l'ordre de grandeur suivant :

$$\boxed{\begin{array}{rcl} \text{grand « cube »} : & e & = & (3 \pm 13)\ 10^{-2}\ \text{mm} \\ \text{petit « cube »} : & e & < & 13\ 10^{-2}\ \text{mm} \end{array}}$$

Dans le grand « cube » , les fissures ont donc une ouverture du même ordre de grandeur que les chenaux observés entre les globules (voir ch. 2 § A.1.4).

A.3.6 Conductivité hydraulique du milieu poreux fissuré

La mesure de la conductivité hydraulique du milieu poreux fissuré était prévue sur le même principe que celle du milieu poreux (voir ch. 2 § A.2.2). Après avoir imposé un débit constant à travers le grand « cube », on pensait mesurer la différence de charge hydraulique entre l'entrée et la sortie du massif. Malheureusement, cette méthode n'est pas utilisable ici car les pertes de charge (non mesurables) dans les systèmes d'alimentation et de collecte sont trop importantes. En effet, les orifices d'entrée et de sortie ont des diamètres du même ordre de grandeur que ceux des colonnes, mais les débits mis en jeu sont beaucoup plus importants dans le milieu poreux fissuré.

Ce dispositif n'a donc pas été conçu pour réaliser une telle mesure. Des caractérisations ultérieures sont envisagées pour obtenir une valeur expérimentale de la conductivité hydraulique du milieu poreux fissuré.

Afin de tout de même obtenir un ordre de grandeur de cette valeur, nous allons utiliser les résultats du paragraphe A.6.2 du chapitre 1, où nous avions obtenu une expression théorique de la conductivité hydraulique d'un milieu poreux et fissuré, dans une géométrie des fissures proche de celle de nos dispositifs expérimentaux (voir figure 1.9).

En utilisant l'ouverture de fissures $e = 3\,10^{-5}$ m (voir ch.2 § A.3.5), le nombre de fissures dans chaque direction $m = 14$, la longueur d'une arrête du grand « cube » $L = 0.75$ m et la perméabilité de la matrice poreuse $k_p = 7.2\,10^{-13}\,\mathrm{m}^2$ (voir ch.2 § A.2.2), on obtient :

$$\begin{aligned} K &= \frac{\rho g}{\mu}\left(k_p + \frac{1}{6}\frac{me^3}{L}\right) \\ &= 10^7\left(7.2\,10^{-13} + 8.4\,10^{-14}\right) \\ &= 8.0\,10^{-6}\ \mathrm{m/s} \ = \ 2.9\ \mathrm{cm/h} \end{aligned}$$

La contribution du réseau de fissures serait donc beaucoup plus faible que celle de la matrice poreuse. Ceci est peu probable vu l'allure des courbes de percée obtenues sur les « cubes » de milieu poreux fissuré, qui présentent une sortie extrêmement rapide du traceur (voir ch.4 § B). Les sources d'erreurs dans ce calcul sont très nombreuses :

• Les hypothèses sous lesquelles cette formule a été obtenue sont fortes (vitesse de l'écoulement constante dans la fissure et parois imperméables).

• La géométrie utilisée n'est pas exactement celle de notre milieu poreux fissuré. En effet, nous avons tous les 5 cm une fissure perpendiculaire à l'écoulement sur toute la section du milieu et les fissures sont décalée d'une strate à l'autre (voir figure A.3.3).

• L'ouverture des fissures est mal connue. Le calcul qui permet d'obtenir l'ordre de grandeur utilisé est entachée d'une erreur très importante.

En conclusion, nous ne sommes pour l'instant pas capable d'obtenir une valeur fiable de la conductivité hydraulique du milieu poreux fissuré, que ce soit expérimentalement ou théoriquement.

A.4 Les systèmes d'injection

A.4.1 Système d'injection sur les colonnes et le petit « cube »

Pour effectuer des injections dans les colonnes et dans le petit « cube » nous avons utilisé des pompes à piston (Gilson), conçues pour maintenir un débit constant même si la pression imposée en sortie de pompe est élevée. Elles peuvent fonctionner sur une gamme de débits s'étalant de 0.05 à 5 mL/mn.

• Pour les colonnes, la vitesse de Darcy de l'écoulement q ainsi imposée est comprise entre 0.12 et 12 cm/h.

• Pour le petit « cube », les débits les plus faibles n'ont pas été utilisés. En effet, vu les volumes d'eau mis en jeu, les durées d'expériences seraient déraisonnables. Avec la pompe utilisée, la vitesse de Darcy q de l'écoulement peut atteindre 0.75 cm/h.

Par mesure de précaution, le débit moyen réel de l'écoulement est systématiquement mesuré par l'intermédiaire de pesées. Sur quelques expériences, des balances reliées à une centrale d'acquisition (Campbell) nous ont permis de vérifier la stabilité dans le temps de sa valeur, qui était très bonne (voir paragraphe B.7.4 de ce chapitre).

Pour changer le fluide injecté, on utilise un commutateur hydraulique de voies qui permet de basculer « instantanément » d'un réservoir à l'autre. De plus, le tuyau d'alimentation de la pompe peut être vidangé à l'aide d'une seringue. Ainsi, on évite au maximum le mélange des fluides dans les tuyaux. Cette hypothèse de basculement « instantané » sera vérifié au paragraphe B.7.3 de ce chapitre.

A.4.2 Système d'injection sur le grand « cube »

Toute nos expériences sont réalisées sous l'hypothèse de régime d'écoulement permanent. Le débit d'injection doit donc être le plus stable possible. D'autre part, le système doit permettre d'injecter des solutions différentes en évitant les mélanges. Au vu de ces contraintes et des volumes mis en jeu dans le grand « cube », nous n'avons pas trouvé de système d'injection correspondant à ces critères sur le marché. Celui-ci a donc été entièrement conçu et fabriqué par Michel Ricard au LTHE.

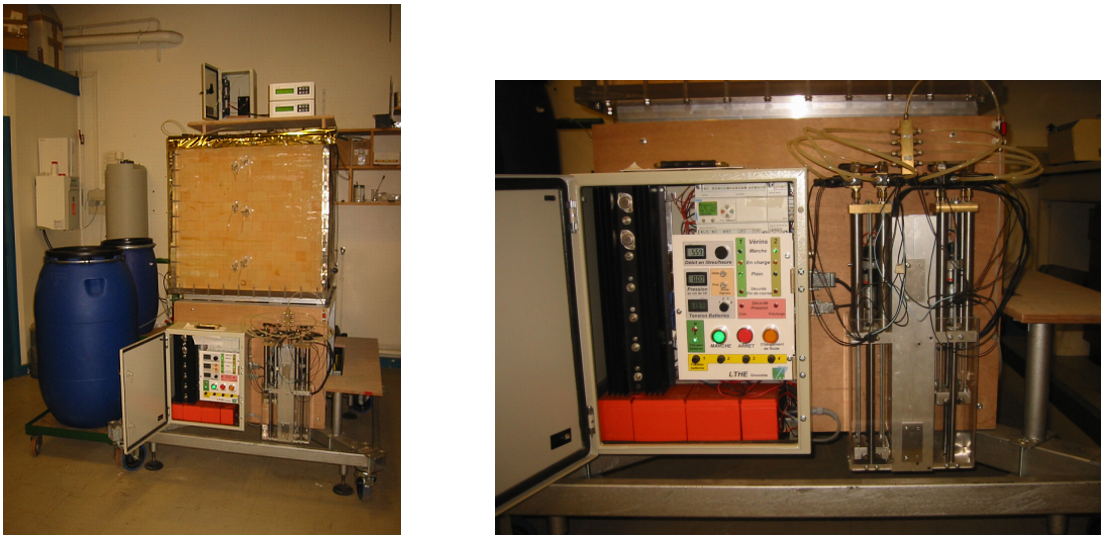
Sur la figure 2.23 (a), tous les éléments du grand « cube » sont visibles. On reconnaît l'empilement de cubes poreux élémentaires, confiné entre des plaques de plexiglas. A gauche sur la photo se trouvent deux réservoirs destinés à contenir les solutions à injecter. Un système de vannes permet de basculer de l'un à l'autre et de les purger.

Le système d'injection est visible de plus près sur la figure 2.23 (b). Deux jeux de quatre vérins sont reliés alternativement aux quatre orifices d'alimentation situés sous le grand « cube ». Ces

vérins sont commandés par un automate, situé sur la gauche de la photo.

Pour comprendre le principe de fonctionnement de ce dispositif, plaçons-nous dans la situation initiale où seul le jeu de vérins de gauche est connecté au « cube » et fonctionne, alors que le jeu de droite est plein et arrêté. Lorsque les vérins de gauche atteignent 90% de leur course, ceux de droite se mettent en route et restent connectés au rejet jusqu'à ce qu'ils atteignent leur vitesse nominale. Celle-ci est calculée par l'automate, en fonction du débit réglé à l'aide d'un potentiomètre sur le panneau de commande. La connection au « cube » bascule alors d'un jeu de vérins à l'autre. Les vérins vides se remplissent rapidement et ne fonctionneront de nouveau que lorsque ceux de droite auront atteint 90% de leur course.

Lorsque l'alimentation bascule d'un réservoir à l'autre, un des jeux de vérins contient inévitablement un mélange des deux fluides. Pour éviter que ce mélange ne soit injecté dans le dispositif, l'ouverture manuelle d'une vanne permet de connecter les vérins actifs directement au rejet. Rien ne sera donc injecté dans le grand « cube » pendant la durée nécessaire pour vider ces vérins, qui reste de toutes façons largement négligeable devant la durée totale d'une expérience.



(a) (b)

Fig. 2.23: Photos du dispositif expérimental entourant le grand « cube » (a) et de son système d'injection en particulier (b).

A.5 La saturation

Pour quantifier la saturation d'un milieu poreux, on utilise le taux de saturation s, défini par le rapport entre le volume d'eau contenu dans la matrice et le volume des pores, soit $s = \theta/n$, où θ est la teneur en eau volumique du milieu et n sa porosité. On notera θ_s sa teneur en eau à saturation.

Expérimentalement, il faut prendre quelques précautions pour parvenir à une bonne saturation du milieu. Tout d'abord, on peut éviter de piéger des bulles dans la matrice poreuse en remplaçant préalablement l'air qu'elle contient par un gaz facilement soluble dans l'eau, comme par exemple le dioxyde de carbone CO_2. Ensuite, on évacue lentement ce gaz en injectant de l'eau dans la colonne dans le sens opposé à la gravité, afin de ne pas établir de chemin d'écoulement préférentiel.

A.5.1 Saturation des colonnes

Pour les colonnes de milieu poreux, un écoulement à une vitesse de Darcy de l'ordre de 0.25 cm/h permet d'atteindre une teneur en eau stable en un temps raisonnable. Ceci correspond à une vitesse réelle plus de dix fois inférieure à la conductivité hydraulique à saturation K_s déterminée au paragraphe A.2.2 de ce chapitre. Les valeurs de θ_s obtenues varient entre 53% et 58% selon les colonnes. Ceci correspond à des taux de saturation s compris entre 86% à 97%.

Dans certaines colonnes, l'eau n'a donc pas rempli toute la porosité. Même en diminuant la vitesse d'injection, nous n'avons pas réussi à atteindre des valeurs de s significativement plus élevées. On en déduit qu'une partie des pores, probablement l'intérieur de certains globules, n'est probablement pas connectée au reste de la porosité. Ce phénomène est plus ou moins important selon les parallélépipèdes.

A.5.2 Saturation des « cubes »

La saturation du grand « cube » a été beaucoup plus laborieuse. Lors de sa première mise en eau, des problèmes expérimentaux nous ont empêché d'avoir une connaissance directe du volume d'eau injecté à l'intérieur du dispositif. En effet, compte tenu les volumes mis en jeu, la pesée des réservoirs n'est pas possible dans ce cas. Une bonne connaissance du débit et de la durée de l'injection pourrait nous permettre de palier à ce problème... si il n'y avait jamais eu ni fuite, ni désamorçage du dispositif de pompage. Or nous avons eu quelques fuites sur le

grand « cube » et de nombreux désamorçages, parfois pendant une durée inconnue. Il est donc impossible de connaître directement la quantité d'eau contenue dans le grand « cube ». Mais nous verrons au paragraphe B.1 du chapitre 3 que la teneur en eau θ d'un milieu et donc son taux de saturation s peuvent être estimés grâce à l'analyse des courbes de percée.

Cette méthode sera systématiquement utilisée pour confirmer les valeurs de teneur en eau du petit « cube » obtenues par l'intermédiaire de pesées. En effet, nous avons souvent été tributaires de petites fuites en entrée de ce dispositif expérimental et nous avons constaté que sa masse peut varier assez fortement lorsqu'il n'est pas utilisé pendant quelques temps.

Le tableau 4.1 du chapitre 4 récapitule les valeurs de θ ainsi obtenues. Pour le petit « cube », la teneur en eau varie entre 52% et 58%, alors qu'elle se situe entre 46% et 53% pour le grand « cube ». Une valeur atypique de θ à 61% a même été atteinte avec le second dispositif lors d'une injection très lente.

A.6 Synthèse

Nous avons décrit dans cette partie le matériau sur lequel nous avons travaillé ainsi que les dispositifs expérimentaux à notre disposition, dont certains ont été développés au LTHE pour cette étude.

Ce matériau est une argile cuite appelée mullite, dont la structure est assez originale. En effet, il est principalement composé de globules creux liés par des agrégats irréguliers. Cette géométrie explique sa très forte porosité, estimée à 64%, dont une partie non négligeable se trouve à l'intérieur des globules.

Afin d'étudier les mécanismes qui régissent les écoulements à travers un milieu poreux fissuré, nous avons construit deux dispositifs expérimentaux : les « cubes ». Des cubes élémentaires de milieu poreux y sont empilés avec une géométrie originale pour former en laboratoire un massif poreux fissuré contrôlé. Pour pouvoir mettre en évidence l'influence des fissures, nous avons également construit des colonnes du milieu poreux constituant la matrice du milieu poreux fissuré.

Dans la prochaine partie, nous allons décrire et justifier la méthodologie utilisée dans toutes nos expériences.

B ... ET MÉTHODE

B.1 Le principe des expériences

Les expériences sur les colonnes de milieu poreux ou sur les « cubes » de milieu poreux fissuré sont réalisées suivant le même principe que des études de colonnes de laboratoire classiques (Gaudet 1978, Villermaux 1985, Martins 1993, Pallud 2000, Szenknect 2003).

Après avoir établi un régime d'écoulement permanent, on injecte en entrée du dispositif un soluté de concentration connue. La variation de la concentration de ce soluté en sortie du milieu constitue sa « réponse » (voir figure 2.24), dont l'analyse nous permet de caractériser l'écoulement et le transport dans la colonne ou dans le « cube ». Dans nos travaux, le seul soluté que nous avons utilisé est un traceur de l'eau.

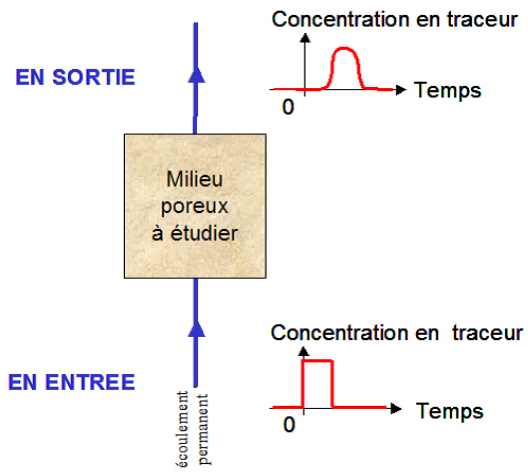


FIG. 2.24: Principe des expériences de transferts de traceur en colonne de milieu poreux ou sur les « cubes » de milieu poreux fissuré.

B.2 La méthode d'analyse des données

B.2.1 Courbe de percée adimensionnée

Un créneau de soluté de concentration C_0 est injecté en entrée du milieu à étudier pendant une durée notée τ. En sortie, la concentration de soluté C mesurée en fonction du temps fournit une courbe de percée (Villermaux 1985, Jury et Roth 1990, Gaudet et Vauclin 2005).

Pour comparer des expériences réalisées dans des conditions différentes, les résultats doivent être adimensionnés. D'un coté, la concentration C sera exprimée en pourcentage de la concentration en soluté dans la solution d'injection C_0. De l'autre, on ne travaillera pas avec le temps, mais avec le volume de solution V écoulé depuis le début de l'injection de soluté, adimensionné par le volume d'eau contenu dans le milieu V_0. Lorsque le milieu est saturé, ce volume est égal au volume de pores V_p.

Une courbe de percée adimensionnée représente donc la variation de C/C_0 en fonction de V/V_0. Un exemple est représenté en figure 2.25.

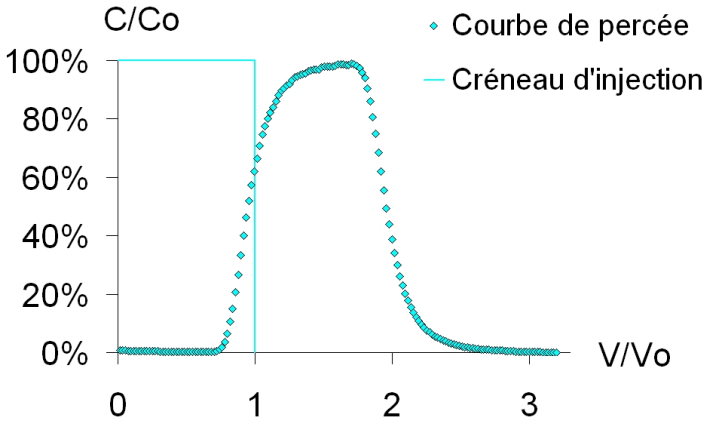


FIG. 2.25: Exemple de courbe de percée sur la colonne de 20 cm à Q = 0,5 mL/mn.

B.2.2 Méthode des moments temporels

Pour analyser les courbes de percée, on utilise la méthode des moments temporels (Jury et Roth 1990, Schoen *et al.* 1999, Szenknect 2003, Pang *et al.* 2003, Gaudet et Vauclin 2005). Si l'on choisit l'origine des temps au début de l'injection du soluté, le moment d'ordre n de la courbe de percée est défini par :

$$M_n = \int_0^\infty t^n \, C(t) \, dt$$

Moment d'ordre 0

Le moment d'ordre 0 de la courbe de percée M_0 donne accès au bilan de masse du soluté noté BM. Il est défini par le rapport de la quantité de soluté ressorti de la colonne (ou du « cube ») et de la quantité de soluté qu'on y a injecté. En effet, la quantité de soluté injecté dans le milieu poreux vaut $Q.C_0.\tau$ mol (Q est le débit d'injection, τ sa durée et C_0 la concentration du soluté dans la solution injectée). La quantité ressortie s'écrit elle $Q.M_0$ mol. On obtient donc :

$$BM = \frac{\textit{Quantité de soluté ressorti}}{\textit{Quantité de soluté injecté}} = \frac{\int_0^\infty C(t)\,dt}{C_0.\,\tau}$$

• Si $BM < 1$, le soluté n'est pas totalement ressorti du massif poreux. Il y a donc subi des transformations irréversibles (décroissance radioactive, réaction chimique ou adsorption irréversible sur la matrice par exemple).
• Si $BM = 1$, le soluté a subi des transformations réversibles ou pas de transformation du tout.

On voit bien ici l'avantage de travailler avec un créneau d'injection. En effet, imposer un échelon de soluté ne permettrait pas de travailler sur le bilan de masse.

Moment d'ordre 1

Le moment d'ordre 1 de la courbe de percée M_1 donne accès au facteur de retard R du soluté par rapport à l'eau (Gaudet et Vauclin 2005). Si on note t_s son temps de séjour moyen, R est défini par $t_s^{soluté}/\,t_s^{eau}$.
$\rightarrow$ t_s^{eau} est le temps convectif moyen nécessaire à l'eau pour traverser la colonne. Il s'obtient par $t_s^{eau} = L/v$, où L est la longueur du milieu poreux et v la vitesse réelle de l'écoulement. Si l'on souhaite introduire le vitesse de Darcy q et la teneur en eau θ, on peut écrire $t_s^{eau} = L.\theta/q$. On peut également l'exprimer à l'aide du volume d'eau dans les pores V_0 et du débit Q : $t_s^{eau} = V_0/Q$.
$\rightarrow$ $t_s^{soluté}$ temps de séjour moyen du soluté s'obtient lui par $t_s^{soluté} = M_1/M_0 - \tau/2$.

• Si $R < 1$, le soluté migre plus vite que les molécules d'eau. C'est le cas par exemple lorsque se produit le phénomène d'exclusion anionique. Par exemple, un soluté chargé négativement va être repoussé par une matrice argileuse, elle aussi chargée négativement. Tout se passe alors comme si le soluté n'avait pas accès à un certain volume d'eau proche du solide et ne voyait donc pas toute l'eau contenue dans le milieu poreux (Schoen 1996, Pallud 2000).

• Si $R > 1$, le soluté a subi des interactions qui l'ont ralenti par rapport aux molécules d'eau, comme par exemple des phénomènes d'adsorption (Gaudet et Vauclin 2005).

• Si $R = 1$, le soluté a traversé la matrice poreuse avec la même vitesse moyenne que l'eau.

Moment d'ordre 2

Le moment d'ordre 2 de la courbe de percée renseigne sur son étalement. Il pourra être comparé aux variances de courbes théoriques obtenues dans le cadre de modèles et relié aux paramètres intervenant dans ces derniers.

Pour obtenir les moments d'une courbe de percée expérimentale, nous avons tout d'abord utilisé des programmes développés au LTHE à l'aide du logiciel de calcul Mathcad. Les points expérimentaux sont lissés grâce à une fonction spline cubique. Une interpolation cubique est ensuite réalisée pour obtenir les points qui serviront aux calculs des moments.

Mais par la suite, nous avons travaillé avec le logiciel STANMOD (Simunek *et al.* 1999, Leij et Van Genuchten 2002), qui permet un traitement plus automatisé du problème (voir ch. 1 § B.1.2 et § B.2.3).

B.3 Le choix du traceur

D'après le Glossaire international d'hydrologie (Hubert 2001), un traceur est une « *substance aisément décelable qu'on peut introduire en faible quantité dans une eau courante, de surface ou souterraine, pour matérialiser les trajectoires des particules ou mesurer des caractéristiques de l'écoulement* ».

Théoriquement, les seuls véritables traceurs de l'eau sont ses propres isotopes, par exemple des molécules d'eau contenant des atomes de deutérium (^{2}H), de tritium (^{3}H) ou d'oxygène 18 (^{18}O). Les conditions de manipulation du tritium sont contraignantes car il s'agit d'un radioélément, mais il est tout à fait possible de les utiliser dans des laboratoires équipés (Gaudet 1978, Szenknect 2003). Cependant, à cause du coût élevé des analyses nécessaires, leur usage ne peut être systématique.

En laboratoire, on utilise souvent des traceurs anioniques, comme les ions bromures Br^- (Schoen 1996, Pallud 2000), ou chlorures Cl^- (Gaudet 1978, Martins 1993, Schoen *et al.* 1999). Cependant, ces ions peuvent interagir avec la matrice solide lorsque celle-ci est chargée. Le phénomène d'exclusion anionique a été observé et quantifié par Schoen (1996) et par Pallud (2000)

sur un sol réel. Dans ce travail, on s'attend à ce que l'argile consolidée utilisée soit inerte en raison de son procédé de fabrication (voir ch. 2 § A.1).

Les ions bromures Br^- ont donc été choisis pour leur coût peu élevé et leur facilité d'analyse. Ils sont contenu dans des solutions salines de bromure de potassium KBr. On vérifiera dans le paragraphe B.5 de ce chapitre qu'ils ont bien les caractéristiques attendues d'un traceur de l'écoulement dans le milieu étudié. Mais auparavant, il nous faut déterminer une méthode de mesure de la concentration en bromures fiable, simple à mettre en oeuvre et permettant de faire des mesures enregistrables en continu.

B.4 Les mesures de concentration

Pour mesurer la concentration en bromures dans une solution, on utilise classiquement des méthodes d'analyse chimique, comme l'électrophorèse capillaire (Pallud 2000) ou la chromatographie ionique (Schoen 1996). Tran-Ngoc *et al.* (2007) font eux des mesures de densité de solution saline. Cependant, aucune de ces techniques ne permet d'obtenir simplement des mesures en direct et en continu.

Nous avons choisi de suivre cette concentration par conductimétrie. Après avoir montré sous quelles hypothèses la conductimétrie nous donnera accès à la concentration en Br^-, nous décrirons le matériel utilisé pour effectuer les mesures. Nous validerons ensuite cette méthode en comparant les résultats obtenus à des analyses chimiques réalisées ponctuellement dans d'autres laboratoires.

B.4.1 Conductimétrie : un peu de théorie

La conductivité d'une solution aqueuse est définie par $\gamma = \sum \gamma_i = \sum |z_i|.C_i.\Lambda_i$, où la sommation s'effectue sur chacun des ions présents dans la solution. γ_i est la contribution de l'ion i à la conductivité totale de la solution, $|z_i|$ la valeur absolue de son nombre de charge, C_i sa concentration et Λ_i sa conductivité molaire (Didier 1997). Cette dernière est directement liée à la mobilité de l'ion dans la solution et dépend donc de la température.

Si on admet que les ions Br^- et K^+ sont prépondérants dans la solution qui circule dans la matrice poreuse et que leurs concentrations sont et restent égales, la conductivité de cette solution s'écrit : $\gamma = C_{Br^-}.\Lambda_{Br^-} + C_{K^+}.\Lambda_{K^+} = (\Lambda_{Br^-} + \Lambda_{K^+}).C_{Br^-}$.
D'après Lide (1991), $\Lambda_{Br^-} = 78.1\ 10^{-4}$ S.m^2/mol et $\Lambda_{K^+} = 73.5\ 10^{-4}$ S.m^2/mol à 25°C.

La conductivité de la solution est donc proportionnelle à la concentration en ions bromures. Cette relation est applicable à la solution d'injection, où $\gamma_0 = (\Lambda_{Br^-} + \Lambda_{K^+}).C_0$.
On obtient donc finalement :

$$\boxed{\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{C_{Br^-}}{C_0}}$$

Rappelons que pour que cette relation soit vraie tout au long d'une expérience, la température doit être constante, car les conductivités molaires Λ_i dépendent de ce paramètre.

B.4.2 Conductimétrie : le matériel utilisé

Les mesures ont été réalisées à l'aide de conductimètres Pharmacia, équipés de cellules que l'on place sur le trajet du fluide. Celles-ci permettent de mesurer à la fois la conductivité et la température. Pour que les mesures soient valables même si la température varie pendant l'expérience, l'unité de contrôle de l'appareil réalise directement une correction adaptée. Pour nos expériences, une compensation de 2.0% par degré est appliquée autour d'une température de référence de 20.0 °C. Ces valeurs sont celles recommandées par le constructeur.

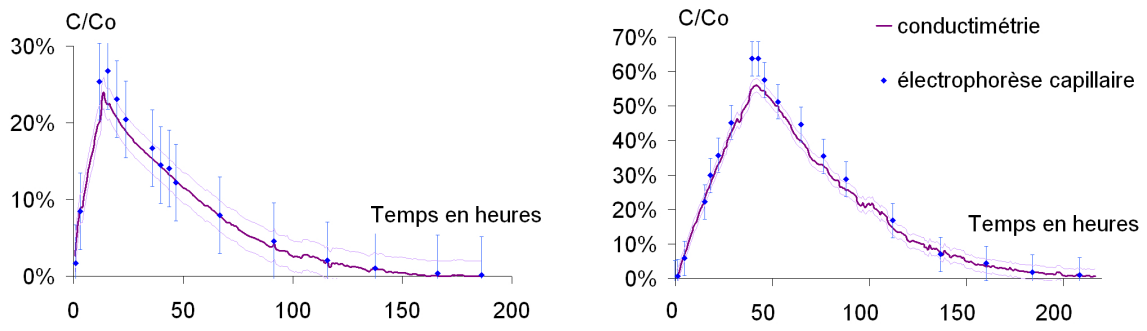
D'autre part, afin d'optimiser leur précision, ces appareils nécessitent un réglage de leur gamme de conductivité active. Lors de nos expériences, la valeur maximale de cette plage est réglée à la conductivité de la solution d'injection γ_0 et sa valeur minimale à 0 μS/cm. A titre indicatif, une solution de 1 g/L de KBr à 20 °C correspond théoriquement à une conductivité de 1.25 mS/cm. L'eau pure utilisée a une conductivité toujours inférieure à 5 μS/cm et plutôt de l'ordre de 1 à 2 μS/cm lorsqu'elle n'a pas été stockée et que l'eau du robinet n'est pas particulièrement chargée.

Des essais de répétitivité ont montré qu'il est raisonnable de considérer que les mesures effectuées dans ces conditions sont entachées d'une incertitude de l'ordre de 2% de γ_0. Notons qu'il est nécessaire de recalibrer très régulièrement les constantes de cellules. Tant que les expériences ne durent pas trop longtemps, la dérive de cette valeur n'a pas de grande influence sur les résultats puisque nous ne travaillons que sur des données relatives. Pour les expériences longues, nous prendrons la précaution de placer deux capteurs en série sur le trajet du fluide.

Ces conductimètres sont munis d'une sortie qui fournit une tension proportionnelle à la conductivité de la solution et qui peut être reliée directement à une centrale d'acquisition. Ces appareils permettent donc à la fois de visualiser la mesure en direct sur l'écran de l'unité de contrôle et de l'enregistrer en continu à un pas de temps choisi. Si on le souhaite, on peut également programmer la centrale d'acquisition pour enregistrer uniquement la moyenne de mesures réalisées à un pas de temps plus fin.

B.4.3 Validation de la méthode conductimétrique par électrophorèse capillaire

Des analyses chimiques par électrophorèse capillaire ont été réalisées à la Section d'Application des Traceurs (SAT) du CEA de Grenoble. Cette méthode est basée sur les différences de mobilités des ions présents dans la solution (Skoog *et al.* 1997, Rouessac et Rouessac 2004, Skoog *et al.* 2003). Leur séparation se fait sous l'influence d'un champ électrique dans un capillaire rempli d'une solution tampon. Un détecteur UV placé à l'extrémité de ce capillaire donne



(a) $V_{inj} = 0.31\ V_0$ (b) $V_{inj} = 0.97\ V_0$

FIG. 2.26: Mesures de concentrations par conductimétrie et par électrophorèse capillaire sur deux courbes de percée obtenues sur le grand « cube » à Q = 5 L/h avec des volumes de traceur injectés différents.

accès au spectre d'absorbance des ions passant devant le capteur en fonction du temps. L'aire sous les pics obtenus permet de remonter à la concentration de chaque ion par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage.

Cependant, la répétitivité de cette méthode ne permet pas une automatisation du traitement des spectres. Pour un même opérateur qui effectue des répétitions sur un même échantillon en établissant à chaque fois une nouvelle courbe d'étalonnage, l'écart entre les résultats peut atteindre 10% (Szenknect et Yahiaoui, communication personnelle). En effet, le logiciel lié à l'appareil demande à l'opérateur de choisir les points entre lesquels chaque pic doit être intégré, ce qui n'est pas univoque lorsqu'il existe un bruit de fond non négligeable. De plus, dans notre cas, il existe une source d'incertitude supplémentaire. Certains de nos échantillons ont dû être dilués, et ce jusqu'à 20 fois pour les concentrations les plus élevées. Sur la figure 2.26 (a) et (b), on a choisi de représenter des incertitudes de 5% de la concentration en bromure relative sur les mesures obtenues par électrophorèse capillaire.

On voit que les courbes de percée adimensionnées obtenues par conductimétrie et par électrophorèse capillaire sont très proches, sauf pour les valeurs de concentration les plus élevées.

Même si ces résultats nous ont rassuré quant à la fiabilité des mesures par conductimétrie, nous nous sommes intéressé à une autre technique d'analyse.

B.4.4 Validation de la méthode conductimétrique par chromatographie ionique

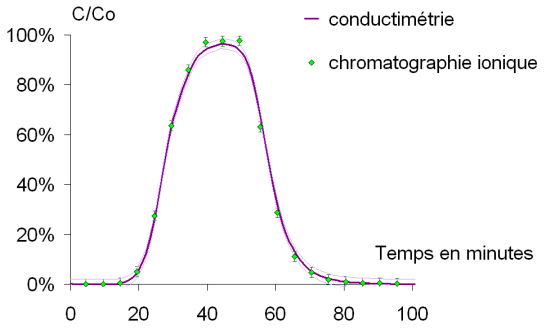


FIG. 2.27: Mesures de concentrations par conductimétrie et par chromatographie ionique sur une courbe de percée obtenue sur la colonne de 10 cm à Q = 5 mL/mn.

Par la suite, des analyses chimiques ont été réalisées par chromatographie ionique dans l'équipe géochimie environnementale du Laboratoire de Géophysique Interne et de Tectonophysique (LGIT) de Grenoble. Cette méthode permet de séparer les constituants d'un mélange lors de leur migration à travers une résine chargée (Skoog *et al.* 1997, Rouessac et Rouessac 2004, Skoog *et al.* 2003). En effet, la vitesse des ions en solution dépend de l'interaction électrostatique qu'ils subissent de la part de la résine. Avec cette méthode, il n'y a presque pas de bruit de fond sur les spectres obtenus. On a estimé les incertitudes de mesures à 2% sur la concentration en bromure relative. Sur la figure 2.27, on voit que la concordance entre les mesures obtenues par conductimétrie et celles issues de chromatographie ionique est excellente.

B.4.5 Conclusion

L'électrophorèse capillaire et la chromatographie ionique ont montré que les résultats obtenus par conductimétrie sont fiables. On leur associera une incertitude de 2% de la conductivité de la solution d'injection γ_0.

Les conductimètres utilisés permettent de visualiser les mesures en direct. De plus, en les associant à une centrale d'acquisition, on peut enregistrer la concentration en Br^- en continu et à un pas de temps réglable en fonction du type d'expérience.

Nous avons tout de même continué à effectuer périodiquement des prélèvements et des analyses chimiques (voir ch. 4 § A et § G). Ces vérifications ont confirmé les résultats présentés dans ce paragraphe.

B.5 Les ions Br^- peuvent-ils être considérés comme un traceur de l'eau dans le milieu étudié ?

Une série d'expériences (voir tableau 2.7) a été réalisée pour savoir si les ions Br^- peuvent être utilisés comme traceur de l'eau dans le matériau étudié. Les injections sont réalisées sur une colonne de 20 cm, avec des vitesses d'écoulement, des concentrations en traceur et des volumes de traceur injectés variables.

La valeur du bilan de masse BM dépend directement des concentrations en traceur mesurées en sortie de colonne à chaque pas de temps et de la concentration de la solution d'injection. On a montré que les mesures de C/C_0 sont entachées d'une erreur de l'ordre de 2% (voir paragraphe B.4 de ce chapitre). Aux incertitudes de mesures près, on peut donc dire que les bilans de masse de cette série d'expériences peuvent donc être considérés comme égaux à 1.

De même, le facteur de retard R dépend de la vitesse de Darcy de l'écoulement q et de la teneur en eau du milieu θ car $R = L.\theta/q$ (L est la longueur de la colonne). q et θ sont tous deux mesurés par des pesées pendant les expériences. Il semble raisonnable de considérer que les valeurs de R obtenues sont entachées d'une erreur de quelques pourcents. De nouveau, tous les facteurs de retard de cette série de mesure peuvent donc être considérés comme égaux à 1.

Puisqu'aux incertitudes de mesures près $BM = 1$ et $R = 1$, les ions bromures issus d'une solution de bromure de potassium peuvent donc être considérés comme un traceur de l'eau fiable dans le matériau que nous étudions.

Cependant, afin d'homogénéiser les résultats obtenus, toutes les données de courbes de percée ont été traitées afin d'obtenir des bilans de masse et facteurs de retard strictement égaux à 1. En effet, lorsque l'on compare différentes courbes de percée, quelques pourcents d'écart sur ces valeurs pourraient masquer les effets que l'on cherche à observer (voir ch. 3 § B.1).

Date de l'expérience	24/4/03	25/4/03	28/4/03	29/4/03	30/4/03
Bilan de masse BM	1.00	1.00	1.02	0.99	0.98
Facteur de retard R	0.99	0.96	0.98	0.98	0.99

Date de l'expérience	09/5/03	20/5/03	21/5/03	03/6/03	04/6/03
Bilan de masse BM	0.97	1.02	0.99	0.96	0.98
Facteur de retard R	0.99	1.00	1.00	0.97	0.99

TAB. 2.7: Bilans de masse et facteurs de retard des ions Br^- obtenus sur des expériences en colonne de 20 cm. Les injections sont réalisées sous différentes conditions expérimentales.

B.6 Influence des paramètres d'injection

B.6.1 Influence de la concentration du traceur

Les solutions de bromure de potassium utilisées sont réalisées à partir de sels. En théorie, en dissolvant 1 g de ce sel dans 1 L d'eau pure, on obtient une solution dont la concentration en bromures est de 9.2 10^{-3} mol/L, car la masse molaire du KBr est de 109 g/mol. Or, ces sels ne peuvent être conservés en milieu anhydre au LTHE. Le bromure de potassium que nous avons utilisé se présente donc sous forme de cristaux hydratés. Dans une solution de traceur à 1 g/L par exemple, la concentration réelle en Br^- est inférieure à la valeur mentionnée ci-dessus. Nous ne connaissons donc a priori qu'un ordre de grandeur de la concentration d'injection C_0. A chaque expérience, cette valeur sera donc mesurée.

De plus, il faut s'assurer que les courbes de percée obtenues sont indépendantes de cette valeur. En la faisant varier, on pourrait mettre en évidence d'éventuels phénomènes d'interaction avec le milieu poreux.

Il faut également s'affranchir des problèmes d'instabilité hydrodynamique qui peuvent se produire. En effet, le traceur et l'eau pure injectés dans le milieu poreux n'ont pas exactement la même densité (De Marsily 1981).

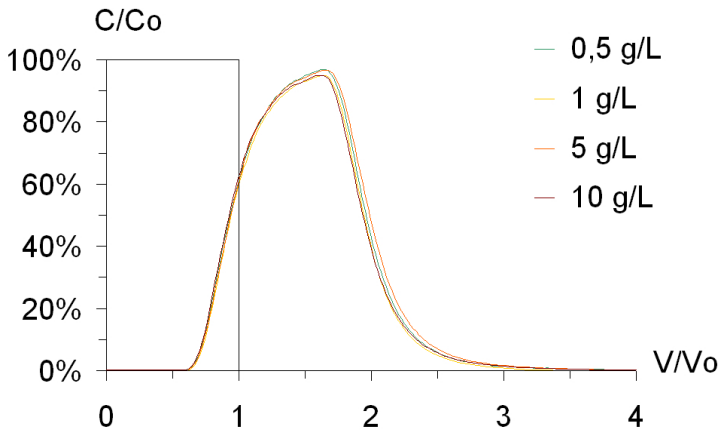


FIG. 2.28: Influence de la concentration du traceur dans la solution d'injection. Les parties descendantes des courbes à 0.5 et 5 g/L sont légèrement décalées car le volume de traceur injecté lors de ces expériences est supérieur à V_0.

Une série d'expériences a donc été réalisée sur la même colonne de 20 cm, à un débit de 5 mL/mn (soit une vitesse de Darcy de 12 cm/h), en injectant à peu près toujours le même volume de traceur, en faisant varier la concentration en traceur C_0 dans la solution d'injection (voir figure 2.28).

Compte tenu des incertitudes associées à ces mesures (voir ch. 2 § B.4), on considère que ces courbes de percée sont similaires. Ceci nous conforte dans l'idée que le milieu poreux est inerte face aux ions Br^-. De plus, même à une concentration de 10 g/L, aucun effet d'instabilité ne semble troubler les résultats.

Toutes les injections seront réalisées en utilisant comme traceur une solution de bromure de potassium à $C_0 = 1\,\mathrm{g/L}$.

B.6.2 Influence du volume de traceur injecté

La figure 2.29 représente les courbes de percée obtenues toujours sur la même colonne de 20 cm, à un débit de 5 mL/mn, avec une solution de KBr à 1 g/L, mais en faisant varier le volume de traceur injecté. Pour chaque expérience, ce volume a été choisi à peu près égal à un certain nombre de fois le volume d'eau contenu dans la colonne V_0.

On constate sur la figure 2.29 (a) que les montées des courbes de percée se confondent parfaitement, ce qui est rassurant quant à la reproductibilité des expériences. Si le volume injecté est suffisant, la colonne se remplit totalement de traceur. La concentration en Br^- à la sortie est alors celle de la solution injectée.

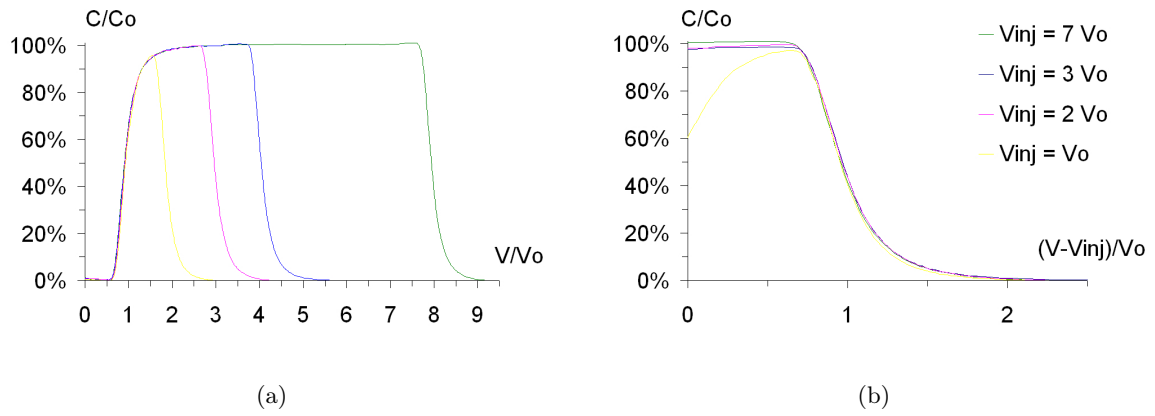


FIG. 2.29: Influence du volume de traceur injecté. Les abscisses sont calées sur le début de l'injection en figure (a) et sur la fin de l'injection en figure (b).

Pour comparer les parties descendantes des courbes de percée, on leur applique un décalage en abscisses afin d'obtenir comme origine la fin de l'injection en traceur (voir figure 2.29 (b)). Une nouvelle fois, les courbes expérimentales se confondent parfaitement.

Nous avons donc montré que les courbes de percée et le comportement du milieu poreux étudié sont indépendants de la quantité de traceur injecté. Les expériences seront donc réalisées en injectant un volume de traceur à peu près équivalent à celui de l'eau contenu dans les pores V_0, afin de ne pas allonger inutilement les durées de manipulations.

L'influence de la variable vitesse d'injection sera discutée dans les chapitres 3 et 4, tout comme l'influence de la longueur de colonne.

B.7 Validations expérimentales des hypothèses de travail

B.7.1 Conditions aux limites latérales

Pour forcer l'écoulement à travers le milieu poreux (ou poreux fissuré), les faces intérieures du dispositif expérimental sont enduites (respectivement striées) de mastic silicone. La figure 2.30 présente une courbe de percée obtenue sur une colonne où cette étanchéité n'a pas été bien réalisée. On voit très nettement qu'une partie du traceur arrive prématurément en sortie de colonne. Ce genre d'anomalie apparaît sur la courbe de percée dès qu'il existe un écoulement préférentiel le long des parois.

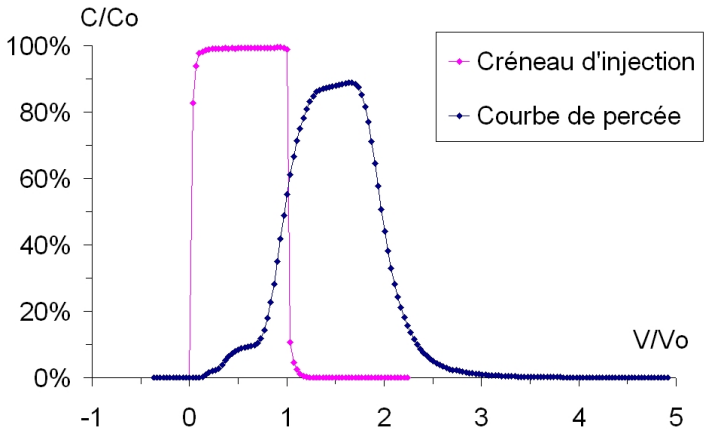


FIG. 2.30: Courbe de percée obtenue sur une colonne de 10 cm à un débit de 5 mL/mn, où l'étanchéité latérale a été mal réalisée. L'enregistrement du créneau d'injection permet de vérifier que le mélange dans les tuyaux est très faible.

B.7.2 Conditions aux limites en entrée et en sortie

En entrée et sortie de colonne, des cônes ont été usinés dans les plaques de plexiglas pour que l'injection et l'évacuation ne se fassent pas en un seul point du milieu poreux, mais bien sur toute la section perpendiculaire à la direction principale de l'écoulement (voir ch. 2 § A.2.1).

Pour quantifier l'influence que peut avoir le mélange dans ces volumes, nous avons réalisé à différents débits l'expérience décrite en figure 2.31 (a). Les plaques inférieures et supérieures de la colonne sont placées l'une contre l'autre, séparées d'un simple joint d'étanchéité. Après avoir établi un régime d'écoulement permanent, on injecte un créneau de traceur dans ce système et on mesure la conductivité de la solution en entrée et en sortie.

Les courbes obtenues à un débit de 1 mL/mn sont présentées en figure 2.31 (b). Elles semblent déformées par rapport à des créneaux car l'échelle de temps est fortement dilatée, mais l'effet du mélange dans le dispositif d'injection est du même ordre que celui présenté en figure 2.30.

La forme des courbes enregistrées en entrée et en sortie du dispositif est la même. Le léger décalage temporel entre les deux est dû au temps nécessaire à l'écoulement pour parcourir la distance qui sépare les deux capteurs. Le mélange qui se produit dans les cônes des plaques inférieure et supérieure est donc tout à fait négligeable.

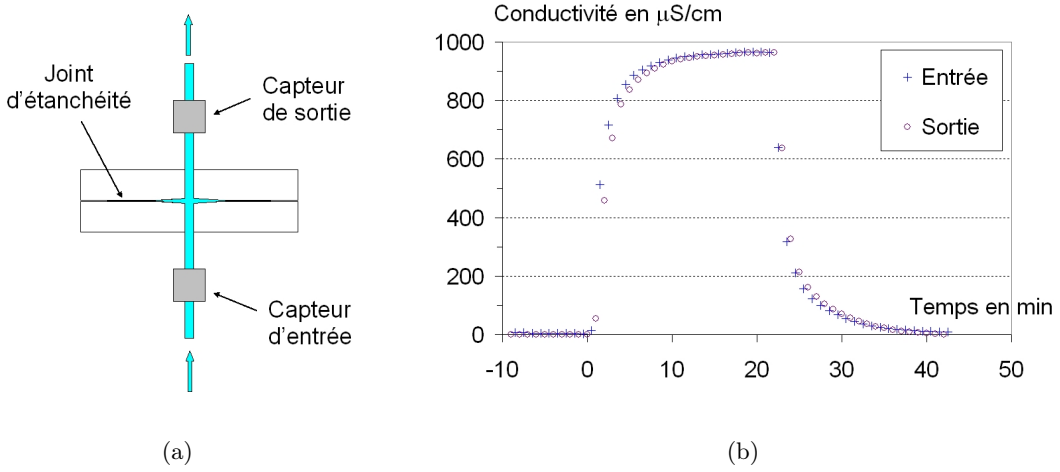


FIG. 2.31: Estimation expérimentale de la qualité des conditions aux limites en entrée et en sortie de colonne. Le dispositif utilisé est décrit en figure (a). En figure (b), on constate qu'il n'y a pas d'effet de mélange dû aux plaques inférieure et supérieure. La déformation des deux courbes est lié à la très forte dilatation de l'échelle de temps.

B.7.3 Influence de l'injection

Grâce à l'expérience décrite au paragraphe précédent, nous avons mesuré la forme réelle du créneau d'entrée induite par le dispositif d'injection. Même si on voit sur la figure 2.30 que sa déformation est très faible à l'échelle d'une courbe de percée, nous avons voulu vérifier qu'elle n'aura pas d'influence sur nos mesures.

Des simulations numériques ont donc été effectuées sous les hypothèse du modèle CD (voir ch. 1 § B.1). La figure 2.32 présente les résultats obtenus sur une injection à 0.5 mL/mn pour la colonne de 10 cm, où l'on a considéré que $\theta = 56\%$ et $D = 0.265$ cm^2/h. Les courbes ont été obtenues en effectuant le produit de convolution du créneau expérimental ou d'un créneau parfait par la réponse impulsionnelle du système. La différence entre les deux est minime. Le dispositif d'injection pourra donc être condidéré comme parfaitement adapté à notre étude.

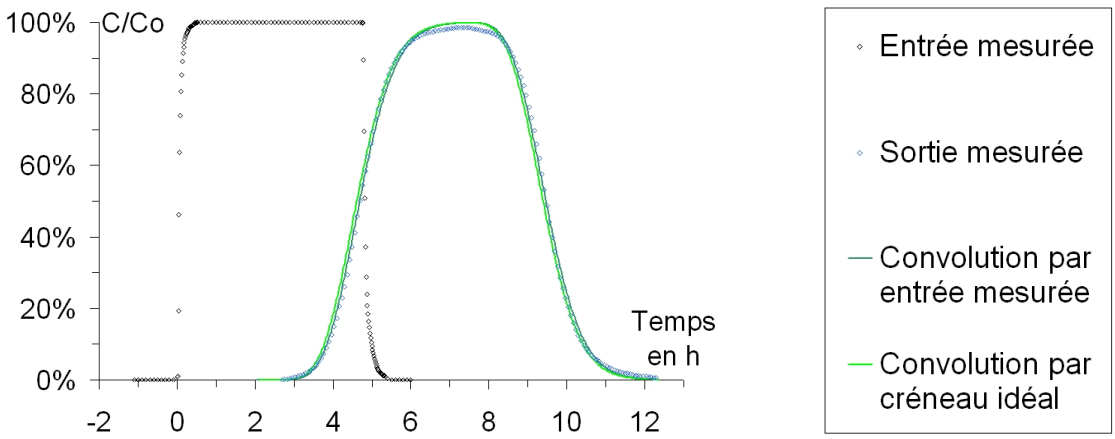


FIG. 2.32: Simulations montrant que la déformation du créneau d'entrée engendrée par le système d'injection aura très peu d'influence sur les courbes de percée enregistrées en sortie.

B.7.4 Régime d'écoulement permanent

Pour les expériences en colonnes et sur le petit « cube », l'injection s'effectue grâce à des pompes à piston (voir ch. 2 § A.4.1). Afin de vérifier que la vitesse de l'écoulement reste constante tout au long des expériences, nous avons enregistré à un pas de temps fin la masse du réservoir d'alimentation et celle du rejet. Ceci nous a permis de remonter au débit de l'écoulement et à ses variations, comme le montre la figure 2.33. La pompe réglée à 5 mL/mn (ou à 2mL/mn) impose un débit réel moyen de 4.89 mL/mn (respectivement 1.97 mL/mn). La vitesse de l'écoulement varie donc globalement très peu, même si pendant de très courts instants, le débit peu baisser jusqu'à 4mL/mn (respectivement 1,5 mL/mn). Nous considérerons donc que l'hypothèse de régime permanent est valide, en prenant cependant soin de systématiquement mesurer le débit réel moyen de l'écoulement.

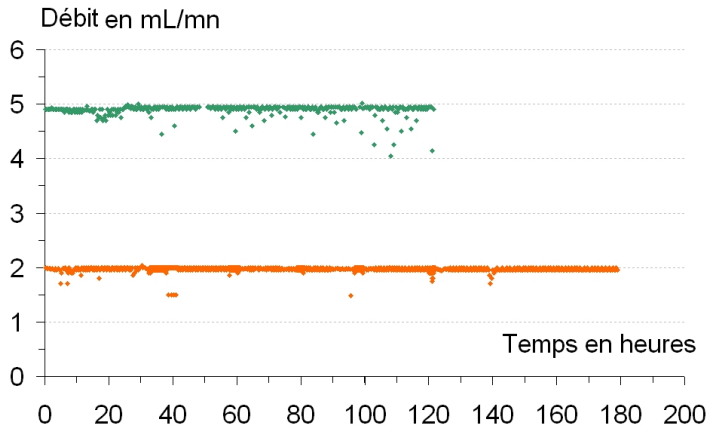


FIG. 2.33: Débit de l'écoulement enregistré à un pas de temps fin pendant des injections à 2 mL/mn et 5 mL/mn sur le petit « cube ». Les valeurs très stables obtenues nous permettent de considérer que le régime d'écoulement est permanent.

B.8 Synthèse : Protocole expérimental

Dans cette partie, nous avons décrit le principe des expériences réalisées en colonnes ou sur les « cubes » (voir figure 2.34).

Un régime d'écoulement permanent est établi dans le milieu saturé. Les systèmes d'injection permettent de basculer instantanément du réservoir contenant de l'eau pure à celui contenant un traceur et inversement. Le débit d'injection est contrôlé lorsque c'est possible par l'intermédiaire de pesées des réservoirs et des rejets. Ces dernières nous permettent également d'avoir accès à la teneur en eau du milieu.

Les ions bromures Br^- dans une solution saline de KBr à 1 g/L sont utilisés comme traceur. Leur concentration est enregistrée en continu par conductimétrie grâce à une centrale d'acquisition. Des prélèvements sont tout de même réalisés régulièrement afin de confirmer ces mesures par des analyses chimiques.

L'étude des courbes de percée obtenues se fait selon la méthode des moments temporels, qui nous a d'ores et déjà permis de valider le choix des ions bromures comme traceur.

Les résultats de l'ensemble des expériences réalisées sur le milieu poreux et sur le milieu poreux fissuré sont présentés dans les deux chapitres suivants.

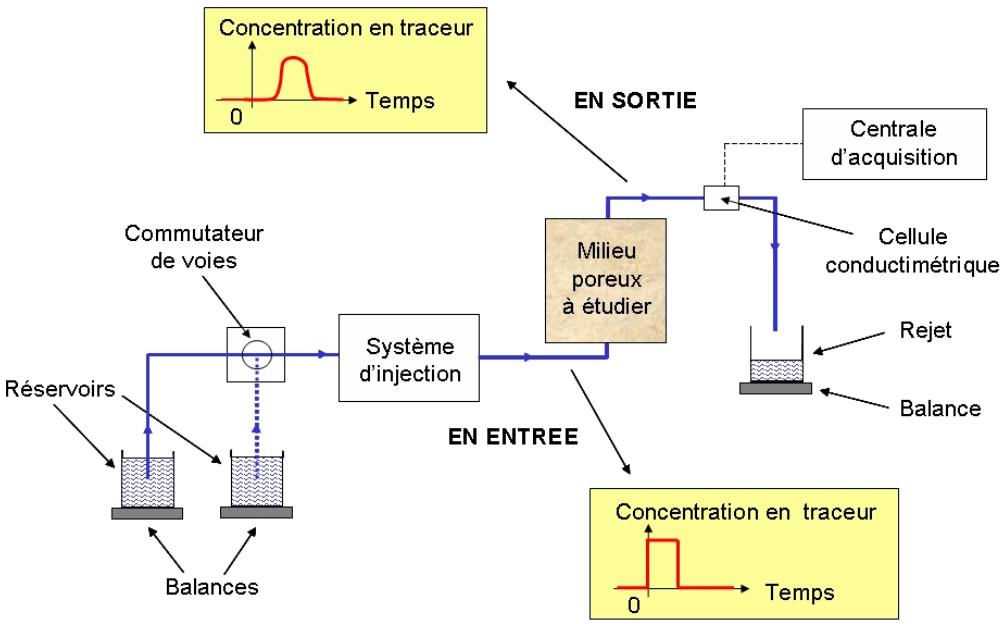


FIG. 2.34: Schéma récapitulatif du dispositif expérimental et du principe des expériences de transfert de traceur en colonne et sur le petit « cube ». Pour le grand « cube », le principe est le même, mais il est impossible de peser les réservoirs et les rejets.

3 Étude du milieu poreux en colonnes

A Rappel des conditions expérimentales 113

B Analyse des courbes de percée 114

B.1 Présentation des expériences réalisées 114

B.2 Influence de la vitesse de l'écoulement sur l'allure des courbes de percée 117

B.3 Influence de la longueur de la colonne sur l'allure des courbes de percée 120

C Modélisation CD du transfert en milieu poreux . . . 123

C.1 Utilisation du modèle 123

C.2 Étude de la dispersion en fonction du nombre de Péclet 125

D Modélisation MIM du transfert en milieu poreux . . 128

D.1 Utilisation du modèle 128

D.2 Étude des paramètres ajustés 129

D.2.1 La fraction d'eau mobile 129

D.2.2 Le coefficient d'échange 131

D.2.3 Le coefficient de dispersion 133

E Comparaison entre les modèles CD et MIM 135

F Synthèse 136

Cette étude du milieu poreux en colonne a pour objectif de déterminer les propriétés hydro-dispersives de ce matériau. En effet, la compréhension des phénomènes au niveau de chaque cube élémentaire est une étape préliminaire à l'étude du massif poreux et fissuré dans son ensemble, qui sera présentée dans le chapitre 4. Les résultats obtenus peuvent être exploités en temps que tels, mais également être vus comme des résultats nouveaux, sur un milieu poreux dont la structure est très particulière.

A Rappel des conditions expérimentales

Ce paragraphe a pour objectif de rappeler les conditions dans lesquelles ont été réalisées les injections sur colonnes. Elles ont d'ores et déjà été détaillées dans le chapitre 2.

Le matériau étudié est une argile consolidée dont la porosité est de l'ordre de 64%. Cette valeur élevée est obtenue grace à une géométrie très particulière du milieu poreux principalement constitué de globules creux (voir ch. 2 § A.1). Sa conductivité hydraulique à saturation est de l'ordre de 2.6 cm/h (voir ch. 2 § A.2.2).

Pour caractériser les transferts dans ce milieu poreux, nous avons créé des écoulements à travers des colonnes de 25 cm^2 de section et de 10, 20 et 40 cm de longueur (voir ch. 2 § A.2.1).

Pour toutes nos expériences, le milieu poreux est préalablement saturé et soumis à un écoulement permanent. Les pompes utilisées permettent de faire varier la vitesse de Darcy de l'écoulement sur une plage de deux ordres de grandeur, entre 0.12 et 12 cm/h (voir ch. 2 § A.4.1).

Les ions bromures Br^- dans une solution saline de KBr à 1 g/L sont utilisés comme traceur de l'écoulement (voir ch. 2 § B.5). Le volume du créneau injecté est toujours de l'ordre de grandeur du volume d'eau contenu dans la colonne saturée. La concentration du traceur est mesurée en continu par conductimétrie et vérifiée ponctuellement grâce à des analyses chimiques (voir ch. 2 § B.4).

B Analyse des courbes de percée

B.1 Présentation des expériences réalisées

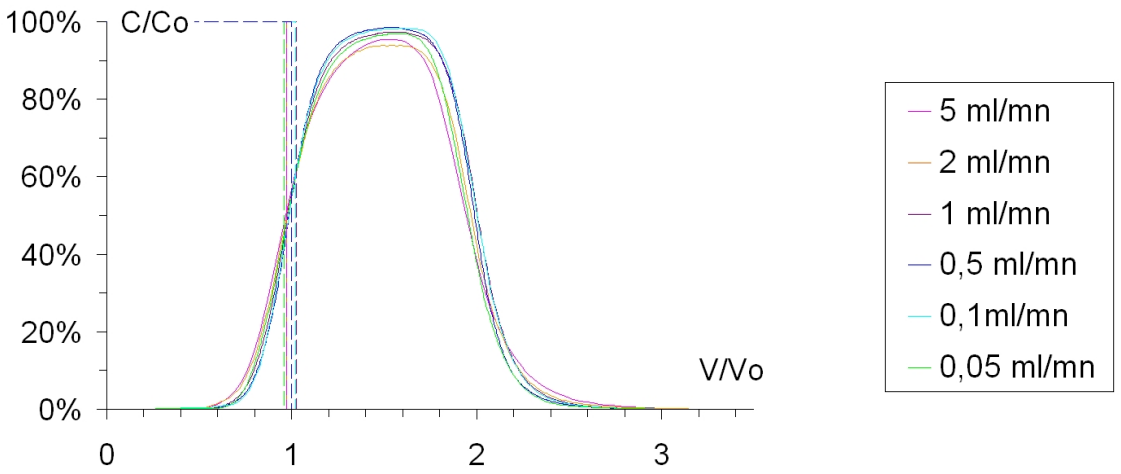
Le tableau 3.1 dresse le bilan des expériences retenues pour l'analyse du milieu poreux étudié. Ces expériences ont le plus souvent été dupliquées. De plus, nous avons travaillé sur plusieurs parallélépipèdes de même longueur. Les différences observées entre les courbes de percée obtenues étaient peu significatives. Nous avons donc choisi de présenter un seul jeu de données par longueur. Les courbes de percée qui correspondent à une même longueur ont été obtenues sur un même échantillon de milieu poreux.

Il a été montré au paragraphe B.5 du chapitre 2 que les ions bromures Br^- sont un traceur de l'écoulement dans le milieu étudié. En effet, les bilans de masse BM et facteurs de retard R des courbes de percée sont toujours très proches de 1. Pour pouvoir comparer les résultats d'expériences réalisées dans des conditions différentes, nous avons appliqué des facteurs multiplicatifs à nos données pour ramener ces valeurs exactement à 1. Pour le bilan de masse BM, il suffit de modifier légèrement la valeur de C_0, concentration du traceur dans la solution d'injection. Pour modifier R, il faut jouer sur la teneur en eau θ du milieu poreux. Le tableau 3.1 présente donc une valeur de θ mesurée par pesée, puis la valeur déduite de $R = 1$. La vitesse réelle de l'écoulement v et le volume de traceur injecté adimensionné ont été calculés en utilisant cette seconde valeur de teneur en eau.

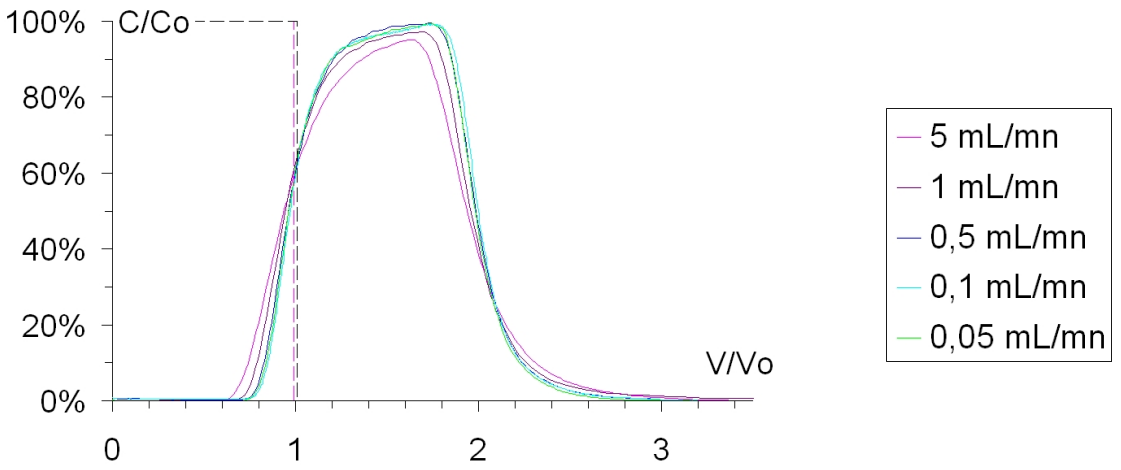
La figure 3.1 présente les courbes de percée adimensionnées obtenues pour chaque longueur de colonne avec le débit d'injection comme paramètre. Le créneau d'injection de traceur y est représenté en pointillés. Les volumes de KBr injectés sont toujours de l'ordre de grandeur du volume d'eau dans la colonne, mais jamais strictement identiques, ce qui rend impossible la comparaison des courbes dans leur globalité. En effet, la forme de leur partie haute est influencée par le volume de traceur injecté. Nous avons donc représenté séparément leurs montées et leurs descentes en figures 3.2 et 3.3. Dans le premier cas, les courbes sont comparables tant qu'aucune injection n'est terminée. Sur la seconde figure, les abscisses ont été décalées afin de faire coïncider les fins des injections. Les courbes sont alors comparables dans leur zone de traînée.

Date de l'expérience	Longueur de colonne L en cm	Débit d'injection Q en mL/mn	Vitesse de Darcy q en cm/h	Vitesse réelle v en cm/h	Durée de l'injection τ en h	Teneur en eau mesurée θ	Teneur en eau déduite de $R=1$ θ	Volume injecté adimensionné V_{inj}/V_0
2005/05/20	10.0	0.05	0.12	0.20	47.19	58.5%	60.6%	0.96
2005/05/31	10.0	0.10	0.24	0.41	23.88	58.5%	57.9%	1.02
2005/05/18	10.0	0.50	1.2	2.04	4.77	58.5%	58.9%	1.00
2005/05/17	10.0	1.0	2.4	4.06	2.43	58.5%	59.1%	1.02
2005/05/16	10.0	2.02	4.85	8.07	1.17	58.5%	60.1%	0.97
2005/05/10	10.0	5.06	12.1	20.1	0.47	58.1%	60.4%	0.97
2003/05/09	19.8	0.05	0.12	0.23	85.07	53.5%	53.2%	1.01
2003/04/30	19.8	0.10	0.25	0.47	42.43	53.4%	52.7%	1.01
2003/04/29	19.8	0.50	1.24	2.36	8.52	53.3%	52.6%	1.01
2003/05/21	19.8	1.0	2.50	4.63	4.33	53.7%	53.9%	1.01
2003/05/20	19.8	4.98	12.4	23.1	0.85	53.7%	53.8%	0.99
2005/06/02	40.0	0.10	0.24	0.41	105.03	59.6%	59.5%	1.08
2005/05/26	40.0	0.49	1.20	2.02	19.82	59.5%	59.3%	1.00
2005/06/21	40.0	0.95	2.32	4.02	10.30	59.7%	57.7%	1.03
2005/05/24	40.0	4.75	11.6	19.9	2.04	59.4%	58.4%	1.02

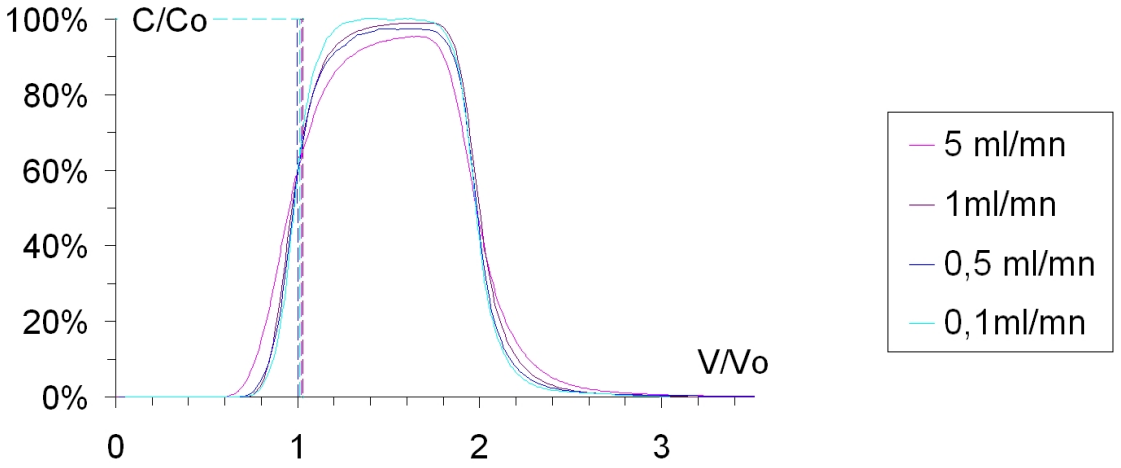
TAB. 3.1: Tableau récapitulatif des conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées les expériences sur colonnes de milieu poreux.



(a) Colonne de 10 cm.



(b) Colonne de 20 cm. Les volumes injectés sont identiques pour tous les débits inférieurs à 5mL/mn.



(c) Colonne de 40 cm.

FIG. 3.1: Courbes de percée obtenues sur différentes longueurs de milieu poreux. Dans chaque cas, la dispersion de la courbe augmente avec la vitesse de l'écoulement.

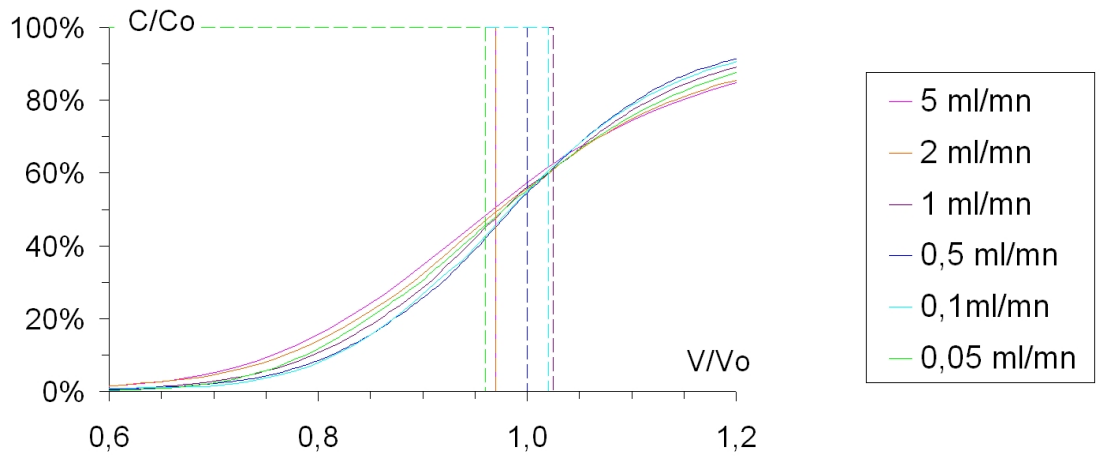
L'allure des courbes de percée varie avec la longueur de colonne et avec le débit d'injection. Pour chaque longueur de colonne, la dispersion de la courbe de percée augmente avec le débit d'injection.

Mais on pourrait se demander si ces variations proviennent de nos conditions expérimentales ou du milieu poreux lui-même. Au paragraphe B.7 du chapitre 2, nous avons montré que les conditions aux limites imposées dans les colonnes sont bien respectées et que la qualité du créneau d'injection est suffisante pour avoir une influence négligeable sur la mesure. Le mode opératoire ne peut donc être tenu pour responsable des variations observées dans notre jeu de données. Quant à l'hétérogénéité du matériau, elle a été jugée faible (voir ch. 2 § A.1), mais les observations réalisées concernent principalement des cubes élémentaires. Le nombre de parallélépipèdes à notre disposition ne permet pas de tirer des conclusions à ce sujet. Quoi qu'il en soit, s'il existe des hétérogénéités importantes au sein du milieu poreux ou entre les parallélépipèdes, leurs effets devraient être plus importants aux temps courts et sur des petites distances.

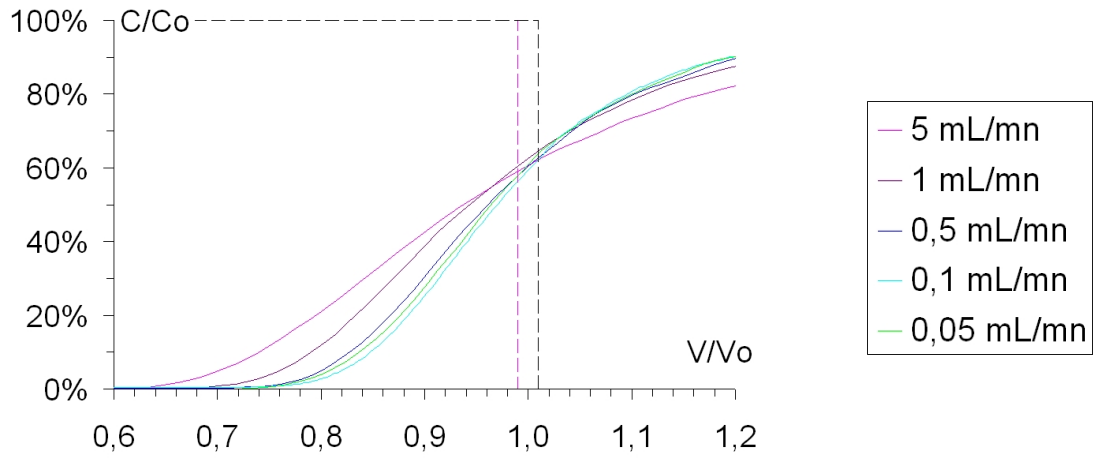
B.2 Influence de la vitesse de l'écoulement sur l'allure des courbes de percée

Les analyses des montées et des descentes des courbes de percée présentées en figures 3.2 et 3.3 mènent aux mêmes conclusions. Plus le débit est élevé, plus le traceur apparaît rapidement et disparaît lentement en sortie, ce qui revient à dire que les courbes de percée sont plus dispersées.

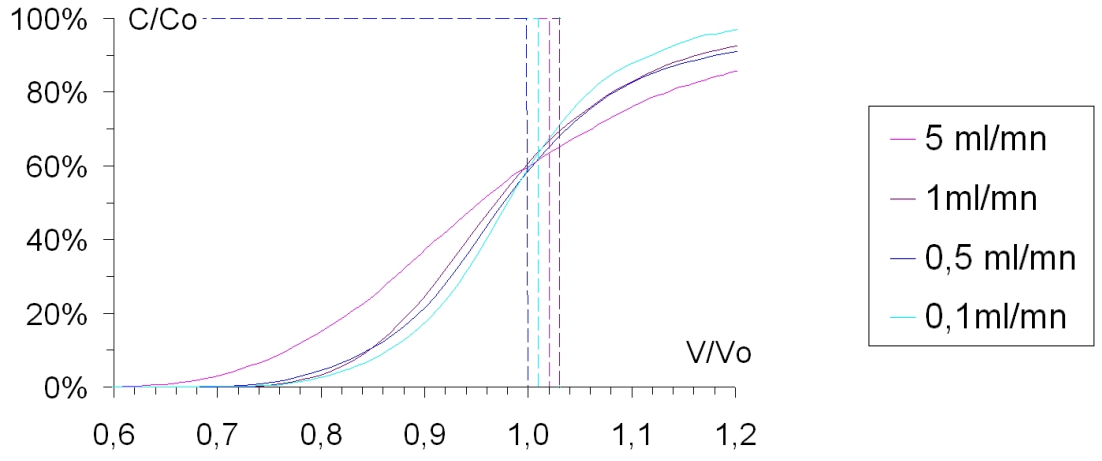
Cette tendance générale admet tout de même quelques exceptions inexpliquées aux débits les plus lents. Sur la courbe de montée de la colonne de 10 cm par exemple, les percées à des débits de 1 et 0.1 mL/mn sont extrêmement proches, alors que celles à 0.5 mL/mn et à 0.05 mL/mn sont plus dispersées que les précédentes.



(a) Colonne de 10 cm.

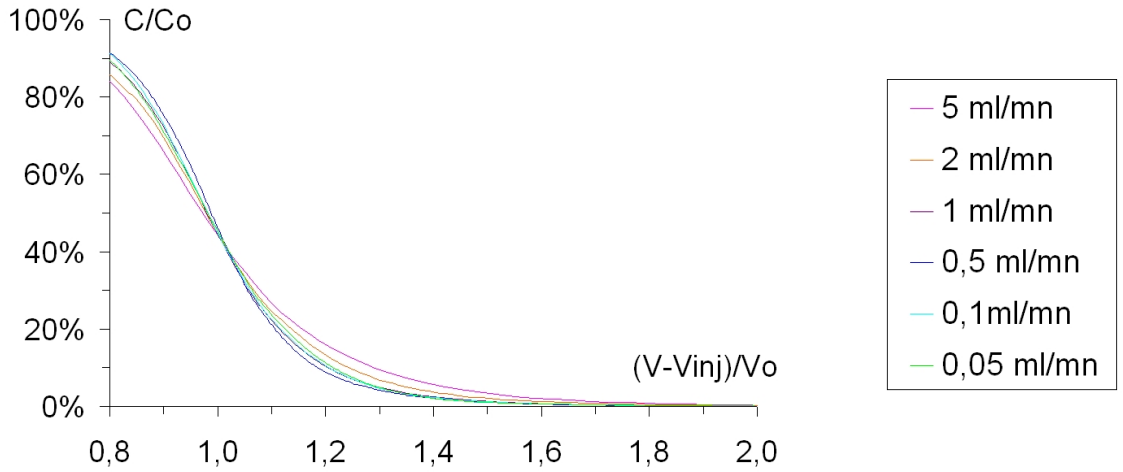


(b) Colonne de 20 cm. Les volumes injectés sont identiques pour tous les débits inférieurs à 5mL/mn.

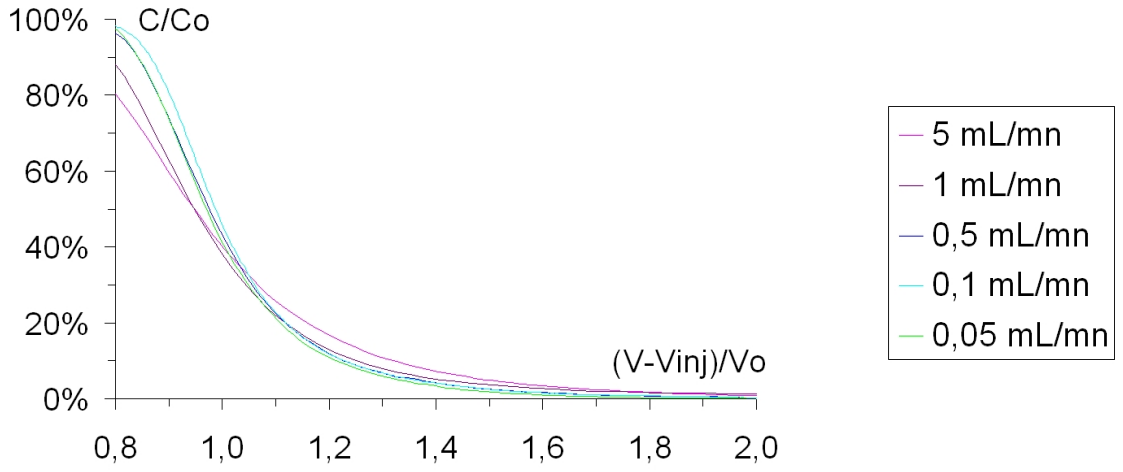


(c) Colonne de 40 cm.

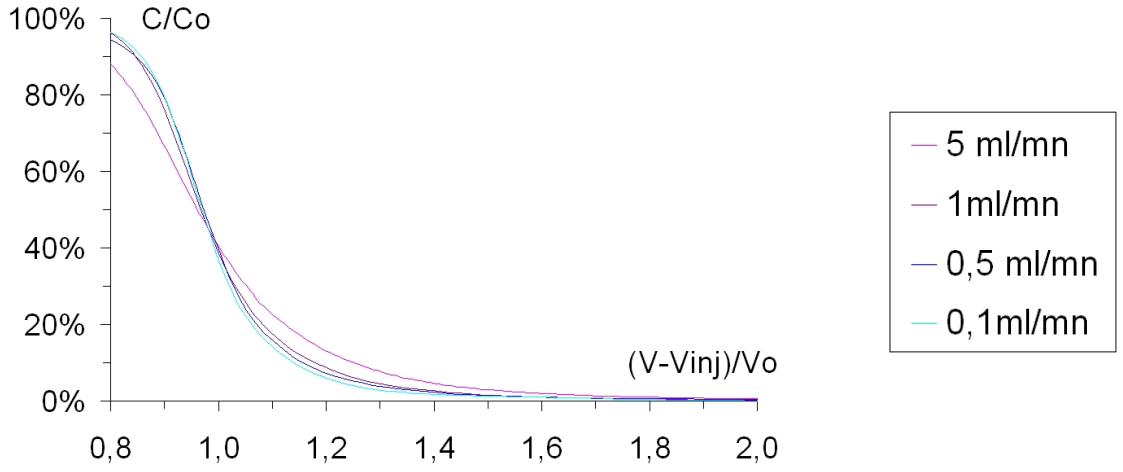
FIG. 3.2: Montées des courbes de percée obtenues sur différentes longueurs de milieu poreux. Ces courbes ne sont strictement comparables qu'avant l'arrêt de l'injection la plus courte.



(a) Colonne de 10 cm.



(b) Colonne de 20 cm.



(c) Colonne de 40 cm.

FIG. 3.3: Descentes des courbes de percée obtenues sur différentes longueurs de milieu poreux. Un décalage des abscisses a été effectué afin d'obtenir comme origine la fin de l'injection en traceur.

B.3 Influence de la longueur de la colonne sur l'allure des courbes de percée

Pour montrer que l'on devrait s'attendre à un effet de la longueur d'observation, nous avons réalisé des simulations à l'aide du logiciel STANMOD sous les hypothèse du modèle convection dispersion (voir ch. 1 § B.1).

Les paramètres que nous avons utilisés sont identiques à ceux de l'injection du 20/05/2003 (voir tableau 3.2) : un débit Q de 5 mL/mn, une teneur en eau θ de 54% (soit une vitesse réelle de l'écoulement v de 22 cm/h) et un coefficient de dispersion D de 13 cm^2/h. La longueur d'observation varie entre 10 et 50 cm. Dans chaque cas, la durée du créneau d'injection est ajustée pour que le volume injecté soit égal à V_0. Les résultats sont présentés en figure 3.4. Même si le coefficient de dispersion D a la même valeur pour toutes les courbes, celles correspondant aux longueurs les plus courtes sont plus étalées.

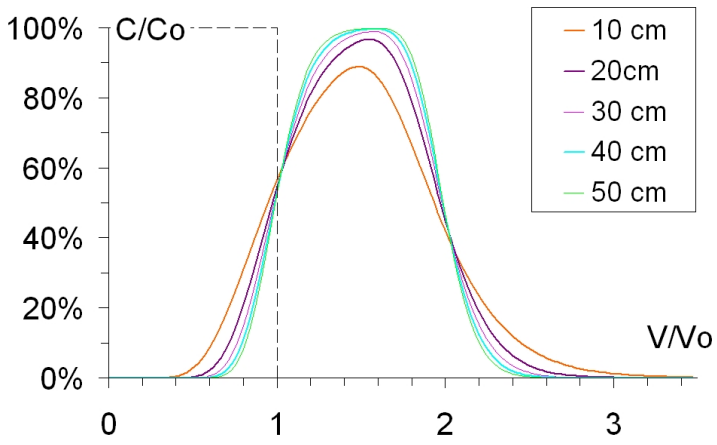
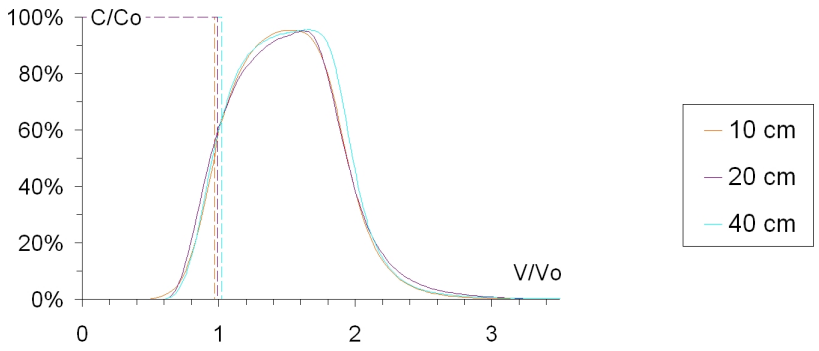


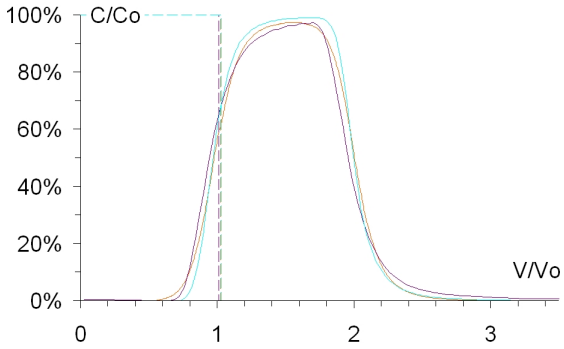
FIG. 3.4: Influence de la longueur de la colonne sur l'allure de courbes de percée simulées.

La figure 3.5 présente les courbes de percée adimensionnées obtenues pour chaque débit d'injection avec la longueur de colonne comme paramètre. Conformément à nos attentes, les courbes correspondant à $L = 40$ cm sont très symétriques et c'est pour $L = 10$ cm que le traceur apparaît le plus tôt en sortie.

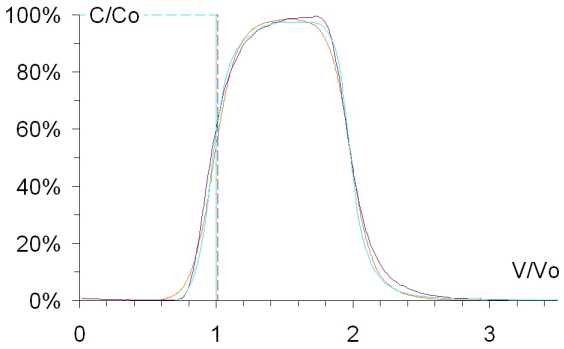
Mais l'allure de l'ensemble n'y est pas. La concentration maximale atteinte devrait être plus faible pour la longueur la plus petite, or ce n'est pas la cas. Étrangement, les courbes correspondant à $L = 20$ cm sont les moins symétriques, alors qu'on s'attendait à observer le plus de traînée pour $L = 10$ cm.



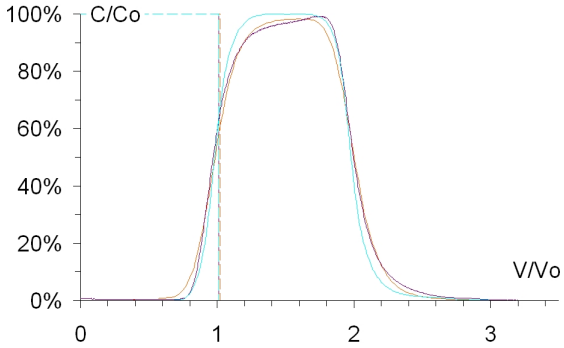
(a) Débit de 5mL/mn.



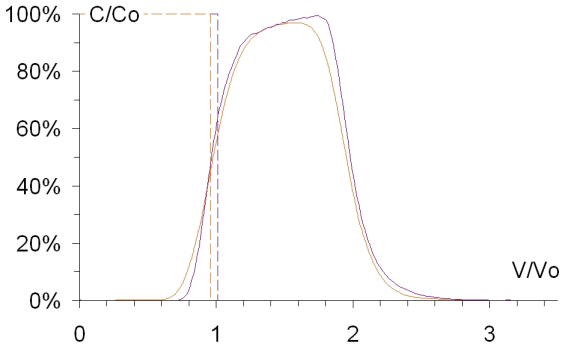
(b) Débit de 1 mL/mn.



(c) Débit de 0.5 mL/mn.



(d) Débit de 0.1 mL/mn.



(e) Débit de 0.05 mL/mn.

FIG. 3.5: Influence de la longueur de la colonne sur l'allure des courbes de percée obtenues à différents débits. Aucune tendance ne peut être clairement mise en évidence.

Il n'est donc pas possible de mettre en évidence expérimentalement l'influence de la longueur d'observation sur nos résultats. L'hétérogénéité entre les parallélépipèdes, qui semblait faible à première vue, est en fait suffisante pour masquer ce phénomène.

La description que nous venons de faire est une première approche de la compréhension des phénomènes. Mais afin de décrire quantitativement la dispersion des courbes de percée expérimentales et afin d'expliquer (voire de prédire) leur allure, il est nécessaire de faire des hypothèses et donc de nous placer dans le cadre de modèles.

C Modélisation CD du transfert en milieu poreux

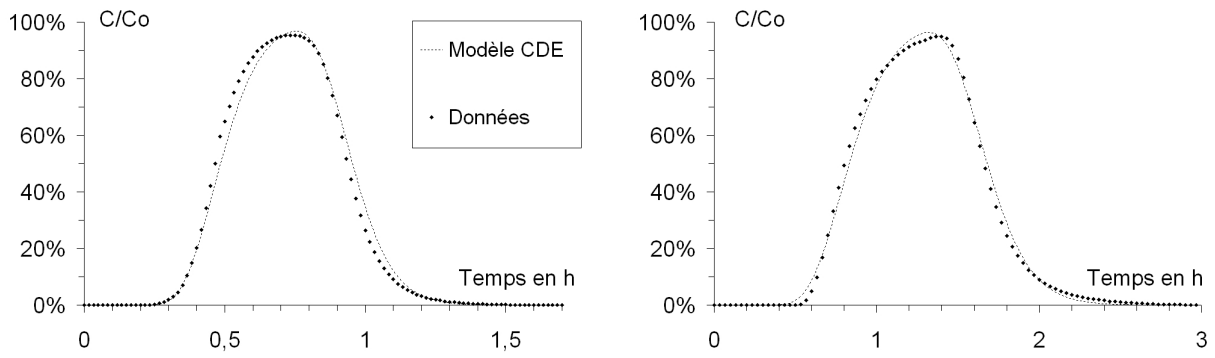
Le modèle CD repose sur la résolution de l'équation convection dispersion dans des conditions adaptées au problème (voir ch. 1 § B.1). Son ajustement sur des données expérimentales nécessite le calage d'un paramètre D, le coefficient de dispersion hydrodynamique.

C.1 Utilisation du modèle

Les données nécessaires à l'utilisation du modèle CD sont la vitesse réelle de l'écoulement v et la durée de l'injection τ. Ces paramètres d'entrée ainsi que le paramètre de sortie du modèle D sont récapitulés dans le tableau 3.2 pour chaque expérience.

Nous avons utilisé le logiciel STANMOD pour effectuer un ajustement automatique du coefficient de dispersion D (voir ch. 1 § B.1.2). Ce logiciel fournit également un intervalle de confiance à 95% associé à cette valeur.

La figure 3.6 présente deux exemples d'ajustements ainsi réalisés. La variance de la courbe est bonne, mais il est impossible de reproduire avec un seul paramètre le léger décalage temporel en entrée visible sur la figure (a) ou la traînée de la figure (b).



(a) Débit de 5 mL/mn, colonne de 10 cm. $D = (5.09 \pm 0.55)$ cm^2/h.

(b) Débit de 5 mL/mn, colonne de 20 cm. $D = (13.5 \pm 0.7)$ cm^2/h.

FIG. 3.6: Exemples d'ajustements du modèle CD à des courbes de percée expérimentales réalisés à l'aide du logiciel STANMOD.

Date de l'expérience	Longueur de colonne L en cm	Débit d'injection Q en mL/mn	Vitesse réelle v en cm/h	Durée de l'injection τ en h	Nombre de Péclet Pe	Coefficient de dispersion D en cm^2/h	Rapport Dispersion / Diffusion D/D_0
2005/05/20	10.0	0.05	0.20	47.19	5.50 e-03	3.15 e-02	8.74 e-01
2005/05/31	10.0	0.10	0.41	23.88	1.15 e-02	5.86 e-02	1.63 e+00
2005/05/18	10.0	0.50	2.04	4.77	5.66 e-02	2.45 e-01	6.80 e+00
2005/05/17	10.0	1.0	4.06	2.43	1.13 e-01	6.11 e-01	1.70 e+01
2005/05/16	10.0	2.02	8.07	1.17	2.24 e-01	1.72 e+00	4.79 e+01
2005/05/10	10.0	5.06	20.1	0.47	5.58 e-01	5.09 e+00	1.41 e+02
2003/05/09	19.8	0.05	0.23	85.07	6.52 e-03	5.77 e-02	1.60 e+00
2003/04/30	19.8	0.10	0.47	42.43	1.30 e-02	9.20 e-02	2.56 e+00
2003/04/29	19.8	0.50	2.36	8.52	6.55 e-02	5.52 e-01	1.53 e+01
2003/05/21	19.8	1.0	4.63	4.33	1.29 e-01	1.70 e+00	4.71 e+01
2003/05/20	19.8	4.98	23.1	0.85	6.42 e-01	1.35 e+01	3.75 e+02
2005/06/02	40.0	0.10	0.41	105.03	1.14 e-02	8.40 e-02	2.33 e+00
2005/05/26	40.0	0.49	2.02	19.82	5.62 e-02	6.77 e-01	1.88 e+01
2005/06/21	40.0	0.95	4.02	10.30	1.12 e-01	1.40 e+00	3.89 e+01
2005/05/24	40.0	4.75	19.9	2.04	5.54 e-01	1.57 e+01	4.36 e+02

TAB. 3.2: Tableau récapitulatif des paramètres intervenant dans la modélisation CD et des coefficients de dispersion D ajustés pour le milieu poreux.

C.2 Étude de la dispersion en fonction du nombre de Péclet

Le nombre adimensionnel de Péclet a été introduit au paragraphe A.4.3 du chapitre 1. Il caractérise l'importance relative de la convection par rapport à la diffusion moléculaire, soit :

$$Pe = \frac{l.v}{D_0}$$

où l est une longueur caractéristique du milieu poreux, v la vitesse réelle de l'écoulement et D_0 le coefficient de diffusion moléculaire, qui vaut 0.036 cm^2/h pour le bromure de potassium dans l'eau.

Nous avons choisi d'utiliser comme longueur caractéristique un ordre de grandeur de la taille moyenne des pores obtenue par porosité mercure (voir ch. 2 § A.1.6), soit $l = 10$ μm.

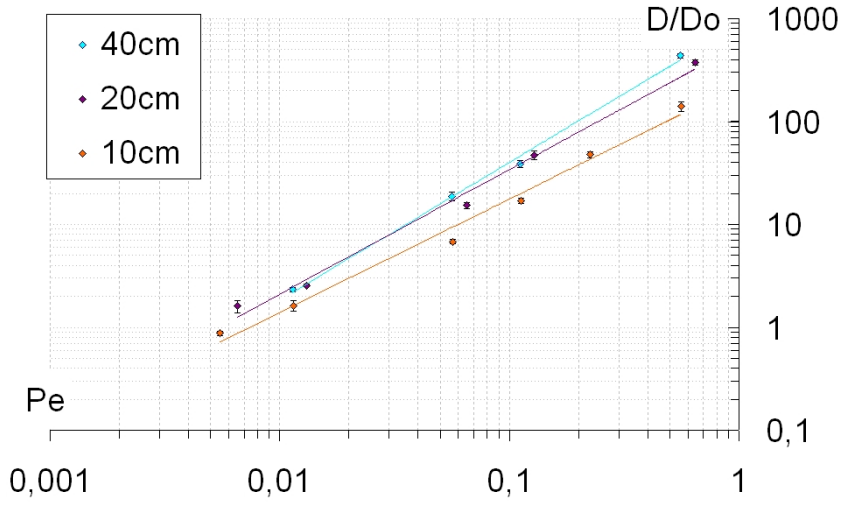


FIG. 3.7: Variations de D/D_0 en fonction du nombre de Péclet dans la modélisation CD.

La figure 3.7 présente les variations du coefficient de dispersion D normalisé par le coefficient de diffusion moléculaire D_0 en fonction du nombre de Péclet Pe. Cette représentation a été largement utilisée dans la littérature pour définir les régimes de dispersion (voir ch. 1 § A.4.4).

Les incertitudes verticales associées aux valeurs de D correspondent aux bornes de l'intervalle de confiance à 95% donné par STANMOD lors de l'ajustement automatique de ce paramètre. Les incertitudes horizontales sur le nombre de Péclet proviennent uniquement des incertitudes liées à la vitesse de l'écoulement, qui sont complètement négligeables à l'échelle de ce graphique.

La variation de D/D_0 en fonction de Pe est linéaire dans une représentation log/log et semble peu dépendante de la longueur de milieu poreux étudié. Nos expériences se situent donc dans le régime d'interférences (Pfannkuch 1963), appelé III dans le paragraphe A.4.4 du chapitre 1, mais pour des valeurs des nombres de Péclet toujours inférieures à 1, ce qui est assez surprenant. Les limites entre les domaines sont certes floues, mais on peut tout de même affirmer que ce type de comportement correspond plutôt à des nombres de Péclet compris entre 5 et 500.

La gamme de nombres de Péclet explorée est directement liée au choix de la longueur caractéristique l, délicate à déterminer pour un milieu consolidé. Dans la littérature, l'étude la plus proche de la notre est celle de Bacri *et al.* (1987) sur une brique donc la porosité est de 65.5% et la perméabilité de 75 darcy (voir ch. 1 § C.1). Leur définition de la longueur caractéristique est $l_c^2 = a\alpha k/\phi$, où $a = 226$ est une constante issue de la théorie de la percolation de Katz et Thompson (1986), α est la tortuosité du milieu, k sa perméabilité et ϕ sa porosité.

En utilisant cette formule et la valeur de α mesurée par Bacri *et al.* (car nous n'avons pas de mesure de la tortuosité du milieu étudié), on trouve que la longueur caractéristique est de 20 μm. L'ordre de grandeur est le même que celui que nous avions choisi, ce qui n'est pas surprenant puisque la théorie de Katz et Thompson (1986) s'appuie sur la porosité mercure.

Ce problème n'est donc pas résolu pour l'instant.

D'après la figure 3.7, on peut donc considérer que $D/D_0 = b\,.\,Pe^{\,\beta}$ pour chaque longueur de colonne. Les coefficients b et β obtenus sont reportés ci-dessous.

Les ordres de grandeur de b dépendent de la longueur caractéristique choisie pour le calcul du nombre de Péclet. Leur interprétation est donc délicate, mais nous remarquons tout de même que b croît avec la longueur de colonne, tout comme l'exposant de la loi de puissance β.

Ces valeurs de β concordent tout à fait avec la valeur moyenne de 1.2 reportée dans la littérature pour ce régime de dispersion (voir ch. 1 § A.4.4). On peut cependant noter que Bacri *et al.* (1987) ont obtenu une valeur de β de 1.5 dans ce régime.

$$\boxed{\begin{array}{lcl} 10\text{ cm}: & D\,/\,D_0 & = \; 223\,.\,Pe^{\,1.10} \\ 20\text{ cm}: & D\,/\,D_0 & = \; 551\,.\,Pe^{\,1.21} \\ 40\text{ cm}: & D\,/\,D_0 & = \; 873\,.\,Pe^{\,1.34} \end{array}}$$

Le modèle CD est-il adapté aux courbes de percée étudiées ?

Le modèle convection dispersion ne permet pas de reproduire la traînée ou la sortie prématurée du traceur observées sur certaines courbes de percée. De plus, la géométrie du milieu poreux nous incite à croire qu'il pourrait exister des volumes moins facilement accessibles à l'eau (voir ch. 2 § A.1). Nous allons donc tenter d'utiliser un modèle qui suppose l'existence d'une fraction d'eau immobile.

D Modélisation MIM du transfert en milieu poreux

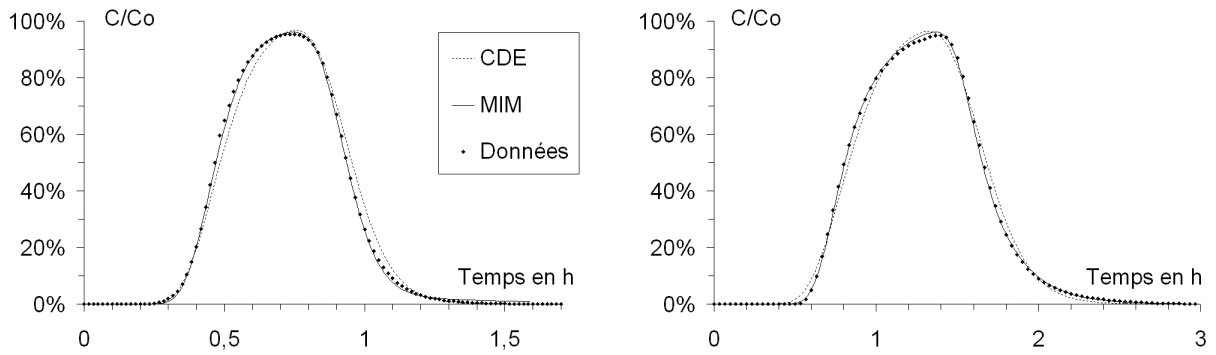
Le modèle MIM distingue deux régions dans l'espace poral : une zone d'eau stagnante où la dispersion est nulle, et une zone où l'écoulement est décrit par l'équation convection dispersion. Le transfert de masse entre ces zones est décrit par une cinétique du premier ordre. Ce modèle a été décrit en détails au paragraphe B.2 du chapitre 1.

D.1 Utilisation du modèle

Les données nécessaires dans la modélisation MIM sont les mêmes que pour le modèle CD : la vitesse réelle de l'écoulement v et la durée de l'injection τ. Ces paramètres d'entrée ainsi que les paramètres de sortie du modèle sont récapitulés dans le tableau 3.3 pour chaque expérience.

Nous avons de nouveau utilisé STANMOD pour effectuer un ajustement automatique et simultané des trois paramètres suivants (voir ch. 1 § B.2.3) :

- $D = D_m.\theta_m/\theta$. D_m est le coefficient de dispersion dans la phase mobile (en cm^2/h).
- f (appelée β dans le logiciel), la fraction d'eau mobile, soit θ_m/θ.
- ω, le coefficient d'échange adimensionné. Il est relié au coefficient d'échange α (en h^{-1}) par $\omega = \alpha.L/q$, où L est la longueur du milieu poreux étudié (en cm) et q la vitesse de Darcy de l'écoulement (en cm/h).



(a) Débit de 5 mL/mn, colonne de 10 cm.
$D_m = (3.79 \pm 0.22)$ cm^2/h,
$f = 95.2\% \pm 0.4\%$,
$\omega = (5.72 \pm 1.62)\,10^{-3}$.

(b) Débit de 5 mL/mn, colonne de 20 cm.
$D_m = (5.56 \pm 0.66)$ cm^2/h,
$f = 86.4\% \pm 1.3\%$,
$\omega = (4.16 \pm 0.69)\,10^{-2}$.

FIG. 3.8: Exemples d'ajustement du modèle MIM à des courbes de percée expérimentales à l'aide du logiciel STANMOD et comparaison avec les résultats du modèle CD.

La figure 3.8 présente deux exemples d'ajustements ainsi réalisés sur les courbes de percée déjà présentées en figure 3.6. Contrairement au modèle CD, le modèle MIM est capable de reproduire les détails des courbes de percée expérimentales. Le logiciel fournit toujours des intervalles de confiance à 95% sur chacune des valeurs ajustées.

Il existe cependant une courbe de percée sur laquelle il n'a pas été possible de trouver d'ajustement satisfaisant. Nous avons alors forcé une valeur de ω, qui a imposé une fraction d'eau mobile élevée, mais qui a conduit a une valeur de D cohérente. Ce jeu de paramètres est signalé par une étoile * dans le tableau de résultats.

D.2 Étude des paramètres ajustés

Nous axerons ici notre discussion sur l'influence de la vitesse v (ou du nombre de Péclet Pe) sur les paramètres ajustés dans le cadre du modèle MIM. En effet, si l'on admet que la longueur d'observation a une influence sur l'allure des courbes de percée, ce phénomène est malheureusement masqué dans nos expériences par l'influence de l'hétérogénéité entre les échantillons de milieu poreux (voir paragraphes B.3 et C.2 de ce chapitre).

D.2.1 La fraction d'eau mobile

La géométrie particulière de notre milieu poreux nous a incité à utiliser le modèle MIM. On s'attend donc à ce que que la fraction d'eau mobile f soit assez constante, d'autant plus pour des expériences réalisées sur un même échantillon de milieu poreux.

Dans le paragraphe A.1.6 du chapitre 2, nous avons estimé que la porosité située à l'intérieur de globules représente 15 à 20% de la porosité totale. On s'attend donc à ce que la fraction d'eau mobile ait des valeurs supérieures à 80%.

Les résultats de l'ajustement de ce paramètre présentés dans le tableau 3.3 vont tout à fait dans ce sens. En effet, l'intervalle de confiance à 95% sur les valeurs de f annoncées correspond à une incertitude relative toujours inférieure (voire largement inférieure) à 1%. Toutefois, pour l'injection la plus rapide sur la colonne de 20 cm, une fraction d'eau mobile plus faible a été obtenue, entachée de 1.6% d'erreur relative.

Date	L en cm	q en cm/h	v en cm/h	τ en h	Pe	D en cm^2/h	f	ω	D_m en cm^2/h	D_m/D_0	α en h^{-1}
2005/05/20	10.0	0.12	0.20	47.19	5.50 e-03	2.59 e-02	97.3%	3.30 e-03	2.66 e-02	7.40 e-01	3.96 e-05
2005/05/31	10.0	0.24	0.41	23.88	1.15 e-02	4.32 e-02	95.5%	2.13 e-03	4.53 e-02	1.26 e+00	5.12 e-05
2005/05/18	10.0	1.2	2.04	4.77	5.66 e-02	1.96 e-01	96.6%	2.08 e-03	2.03 e-01	5.65 e+00	2.50 e-04
2005/05/17	10.0	2.4	4.06	2.43	1.13 e-01	4.80 e-01	96.5%	2.81 e-03	4.97 e-01	1.38 e+01	6.74 e-04
2005/05/16	10.0	4.85	8.07	1.17	2.24 e-01	1.22 e+00	95.7%	6.05 e-03	1.28 e+00	3.55 e+01	2.93 e-03
2005/05/10	10.0	12.1	20.1	0.47	5.58 e-01	3.61 e+00	95.2%	5.72 e-03	3.79 e+00	1.05 e+02	6.94 e-03
2003/05/09	19.8	0.12	0.23	85.07	6.52 e-03	2.63 e-02	93.8%	9.62 e-03	2.80 e-02	7.78 e-01	6.07 e-05
2003/04/30	19.8	0.25	0.47	42.43	1.30 e-02	3.80 e-02	93.3%	2.48 e-02	4.08 e-02	1.13 e+00	3.10 e-04
2003/04/29	19.8	1.24	2.36	8.52	6.55 e-02	2.03 e-01	91.4%	3.73 e-02	2.22 e-01	6.16 e+00	2.33 e-03
2003/05/21	19.8	2.50	4.63	4.33	1.29 e-01	6.79 e-01	91.2%	2.25 e-02	7.45 e-01	2.07 e+01	2.84 e-03
2003/05/20	19.8	12.4	23.1	0.85	6.42 e-01	4.80 e+00	86.4%	4.16 e-02	5.56 e+00	1.54 e+02	2.62 e-02
2005/06/02	40.0	0.24	0.41	105.03	1.14 e-02	8.54 e-02	99.0%*	2.00 e-03*	8.63 e-02	2.40 e+00	1.22 e-05*
2005/05/26	40.0	1.20	2.02	19.82	5.62 e-02	4.02 e-01	96.1%	3.94 e-03	4.18 e-01	1.16 e+01	1.18 e-04
2005/06/21	40.0	2.32	4.02	10.30	1.12 e-01	7.55 e-01	95.3%	6.35 e-03	7.92 e-01	2.20 e+01	3.68 e-04
2005/05/24	40.0	11.6	19.9	2.04	5.54 e-01	8.64 e+00	93.2%	8.81 e-03	9.27 e+00	2.58 e+02	2.56 e-03

TAB. 3.3: Tableau récapitulatif des paramètres nécessaires à la modélisation MIM et des coefficients ajustés pour le milieu poreux. Les valeurs suivies d'une étoile * ont été forcées.

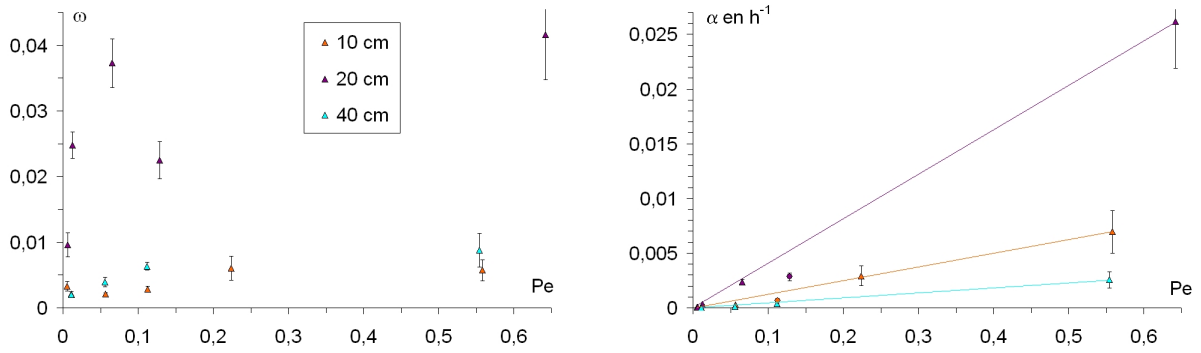
On peut donc conclure que pour un même échantillon de milieu poreux, f ne varie que de quelques pourcents d'une expérience à l'autre et que les valeurs obtenues sur des échantillons différents sont tout à fait du même ordre de grandeur.

D.2.2 Le coefficient d'échange

Les coefficients d'échange adimensionnés ω présentés dans le tableau 3.3 et en figure 3.9 (a) sont du même ordre de grandeur pour les échantillons de 10 et 40 cm et un peu supérieurs pour celui de 20 cm. Ce parallélépipède est celui pour lequel les courbes de percée sont le plus asymétriques, ce qui est lié à un échange plus important entre eau mobile et eau immobile. Encore un fois, il n'est pas possible de mettre en évidence l'influence de la longueur de la colonne.

Il faut noter que les intervalles de confiance à 95% sur ces valeurs sont grands, compris entre 20% et 60% de ω. Ceci peut être expliqué par les valeurs élevées de fractions d'eau mobile. En effet, lorsque f est proche de 1, la sensibilité du modèle sur le coefficient d'échange est faible (voir ch. 1 § B.2.2).

Nous avons également porté dans le tableau 3.3 et en figure 3.9 (b) les valeurs du coefficient d'échange dimensionnel α (en h^{-1}) obtenues par $\alpha = \omega.q/L$. On peut penser que α varie linéairement avec Pe, mais notre jeu de données n'est pas suffisamment étoffé pour être affirmatif à ce sujet.



(a) (b)

FIG. 3.9: Variations du coefficient d'échange adimensionnel ω (a) et dimensionnel α (b) avec le nombre de Péclet Pe. Dans le second cas, les points représentés par un symbole rond ont été écartés pour le tracé de la courbe de tendance.

L en cm	q en cm/h	t_{ech} en h	t_{conv} en h	t_{ech}/t_{conv}
10.0	0.12	4.13 e+02	4.91 e+01	8.40
10.0	0.24	5.08 e+02	2.31 e+01	22.0
10.0	1.2	7.98 e+01	4.74 e+00	16.8
10.0	2.4	3.07 e+01	2.38 e+00	12.9
10.0	4.85	8.73 e+00	1.19 e+00	7.36
10.0	12.14	4.14 e+00	4.74 e-01	8.74
19.8	0.12	5.44 e+02	7.91 e+01	6.87
19.8	0.25	1.14 e+02	3.94 e+01	2.89
19.8	1.24	1.94 e+01	7.67 e+00	2.53
19.8	2.50	1.67 e+01	3.90 e+00	4.28
19.8	12.44	2.80 e+00	7.40 e-01	3.78
40.0	0.24	4.88 e+02	9.67 e+01	5.05
40.0	1.20	1.96 e+02	1.90 e+01	10.3
40.0	2.32	7.37 e+01	9.49 e+00	7.77
40.0	11.63	1.55 e+01	1.87 e+00	8.28

TAB. 3.4: Valeurs du temps caractéristique de l'échange et du temps caractéristique convectif pour les trois longueurs de colonne étudiées.

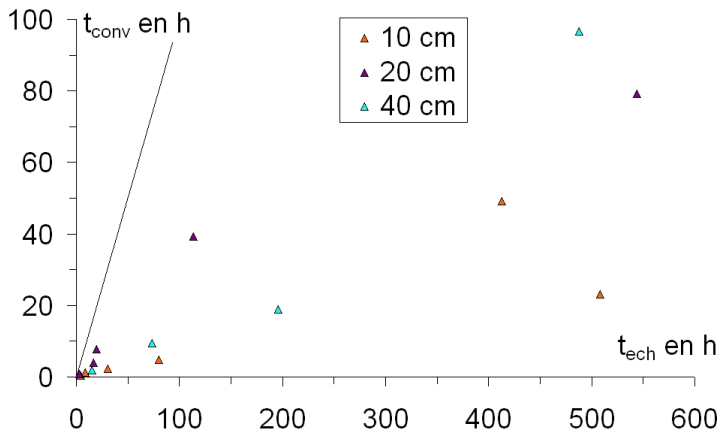


FIG. 3.10: Variations du temps caractéristique convectif avec le temps caractéristique de l'échange.

Afin de mieux comprendre quel est le phénomène dominant, nous avons calculé les valeurs des temps caractéristiques de l'échange t_{ech} et temps caractéristiques convectifs t_{conv} (voir tableau 3.4) obtenus par :

$$t_{ech} = \frac{\theta_{im}}{\alpha} = \frac{(1-f)\,.\,\theta}{\alpha} \quad et \quad t_{conv} = \frac{L}{v_m} = \frac{L\,.\,f}{v}$$

La figure 3.10 montre que la convection est systématiquement plus rapide que l'échange. Les points les plus proches de la droite de pente 1 correspondent aux courbes de percée qui présentent le plus d'asymétrie, c'est à dire celles où l'échange est le plus influant.

D.2.3 Le coefficient de dispersion

Le coefficient auquel nous allons nous intéresser est le coefficient de dispersion dans l'eau mobile D_m. Il s'obtient simplement en divisant le coefficient D ajusté par STANMOD par la fraction d'eau mobile f.

Comme précédemment, la figure 3.11 représente les variations de D_m adimensionné par D_0 en fonction du nombre de Péclet Pe. Ce dernier est toujours calculé en utilisant la même longueur caractéristique que pour le modèle CD (voir paragraphe précedent). Les incertitudes associées à chaque point ont également été estimées de la même façon.

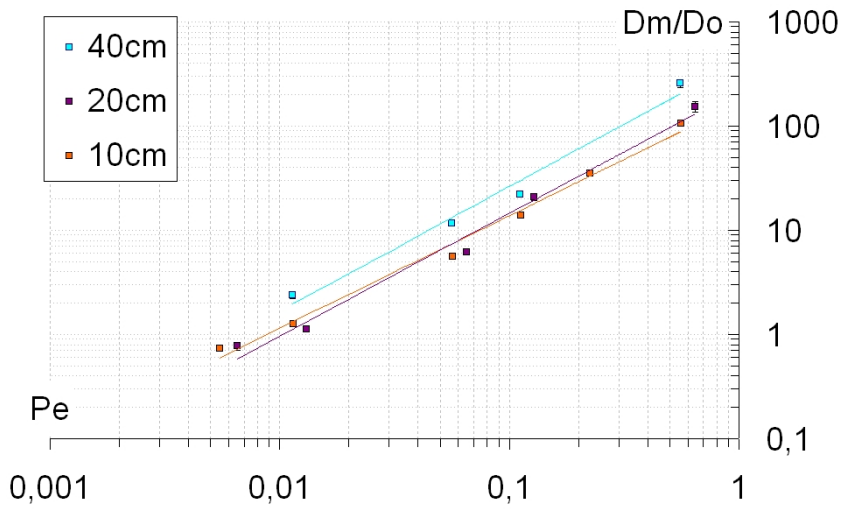


FIG. 3.11: Variations de D_m/D_0 avec le nombre de Péclet dans la modélisation MIM.

De nouveau, la variation de D_m/D_0 en fonction Pe est linéaire dans une représentation log/log et semble peu dépendante de la longueur de matériau. Ce modèle met donc également en évidence le même régime de dispersion, celui où il existe des interférences entre les phénomènes de diffusion et de dispersion mécanique (voir ch. 3 § A.4.4).

Les réserves émises au paragraphe C.2 de ce chapitre concernant les valeurs de Pe sont toujours valables, puisque nous avons utilisé la même longueur caractéristique.

Pour chaque longueur de colonne, les valeurs des coefficients qui interviennent dans la relation $D_m/D_0 = b\,.\,Pe^{\,\beta}$ ont été reportées ci-dessous. Les valeurs de b dépendent toujours du choix de la longueur caractéristique. Les exposants β sont tout à fait comparables à ceux obtenus dans le cadre du modèle CD et un peu moins dispersés.

$$\boxed{\begin{array}{lcl} 10\ cm\ :\ D_m\,/\,D_0 & = & 166\,.\,Pe^{\,1.08} \\ 20\ cm\ :\ D_m\,/\,D_0 & = & 220\,.\,Pe^{\,1.18} \\ 40\ cm\ :\ D_m\,/\,D_0 & = & 413\,.\,Pe^{\,1.20} \end{array}}$$

E Comparaison entre les modèles CD et MIM

L'étude des courbes de percée expérimentales a montré que le transfert de traceur dans le milieu poreux s'effectue principalement dans le régime dispersif III en loi de puissance (voir ch. 1 § A.4.4).

Nous avons regroupé sur un même graphique en figure 3.12 les valeurs de D/D_0 et D_m/D_0 obtenues dans les modélisations CD et MIM en fonction du nombre de Péclet. Les valeurs globales de b et β, les coefficients qui interviennent dans la relation $D/D_0 = b\,.\,Pe^{\beta}$ sont reportées ci-dessous. Sur l'ensemble du jeu de données, la puissance β vaut 1.18, ce qui est tout à fait cohérent avec la valeur moyenne de 1.2 caractéristique de ce régime.

On constate cependant que la pente dans une représentation log/log est plus importante pour les vitesses élevées de l'écoulement. Nous avons donc ajusté de nouvelles tendances en partageant les données en deux parties. Ainsi β varie entre 0.91 pour les nombres de Péclet les plus faibles et 1.34 pour les plus élevés. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait qu'à faible vitesse, la dispersion se rapprocherait du régime de transition II, où diffusion moléculaire et dispersion mécanique sont du même ordre de grandeur.

Jeu de données complet :	$D_m\,/\,D_0$	$=$	$324\,.\,Pe^{\,1.18}$
Vitesses les moins élevées :	$D_m\,/\,D_0$	$=$	$102\,.\,Pe^{\,0.91}$
Vitesses les plus élevées :	$D_m\,/\,D_0$	$=$	$419\,.\,Pe^{\,1.34}$

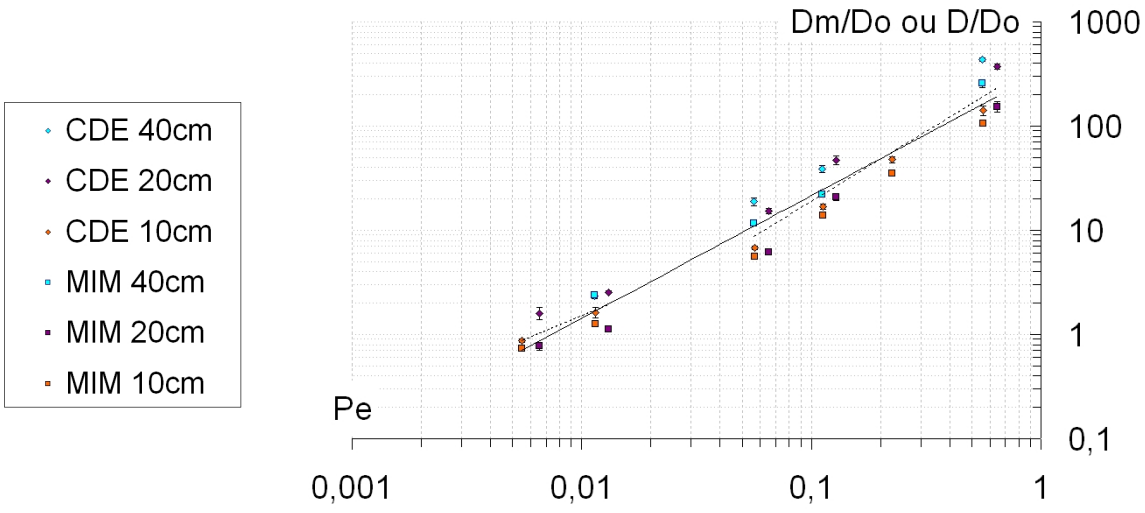


FIG. 3.12: Variations du coefficient de dispersion D (modèle CD) ou du coefficient de dispersion dans la phase mobile D_m (modèle MIM) adimensionné par le coefficient de diffusion moléculaire D_0 du traceur dans l'eau avec le nombre de Péclet.

F Synthèse

Nous avons montré quantitativement dans ce chapitre la pertinence de notre système expérimental et de notre méthode. D'une part, les bilans de masse BM et les facteurs de retard R ont confirmé que les ions Br^- dans une solution de KBr à 1 g/L sont un traceur de l'écoulement dans le milieu poreux étudié. D'autre part, les conditions aux limites n'ont pas d'effet sur les mesures dès la plus courte longueur d'observation.

Le modèle Convection Dispersion et ses hypothèses extrêmement simples nous ont permis une première approche dans l'analyse des courbes de percée expérimentales. Leur variance est reproduite, mais avec un seul paramètre, il n'est pas possible d'ajuster quoi que ce soit de plus.

Nous avons donc par la suite utilisé le modèle Mobile IMmobile pour reproduire l'apparition rapide du traceur en sortie de colonne et sa traînée. Ce modèle semble satisfaisant dans la gamme de vitesse explorée et pour la gamme de concentration utilisée.

Les fractions d'eau mobile f ajustées sont cohérentes avec la géométrie particulière du milieu poreux. Les coefficients d'échange ω ou α permettent d'obtenir des temps caractéristiques du bon ordre de grandeur. La variation du coefficient de dispersion dans l'eau mobile D_m avec le nombre de Péclet Pe permet de conclure que le transport s'effectue dans le régime dispersif d'interférence. L'exposant β qui intervient dans la loi de puissance reliant ces deux grandeurs correspond tout à fait à ce que l'on attendait d'après la littérature. Il se pourrait qu'aux plus faibles vitesses, la dispersion se rapproche du régime de transition.

Notons tout de même que le modèle CD, qui ne permet qu'une approximation des courbes de percée, procure de bonnes valeurs du coefficient de dispersion D, très proches des D_m obtenus avec le modèle MIM.

Par contre, nous n'avons pas pu mettre en évidence d'effets de la longueur d'observation, contrairement à ce que nous attendions. Ils sont masqués par l'effet des hétérogénéité entre les échantillons.

De plus, nous n'avons pas tracé nos courbes de percée temporelles dans une représentation log-log afin d'étudier le transport à long terme comme le préconisent Berkowitz et Scher (1998), Berkowitz *et al.* (2000) ou Haggerty *et al.* (2000) par exemple. En effet, nous ne disposons que d'une précision de trois ordres de grandeur sur la mesure de la concentration relative en traceur, alors que ces auteurs utilisent la partie des traînées des courbes de percée correspondant à des concentrations bien inférieures à ce que notre méthode nous permet de déceler.

Pour mettre en évidence (ou pas) un comportement non fickien du matériau étudié, il faudrait changer de traceur. Dans le futur, nous espérons collaborer avec Philippe Gouze de Montpellier, qui suggère de travailler avec de la fluorescéine. En effet, son équipe est capable d'en mesurer la concentration sur 6 ordres de grandeur (communication personnelle).

Même si l'utilisation du modèle semble satisfaisante sur notre jeu de données, il n'est pour l'heure pas validé dans toutes les conditions expérimentales. Notamment, deux questions restent en suspens :

• Les dispositifs expérimentaux sont-ils suffisamment longs (ou les vitesses suffisamment faibles) pour que les effets transitoires n'aient plus d'influence ?

• Une exploration sur plus d'ordres de grandeurs des courbes de percée ferait-elle apparaître une dispersion anormale ?

Cette étude étant un premier pas vers le transfert de solutés réactifs, les questions précédentes peuvent avoir une grande importance, d'autant plus lorsque qu'on s'intéressera à un élément trace, ou à un élément soumis à une cinétique réactionnelle lente. Dans le cas d'un soluté de concentration élevée et à cinétique suffisamment rapide, l'approche MIM nous paraît adaptée.

4 Étude du milieu poreux fissuré

A Rappel des conditions expérimentales 141

B Analyse des courbes de percée 142

B.1 A propos de répétabilité 142

B.2 Présentation des expériences retenues 145

B.3 Comparaison entre petit « cube » et grand « cube » 149

B.4 Influence de la vitesse de l'écoulement sur l'allure des courbes de percée 150

B.4.1 Petit « cube » 150

B.4.2 Grand « cube » 150

C Modélisation CD en milieu poreux fissuré 151

C.1 Utilisation du modèle 151

C.2 Étude de la dispersion en fonction du nombre de Péclet 153

D Modélisation MIM en milieu poreux fissuré 155

D.1 Utilisation du modèle 155

D.2 Étude des paramètres ajustés 158

D.2.1 La fraction d'eau mobile 158

D.2.2 Le coefficient d'échange 159

D.2.3 Le coefficient de dispersion 160

E Comparaison entre les modèles CD et MIM 161

F Analyse de régimes d'écoulements transitoires 162

G Prélèvements dans la hauteur du grand « cube » . . 166

H Comparaison entre milieux poreux et poreux fissuré . 169

I Synthèse 172

L'objectif de ce chapitre est de présenter les résultats obtenus sur le milieu poreux et fissuré de géométrie contrôlée. Les deux « cubes » de dimensions différentes nous permettent d'aborder l'influence de l'échelle d'observation sur le transfert du traceur. L'influence de la vitesse de l'écoulement est également étudiée. Comme au chapitre précédent, les données sont analysées à l'aide de la méthode des moments temporels. Une première approche de modélisation est ensuite proposée à l'aide de modèles simples à bases physiques.

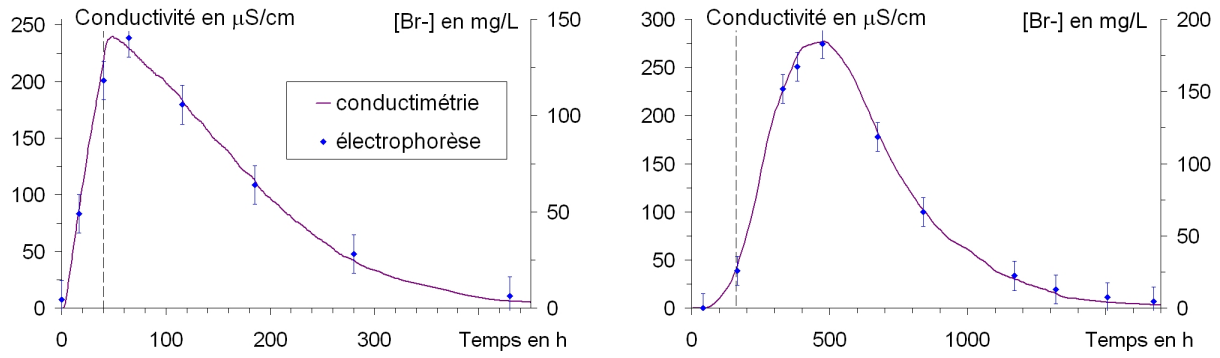
A Rappel des conditions expérimentales

Ce paragraphe a pour objectif de rappeler les conditions dans lesquelles ont été réalisées les injections sur les « cubes ». Elles ont d'ores et déjà été détaillées dans le chapitre 2.

Les « cubes » sont des empilements de cubes élémentaires taillés dans le milieu poreux étudié au chapitre 3. La géométrie originale de la structure permet une interaction importante avec le milieu poreux. Cet ensemble forme, en laboratoire, un massif poreux fissuré contrôlé (voir ch. 2 § A.3).

Comme pour l'étude du milieu poreux en colonnes, le milieu poreux fissuré est préalablement saturé et soumis à un écoulement permanent. Les pompes utilisées sur le petit « cube » sont les mêmes que sur les colonnes. Cette fois la vitesse de Darcy de l'écoulement varie entre entre 0.12 et 0.75 cm/h (voir ch. 2 § A.4.1). Pour assurer un écoulement permanent dans le grand « cube », un dispositif d'injection a été conçu et fabriqué au LTHE. Il permet d'atteindre des vitesses de Darcy comprises entre 0.1 et 0.9 cm/h.

Les ions bromures Br^- dans une solution saline de KBr à 1 g/L sont toujours utilisés comme traceur de l'écoulement (voir ch. 2 § B.5). Pour des raisons de durée des expériences, le volume du créneau injecté a souvent été réduit à environ un tiers du volume d'eau dans le dispositif expérimental. La concentration du traceur est toujours mesurée en continu par conductimétrie et vérifiée ponctuellement grâce à des analyses chimiques (voir ch. 2 § B.4). La figure 4.1 compare les mesures de concentration en traceur effectuées par conductimétrie et par électrophorèse capillaire lors des expériences 7 et 8.



(a) (b)

FIG. 4.1: Comparaison des mesures de concentration en traceur effectuées par conductimétrie et par électrophorèse capillaire lors des expériences 7 (a) et 8 (b).

B Analyse des courbes de percée

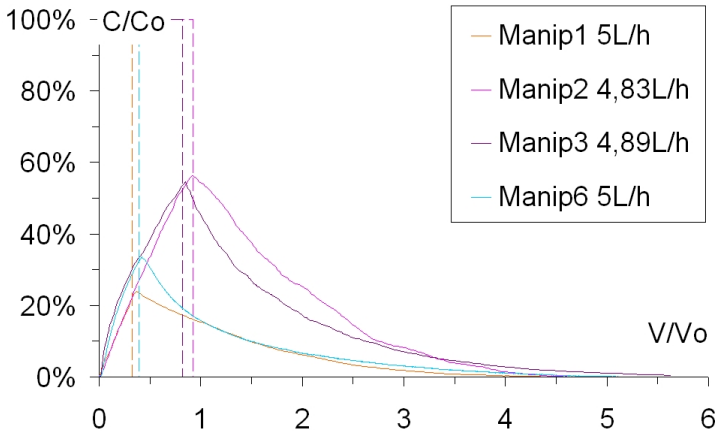
B.1 A propos de répétabilité

Une fois le grand « cube » opérationnel, notre premier souci a été de vérifier la répétabilité des expériences. Nous avons donc commencé par réaliser des injections au débit maximum de 5 L/h (voir figure 4.2).

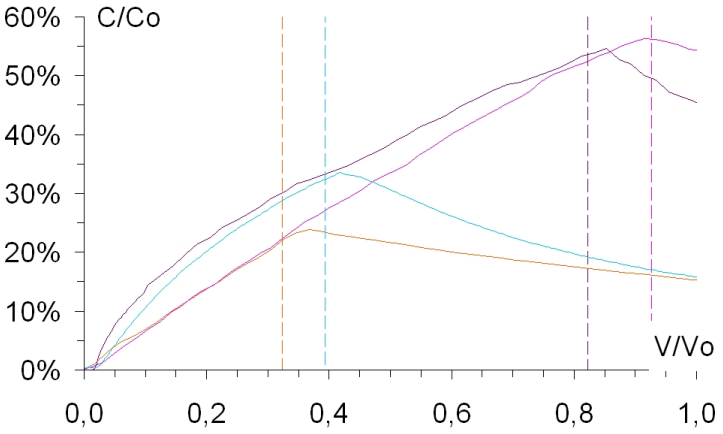
La première et la deuxième injection ont conduit à des courbes de percée très similaires, mais la troisième (qui a eu lieu après une longue période d'arrêt) a une allure différente. Sa montée est plus rapide et moins linéaire. Comment expliquer ces différences ?

Un inconvénient majeur de notre dispositif expérimental est d'être situé dans une salle qui subit et amplifie les variations de températures extérieures. De plus, nous n'avons pas de moyen de mesurer directement de la teneur en eau du milieu poreux fissuré. On pourrait donc penser que la teneur en eau du milieu poreux a varié entre les expériences 2 et 3.

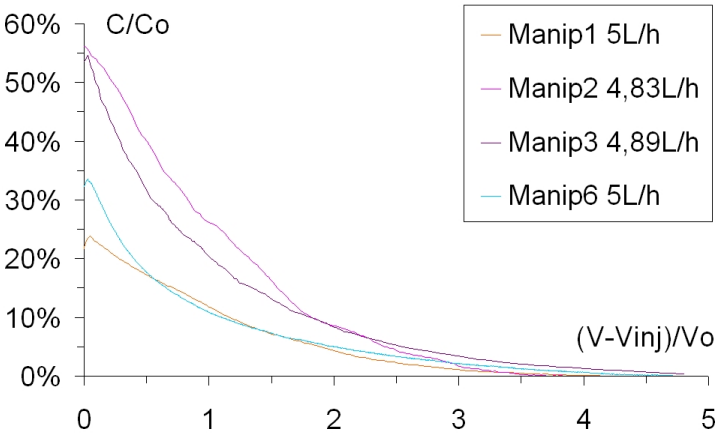
Pourtant, les valeurs de teneur en eau issues des calculs de facteurs de retard R se sont avérés très proches. Nous attribuons donc ces allures de courbes différentes non pas à des variations globales de teneur en eau du massif, mais plutôt à des variations dans la distribution spatiale de l'eau dans le réseau poral, notamment dans les fissures.



(a)



(b)



(c)

FIG. 4.2: Répétitions des courbes de percée obtenues sur le grand « cube » à 5 L/h (a), puis détails de leur montée (b) et de leur descente (c). Dans le dernier cas, les abscisses ont été décalées pour faire coïncider les fins des injections.

Les expériences 4 et 5 ne sont pas présentées ici car nous avons rencontré des problèmes expérimentaux liés au système d'injection puis au système d'acquisition des données. A notre grande surprise, la courbe de percée de l'expérience 6 s'est avérée très proche de celle de l'expérience 3.

A partir de l'expérience 7, nous avons fait varier le débit d'injection. Sur la figure 4.3, l'expérience 8 a été réalisée à un débit de 0.5 L/h, soit un débit dix fois plus faible que celui des premières expériences. Elle présente une allure extrêmement différente des précédentes injections. L'apparition du traceur en sortie n'est plus aussi rapide et sa forme générale se rapproche de celle des courbes obtenues sur le milieu poreux en colonnes.

Afin de nous assurer que les conditions expérimentales n'avaient pas changé à notre insu, nous avons choisi de dupliquer l'injection à 2 L/h. Nous espérions ainsi confirmer le résultats de l'expérience 7, mais aussi nous assurer de la validité de l'expérience 8.

La courbe de percée de l'expérience 9 est presque identique à celle de l'expérience 7, même si la teneur en eau totale du milieu poreux fissuré a variée (52.9% lors de la manip 7, puis 61.5% et 56.8% lors des suivantes).

L'allure des courbes de percée dépend donc non seulement du taux de saturation du milieu, mais aussi de l'arrangement des zones saturées et non saturées. Dans la suite de l'étude, nous ne conserverons pour le débit de 2 L/h que l'expérience 7. Mais pour le débit de 5 L/h, puisque rien ne nous permet de trancher, nous garderons les deux expériences les plus différentes, c'est à dire les expériences 1 et 6. Les expériences suivantes ont été réalisées les unes après les autres, sans que le grand « cube » ne soit plus jamais arrêté ou en panne. Nous estimons donc que les résultats obtenus sont issus de conditions expérimentales comparables.

Ces problèmes de répétitivité sont également apparus sur le petit « cube », mais dans une moindre mesure. Pour la suite, nous avons tout de même retenu deux courbes de percée correspondant à un débit d'injection de 5 mL/mn, car la forme de leur descente n'est pas identique (voir figure 4.4).

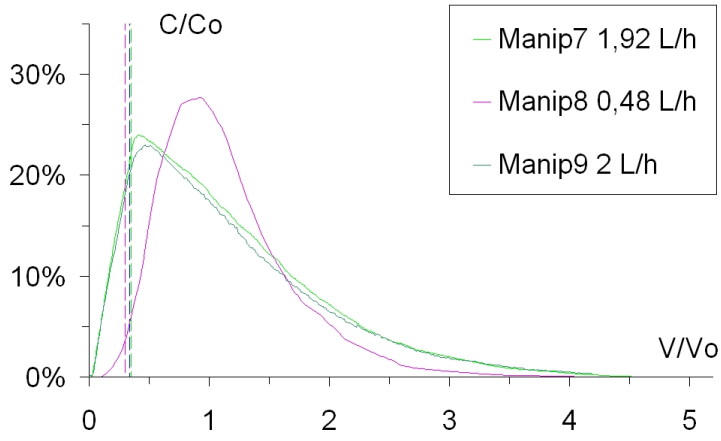


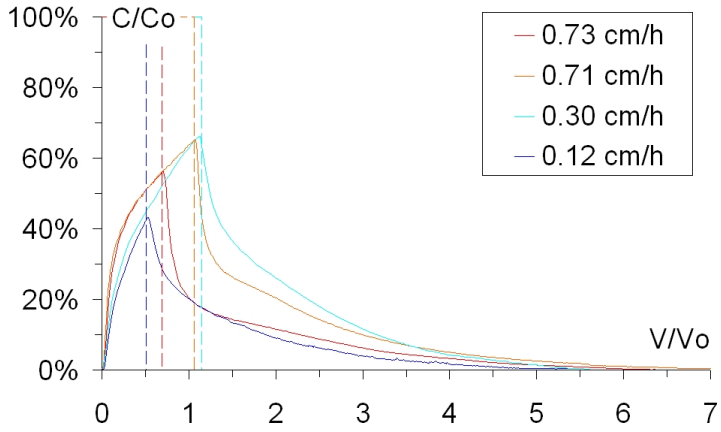
FIG. 4.3: Répétition de l'injection à 2 L/h sur le grand « cube ». L'expérience à 0.5 L/h s'est déroulée entre les deux.

B.2 Présentation des expériences retenues

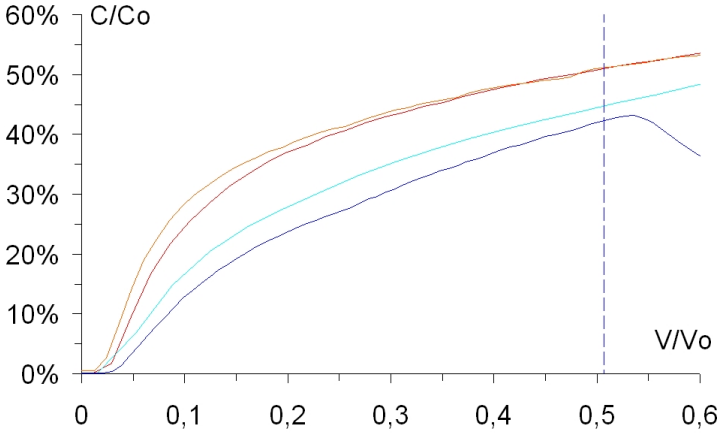
Le tableau 4.1 dresse le bilan des expériences retenues pour l'analyse du milieu poreux fissuré. Comme dans l'étude du milieu poreux en colonnes (voir ch. 3 § B.1), la valeur de la teneur en eau θ a été déduite du facteur de retard R.

Les figures 4.4 (a) et 4.5 (a) présentent les courbes de percée adimensionnées obtenues, avec le débit d'injection comme paramètre. Le créneau d'injection de traceur y est de nouveau représenté en pointillés. Pour le grand « cube », les volumes de KBr injectés sont toujours compris entre 0.3 et 0.4 volume d'eau dans le milieu poreux fissuré, alors qu'ils varient entre 0.5 et 1.2 V_0 sur le petit « cube ». Nous avons donc de nouveau représenté séparément les montées (b) et les descentes (c) des courbes de percée pour bien concentrer notre attention sur les zones où elles sont comparables.

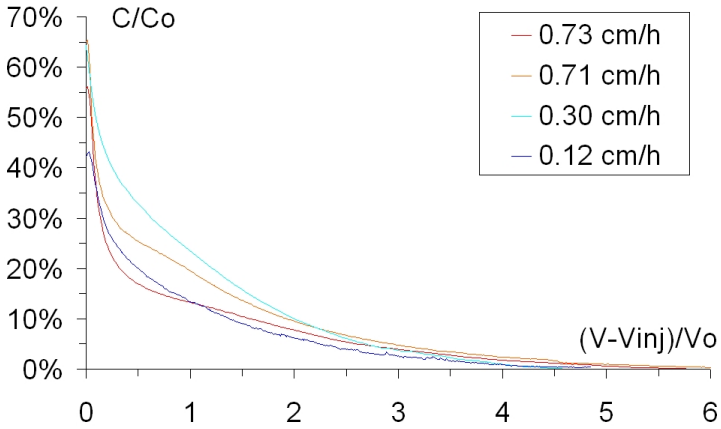
L'apparition du traceur en sortie du milieu poreux fissuré est extrêmement rapide et les traînées des courbes de percée sont très importantes. Elles peuvent être encore décelables avec nos appareils de mesure après l'écoulement de 5 voire 6 volumes d'eau à travers le dispositif.



(a)

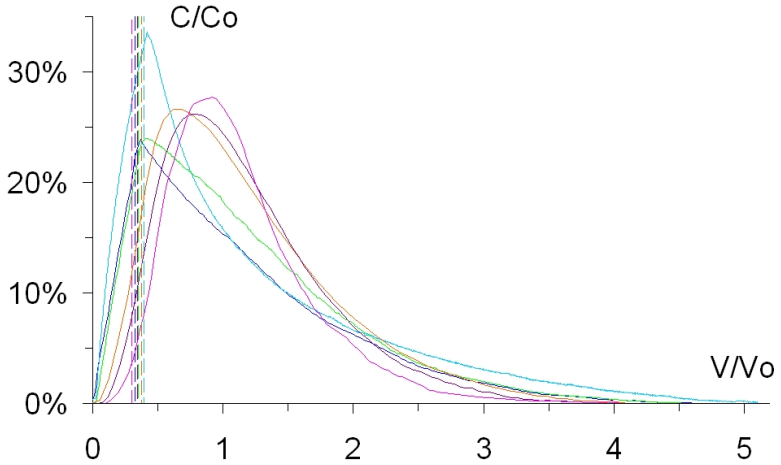


(b)

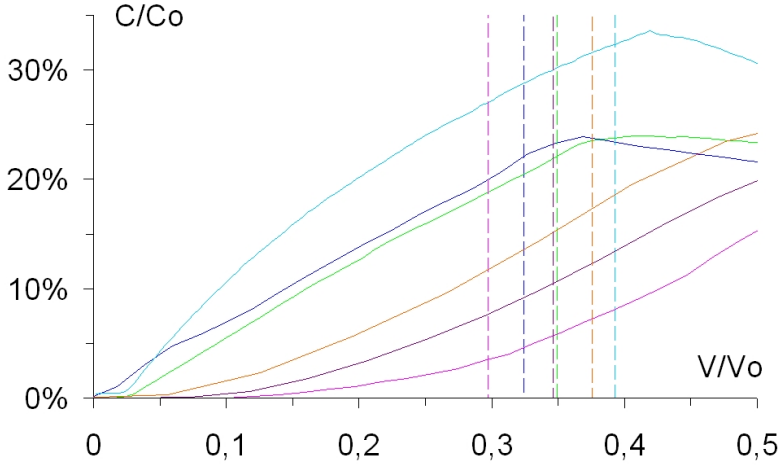


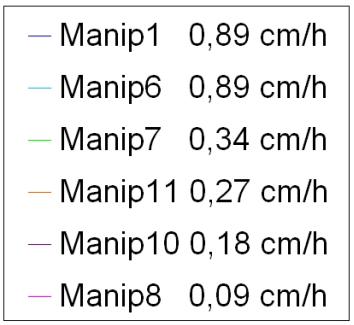
(c)

FIG. 4.4: Courbes de percée obtenues sur le petit « cube » avec le débit d'injection comme paramètre (a). Les figures (b) et (c) présentent des détails de leur montée et descente. Dans le dernier cas, les abscisses ont été décalées pour faire coïncider les fins des injections.

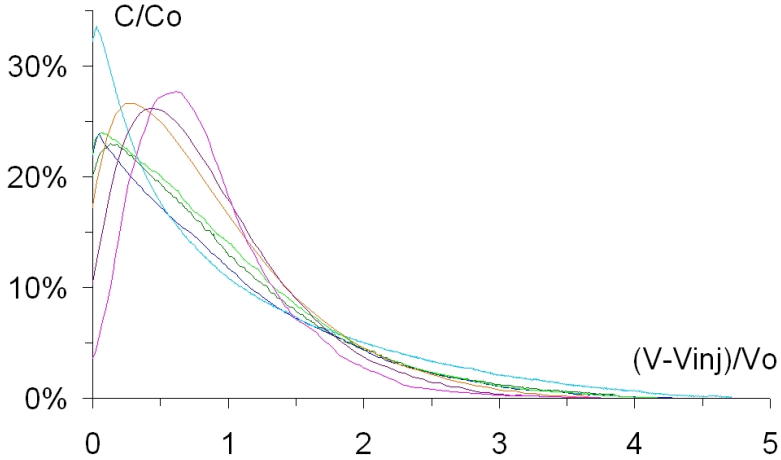


(a)





(b)



(c)

FIG. 4.5: Courbes de percée obtenues sur le grand « cube » avec le débit d'injection comme paramètre (a). Les figures (b) et (c) présentent des détails de leur montée et descente. Dans le dernier cas, les abscisses ont été décalées pour faire coïncider les fins des injections.

	Date ou numéro de l'expérience	Longueur du dispositif L en cm	Débit d'injection Q $\star$	Vitesse de Darcy q en cm/h	Vitesse réelle v en cm/h	Durée de l'injection τ en h	Teneur en eau déduite de $R=1$ θ	Volume injecté adimensionné V_{inj}/V_0
Petit « cube »	2006/09/21	25	0.83	0.12	0.21	59.02	58.1%	0.50
	2005/06/29	25	1.98	0.30	0.56	51.58	53.2%	1.15
	2005/08/18	25	4.73	0.71	1.21	21.92	58.4%	1.06
	2006/07/08	25	4.89	0.73	1.41	12.22	51.8%	0.69
Grand « cube »	manip 8	75	0.48	0.09	0.14	160.3	61.5%	0.30
	manip 10	75	0.99	0.18	0.33	78.08	52.9%	0.35
	manip 11	75	1.51	0.27	0.53	53.38	51.1%	0.37
	manip 7	75	1.92	0.34	0.65	40.52	52.9%	0.35
	manip 1	75	5	0.89	1.93	12.60	46.2%	0.32
	manip 6	75	5	0.89	1.84	15.98	48.3%	0.39

TAB. 4.1: Tableau récapitulatif des conditions expérimentales dans lesquelles ont été réalisées les expériences sur les « cubes » de milieu poreux fissuré. Le débit d'injection est exprimé en mL/mn pour le petit « cube » et en L/h pour le grand « cube ».

B.3 Comparaison entre petit « cube » et grand « cube »

Les gammes de vitesses balayées sur nos dispositifs de milieux poreux fissurés sont assez proches. En effet, la vitesse de Darcy q varie entre 0.12 et 0.73 cm/h pour le petit « cube » et entre 0.09 et 0.89 cm/h pour le grand « cube ». Cependant, nous n'avons jamais effectué d'injection avec une vitesse strictement identique sur les deux dispositifs. Nous avons donc représenté en figure 4.6 des courbes de percée issues d'expériences à des vitesses proches.

L'allure de ces courbes varie notablement avec l'échelle d'observation, mais ceci ne signifie pas que les mécanismes mis en jeu soient forcément différents. En effet, nous avons déjà vu au paragraphe B.3 du chapitre 3 que l'on peut obtenir des courbes de percée qui semblent différentes à l'œil avec un même jeu de paramètres sous les mêmes hypothèses en les observant à des échelles différentes.

Ici, il n'est malheureusement pas possible d'effectuer des simulations comme nous l'avions fait sur le milieu poreux au paragraphe B.3 du chapitre 3. En effet, nous verrons au paragraphe D de ce chapitre lors de la modélisation MIM que les fractions d'eau mobile ajustées sur les courbes de percée du petit « cube » et du grand « cube » ne sont pas du même ordre de grandeur. Aucune extrapolation sur la longueur d'observation ne peut donc être envisagée en gardant les paramètres du modèle constants.

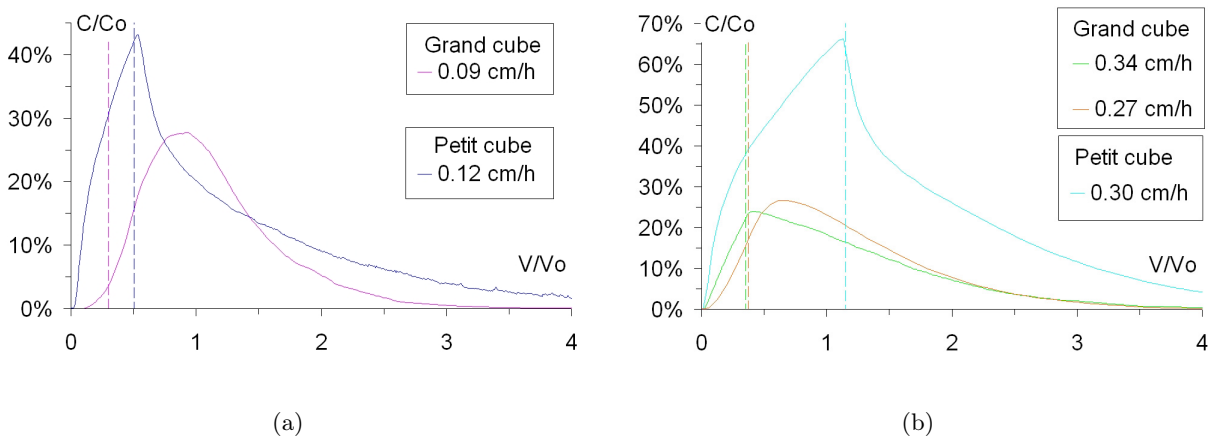


FIG. 4.6: Comparaison des courbes de percée obtenues sur le petit « cube » et sur le grand « cube » à des vitesses de Darcy comparables.

B.4 Influence de la vitesse de l'écoulement sur l'allure des courbes de percée

B.4.1 Petit « cube »

La figure 4.4 montre que les montées des courbes de percée sont concaves, c'est à dire que leurs courbures sont vers le bas et que leurs pentes diminuent avec le temps. Cette concavité diminue avec la vitesse d'injection. Il semblerait que le temps d'apparition adimensionné du traceur en sortie du dispositif expérimental soit plus long pour les vitesses plus lentes, mais notre jeu de données ne permet pas d'être affirmatif à ce sujet.

Les descentes de courbes sont plus délicates à analyser. Les deux injections à des débits très proches de 5 mL/mn, par exemple, ont des descentes assez différentes alors que leurs montées sont plutôt semblables. Il est tout de même assez net que la traînée est plus importante lorsque le débit d'injection est plus grand.

B.4.2 Grand « cube »

Cette fois, on voit sur la figure 4.5 que les montées des courbes de percée sont convexes, au moins pour les plus lentes. Pour les injections à 2 L/h (0.34 cm/h) et l'un de celles à 5 L/h (0.89 cm/h), la montée est plutôt linéaire, alors qu'elle est concave pour la seconde à un 5 L/h. On note que globalement la convexité des montées augmente lorsque la vitesse d'injection diminue, ce qui revient à dire que leur concavité diminue avec la vitesse. La tendance est donc la même que sur le petit « cube ».

Par contre, il est cette fois extrêmement net que le temps d'apparition adimensionné du traceur en sortie est plus grand pour une injection plus lente.

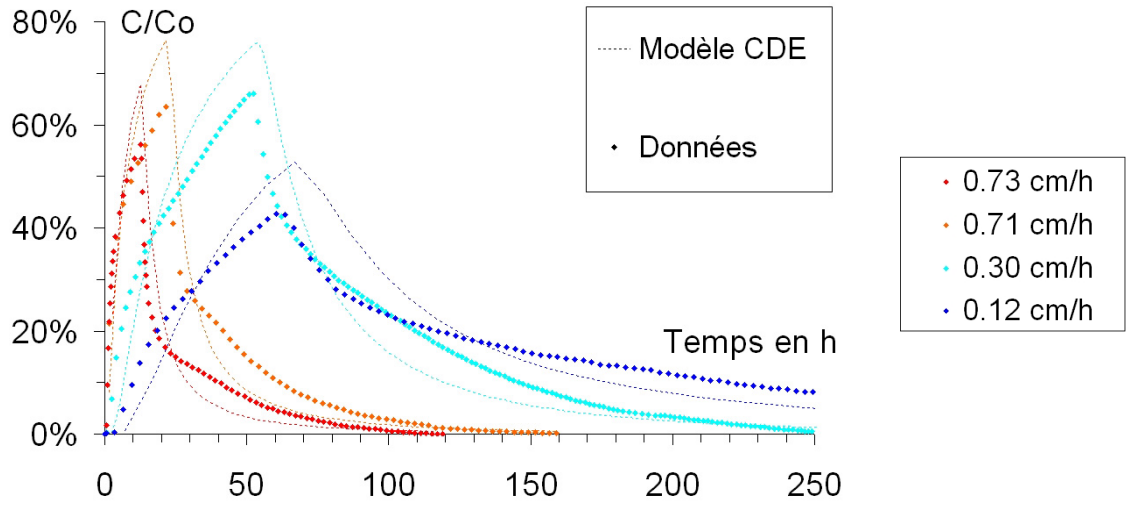
Les traînées sont également plus longues pour des vitesses d'écoulement plus importantes.

L'effet de la vitesse de l'écoulement est donc bien net lorsque l'on observe les courbes de percée du traceur dans le milieu poreux fissuré, à l'échelle du petit « cube » comme à celle du grand « cube ». Rappelons tout de même que notre dispositif expérimental permet d'imposer un débit d'injection, mais que nous ne contrôlons pas précisément la teneur en eau du milieu. D'après le tableau 4.1, θ a varié entre 52% et 58% pendant les expériences sur le petit « cube » et entre 46% et 62% pendant celles sur le grand « cube ».

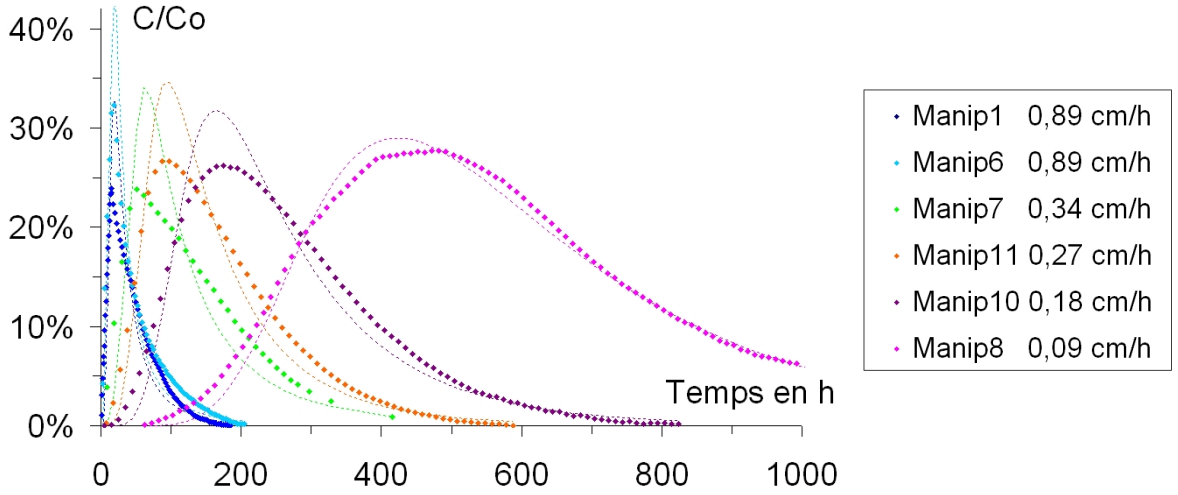
C Modélisation CD en milieu poreux fissuré

C.1 Utilisation du modèle

Les données apparaissant dans le modèle CD sont récapitulées dans le tableau 4.2 pour le petit « cube » et pour le grand « cube ». De nouveau, nous avons utilisé STANMOD pour effectuer un ajustement automatique du coefficient de dispersion D (voir ch. 1 § B.1.2).



(a) Petit « cube »



(b) Grand « cube »

FIG. 4.7: Ajustements du modèle CD aux courbes de percée expérimentales sur le petit « cube » (a) et sur le grand « cube » (b) réalisés à l'aide du logiciel STANMOD.

	Date ou numéro de l'expérience	Longueur du dispositif L en cm	Débit d'injection Q $\star$	Vitesse réelle v en cm/h	Durée de l'injection τ en h	Nombre de Péclet Pe	Coefficient de dispersion D en cm^2/h	Rapport Dispersion / Diffusion D/D_0
Petit « cube »	2006/09/21	25	0.83	0.21	59.02	5.94 e-03	5.54 e+00	1.54 e+02
	2005/06/29	25	1.98	0.56	51.58	1.55 e-02	1.35 e+01	3.74 e+02
	2005/08/18	25	4.73	1.21	21.92	3.37 e-02	5.53 e+01	1.54 e+03
	2006/07/08	25	4.89	1.41	12.22	3.93 e-02	6.50 e+01	1.81 e+03
Grand « cube »	manip 8	75	0.48	0.14	160.3	3.85 e-03	1.73 e+00	4.81 e+01
	manip 10	75	0.99	0.33	78.08	9.24 e-03	5.85 e+00	1.63 e+02
	manip 11	75	1.51	0.53	53.38	1.46 e-02	1.25 e+01	3.48 e+02
	manip 7	75	1.92	0.65	40.52	1.79 e-02	2.31 e+01	6.40 e+02
	manip 1	75	5	1.93	12.60	5.35 e-02	8.06 e+01	2.24 e+03
	manip 6	75	5	1.84	15.98	5.11 e-02	1.21 e+02	3.37 e+03

TAB. 4.2: Tableau récapitulatif des paramètres intervenant dans la modélisation CD et des coefficients de dispersion D ajustés pour le milieu poreux fissuré. Le débit d'injection est exprimé en mL/mn pour le petit « cube » et en L/h pour le grand « cube ».

La figure 4.7 présente les ajustements ainsi réalisés. Les courbes issues du modèle sont souvent éloignées des courbes expérimentales, que ce soit en amplitude, au niveau du temps de sortie ou pour la traînée.

Ces résultats ne sont pas sans rappeller ceux de Raven *et al.* (1988) (voir ch. 1 § B.5 et figure 1.15). Leur courbe de percée d'un traceur dans un milieu naturel contenant une seule fracture n'est pas bien reproduite pas le modèle Convection Dispersion, que ce soit en amplitude ou au niveau de sa traînée. Par contre, ces auteurs obtiennent un bon ajustement de leurs données aux temps courts, ce qui n'est pas notre cas.

C.2 Étude de la dispersion en fonction du nombre de Péclet

La figure 4.8 présente les variations du coefficient de dispersion D normalisé par le coefficient de diffusion moléculaire D_0 en fonction du nombre de Péclet Pe. La longueur caractéristique utilisée pour le calcul de ce dernier est toujours la taille moyenne des pores obtenue par porosité mercure dans le milieu poreux, soit $l = 10$ μm. Les incertitudes représentées correspondent toujours aux bornes de l'intervalle de confiance à 95% donné par STANMOD.

Comme dans l'étude du milieu poreux, la variation de D/D_0 en fonction de Pe est assez linéaire dans une représentation log/log. Pour le petit « cube » toutefois, le nombre de mesures n'est pas suffisant pour savoir si nous avons un point qui s'écarte légèrement de la tendance ou si la variation n'est réellement pas linéaire sur l'ensemble de la gamme de vitesses balayée. Il faudrait faire de nouvelles injections pour trancher.

Le comportement du milieu poreux fissuré est donc dans le régime de dispersion en loi de puissance, tout comme le milieu poreux non fissuré.

On notera tout de même que les valeurs de D/D_0 obtenues ici sont deux ordres de grandeur au dessus de celles obtenues sur le milieu poreux (voir paragraphe H de ce chapitre). Ceci peut être expliqué par une échelle des hétérogénéités plus grande dans le milieu poreux fissuré.

Pour le petit « cube » comme pour le grand « cube », on peut donc écrire une relation du type $D/D_0 = b\,.\,Pe^{\beta}$. Les valeurs de β obtenues sont plus élevées que pour le milieu poreux, mais conservent un ordre de grandeur tout à fait compatible avec les études déjà publiées.

$$\boxed{\begin{array}{lcl} \text{petit « cube »} : & D\,/\,D_0 & = & 1.32\ 10^5\,.\,Pe^{\,1.34} \\ \text{grand « cube »} : & D\,/\,D_0 & = & 2.87\ 10^5\,.\,Pe^{\,1.57} \end{array}}$$

Les réserves émises au paragraphe C.2 du chapitre 3 au sujet des valeurs des nombres de Péclet toujours inférieures à 1 sont toujours valables ici. Nous avons volontairement conservé la même longueur caractéristique pour l'étude du milieu poreux et celle du milieu poreux fissuré afin de pouvoir comparer les résultats, mais nous sommes conscients que celle-ci n'est pas du tout adaptée à l'étude des « cubes ». Nous discuterons de ceci plus en détail au paragraphe H de ce chapitre.

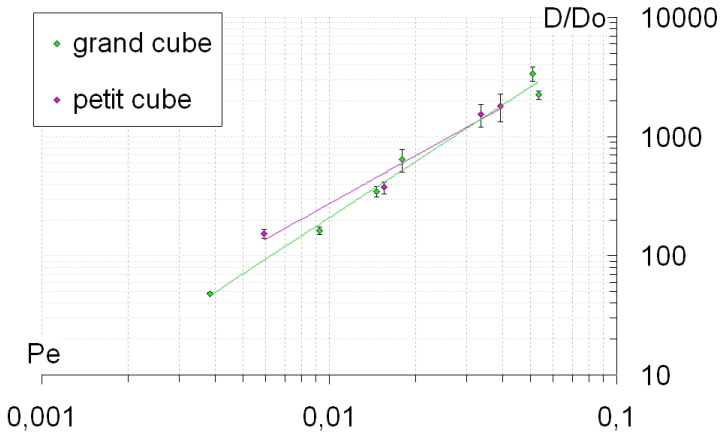


FIG. 4.8: Variation de D/D_0 en fonction du nombre de Péclet dans la modélisation CD.

D Modélisation MIM en milieu poreux fissuré

Lors de l'étude du milieu poreux, nous avions justifié l'utilisation du modèle MIM par la géométrie du matériau, qui présente des globules creux difficilement accessibles à l'écoulement.

Dans le milieu poreux fissuré, il existe très probablement un écoulement rapide dans les fissures et un écoulement plus lent au sein des cubes élémentaires. Avec le modèle MIM, on suppose que :

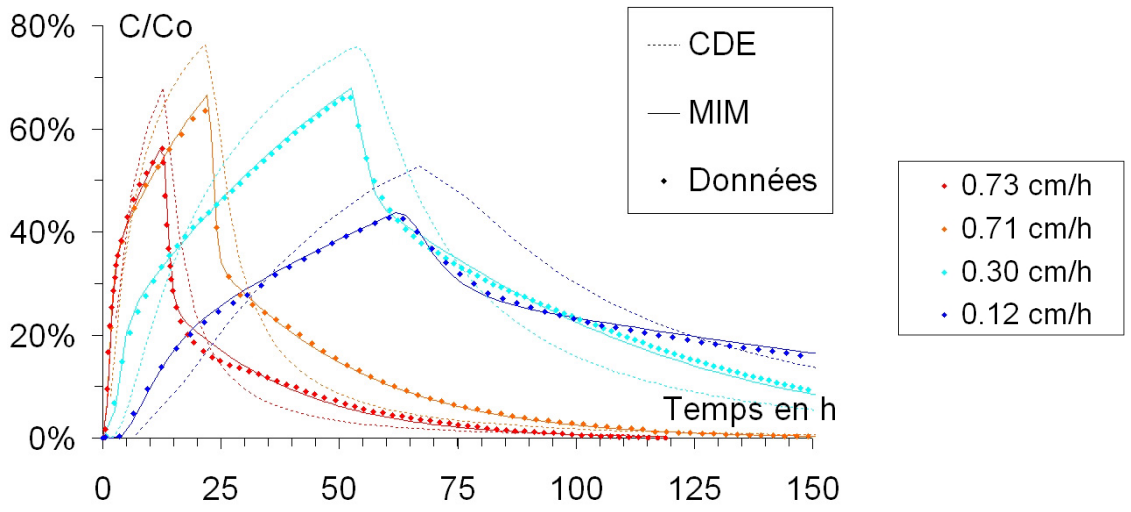
- la vitesse de l'eau dans la matrice poreuse est suffisamment faible pour être négligée devant celle de l'eau dans les fissures,
- l'écoulement se fait à une vitesse moyenne,
- il existe un échange entre ces deux régions appelées mobile et immobile.

D.1 Utilisation du modèle

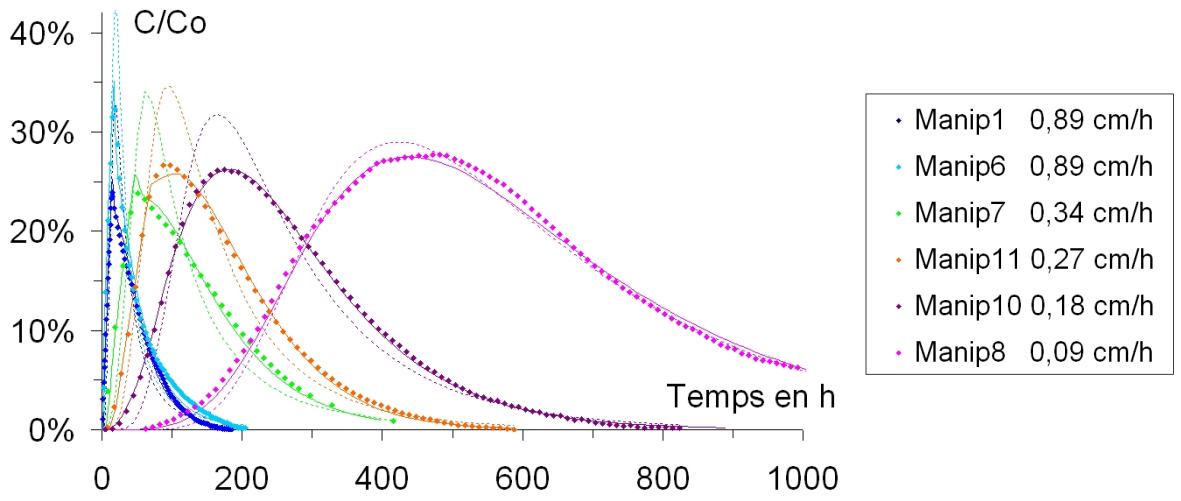
Les paramètres d'entrée et de sortie du modèle MIM sont récapitulés dans le tableau 4.3 pour chaque expérience.

Nous avons de nouveau utilisé STANMOD pour effectuer un ajustement automatique et simultané des trois paramètres f, ω et D_m (voir ch. 1 § B.2.3). Le logiciel fournit toujours des intervalles de confiance à 95% sur chacune des valeurs ajustées. Notons que dans deux cas, STANMOD n'a pas été capable d'ajuster les trois paramètres simultanément. Nous avons alors forcé la valeur de ω.

La figure 4.9 présente les ajustements ainsi réalisés sur les courbes de percée expérimentales obtenues sur le petit « cube » et sur le grand « cube ». Une nouvelle fois, le modèle MIM est bien meilleur que le modèle CD, ce qui est plutôt normal, puisqu'il permet de jouer sur trois paramètres réglables.



(a) Petit « cube »



(b) Grand « cube »

FIG. 4.9: Ajustements du modèle MIM aux courbes de percée expérimentales sur le petit « cube » (a) et sur le grand « cube » (b) réalisés à l'aide du logiciel STANMOD et comparaison avec le modèle CD.

		L en cm	q en cm/h	v en cm/h	τ en h	Pe	D en cm^2/h	f	ω	D_m en cm^2/h	D_m/D_0	α en h^{-1}
Petit « cube »	2006/09/21	25	0.12	0.21	59.02	5.94 e-03	1.55 e+00	20.3%	8.86 e-02	7.64 e+00	2.12 e+02	4.40 e-04
	2005/06/29	25	0.30	0.56	51.58	1.55 e-02	1.84 e+00	11.6%	6.94 e-02	1.59 e+01	4.40 e+02	8.24 e-04
	2005/08/18	25	0.71	1.21	21.92	3.37 e-02	4.32 e+00	10.2%	4.87 e-02	4.22 e+01	1.17 e+03	1.38 e-03
	2006/07/08	25	0.73	1.41	12.22	3.93 e-02	6.05 e+00	13.4%	5.00 e-02*	4.52 e+01	1.26 e+03	1.47 e-03*
Grand « cube »	manip 8	75	0.09	0.14	160.3	3.85 e-03	1.48 e+00	74.3%	5.00 e-02*	1.99 e+00	5.53 e+01	5.69 e-05*
	manip 10	75	0.18	0.33	78.08	9.24 e-03	2.66 e+00	31.4%	6.94 e-02	8.45 e+00	2.35 e+02	1.63 e-04
	manip 11	75	0.27	0.53	53.38	1.46 e-02	4.00 e+00	26.5%	5.10 e-02	1.51 e+01	4.19 e+02	1.83 e-04
	manip 7	75	0.34	0.65	40.52	1.79 e-02	5.37 e+00	14.3%	4.61 e-02	3.75 e+01	1.04 e+03	2.10 e-04
	manip 1	75	0.89	1.93	12.60	5.35 e-02	2.34 e+01	15.3%	4.76 e-02	1.53 e+02	4.24 e+03	5.64 e-04
	manip 6	75	0.89	1.84	15.98	5.11 e-02	5.38 e+01	23.6%	4.36 e-02	2.28 e+02	6.34 e+03	5.16 e-04

TAB. 4.3: Tableau récapitulatif des paramètres nécessaires à la modélisation MIM et des coefficients ajustés pour le milieu poreux fissuré. Les valeurs suivies d'une étoile * ont été forcées.

D.2 Étude des paramètres ajustés

D.2.1 La fraction d'eau mobile

Globalement, les fractions d'eau mobile f ajustées sont comprises entre 10 et 30%. f diminue lorsque la vitesse de l'écoulement augmente, puisqu'un écoulement principal plus rapide active une zone plus petite du milieu poreux.

Il existe tout de même une injection, la plus lente sur le grand « cube », pour laquelle la fraction d'eau mobile ajustée est de 74%. La courbe de percée correspondante (voir figure 4.9) présente une différence significative avec les autres : elle est beaucoup mieux ajustée par le modèle CD, car les effets de sortie rapide et de traînée y sont plus faibles. Il est donc cohérent d'avoir trouvé avec le modèle MIM une fraction d'eau mobile élevée.

A vitesse d'écoulement faible, le contraste entre vitesse dans les fissures et vitesse dans la matrice poreuse devient moins imporant. Le modèle MIM est alors moins adapté car il suppose une distribution de vitesses en tout ou rien.

Ceci nous permet de voir que les paramètres ajustés dans la modélisation MIM pour le milieu poreux fissuré ne sont pas représentatifs des propriétés intrinsèques du matériau, mais dépendent à la fois du milieu poreux et des conditions expérimentales.

(a) Petit « cube »

q en cm/h	t_{ech} en h	t_{conv} en h	t_{ech}/t_{conv}
0.12	1.05 e+03	2.38 e+01	44.3
0.30	5.71 e+02	5.21 e+00	110
0.71	3.79 e+02	2.11 e+00	180
0.73	3.06 e+02	2.37 e+00	129

(b) Grand « cube »

q en cm/h	t_{ech} en h	t_{conv} en h	t_{ech}/t_{conv}
0.09	2.78 e+03	4.02 e+02	6.92
0.18	2.23 e+03	7.09 e+01	31.4
0.27	2.05 e+03	3.78 e+01	54.3
0.34	2.16 e+03	1.66 e+01	130
0.89	6.93 e+02	5.97 e+00	116
0.89	7.15 e+02	9.61 e+00	74.4

TAB. 4.4: Valeurs du temps caractéristique de l'échange et du temps caractéristique convectif pour le petit « cube » (a) et pour le grand « cube »(b).

D.2.2 Le coefficient d'échange

Les coefficients d'échange adimensionnés ω présentés dans le tableau 4.3 et en figure 4.10 (a) sont du même ordre de grandeur pour toutes les injections dans le milieu poreux fissuré. Encore un fois, il n'est pas possible de mettre en évidence l'influence de la longueur d'observation.

Nous avons également porté dans le tableau 4.3 et en figure 4.10 (b) les valeurs du coefficient d'échange dimensionnel α en h^{-1}. Comme pour le milieu poreux (voir ch. 3 § D.2.2), α semble varier linéairement avec Pe.

Les temps caractéristiques de l'échange t_{ech} et temps caractéristiques convectifs t_{conv} sont reportés dans le tableau 4.4 (voir ch. 3 § D.2.2 pour leur définition). Le temps d'échange est globalement un à deux ordres de grandeur supérieur au temps convectif. Notons que le rapport de ces temps caractéristiques est nettement plus faible pour l'injection la plus lente sur le grand « cube », celle là même où la fraction d'eau mobile est très élevée.

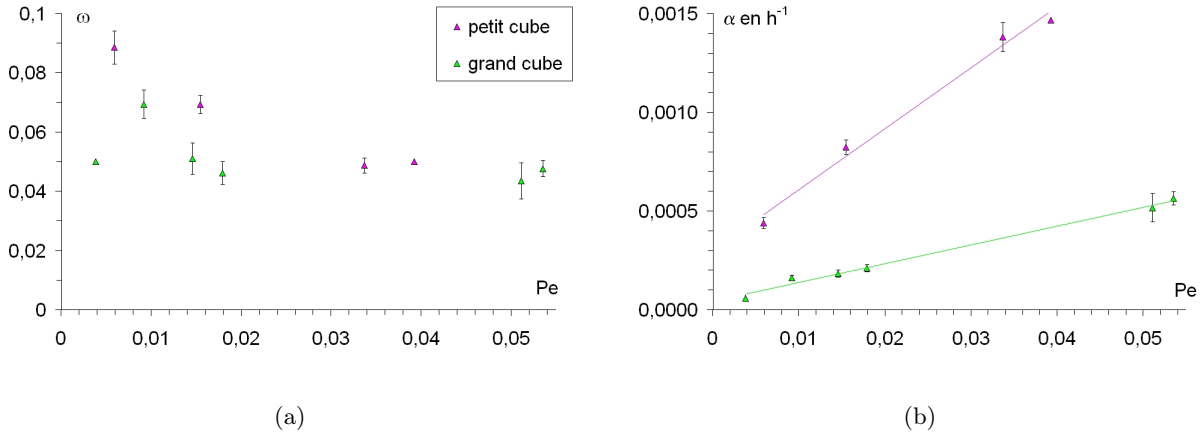


FIG. 4.10: Variations des coefficients d'échange adimensionnel ω (a) et dimensionnel α (b) avec le nombre de Péclet Pe.

D.2.3 Le coefficient de dispersion

La figure 4.11 représente la variation de D_m adimensionné par D_0 en fonction du nombre de Péclet Pe. Ce dernier est toujours calculé en utilisant la taille moyenne des pores estimée par porosité mercure comme longueur caractéristique (voir paragraphe H de ce chapitre pour une discussion à ce sujet).

De nouveau, cette relation est linéaire dans une représentation log/log, mais avec une pente plus importante pour le grand « cube » que pour le petit « cube ». Les lois de puissance obtenues sont les suivantes :

$$\boxed{\begin{array}{rcrcl} \text{petit « cube »} & : & D_m \,/\, D_0 & = & 2.95\ 10^4 \,.\, Pe^{\,0.98} \\ \text{grand « cube »} & : & D_m \,/\, D_0 & = & 9.37\ 10^5 \,.\, Pe^{\,1.76} \end{array}}$$

La valeur de l'exposant β suggérerait que la dispersion dans le petit « cube » se situe plutôt dans le régime de transition II. Encore une fois, de nouvelles injections sur ce dispositif sont nécessaires pour confirmer ce résultat.

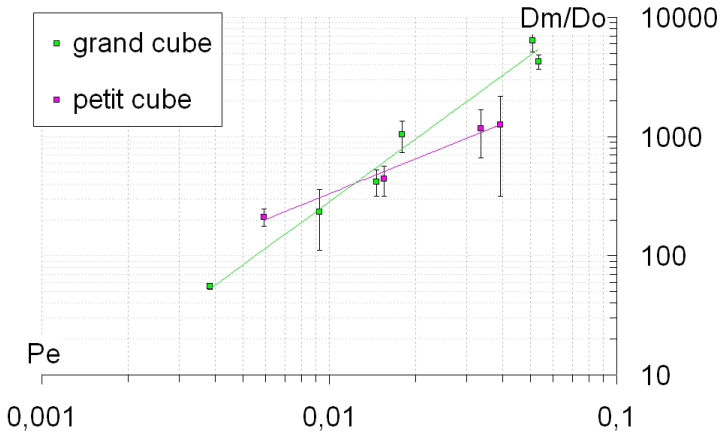


FIG. 4.11: Variation de D_m/D_0 en fonction du nombre de Péclet dans la modélisation MIM.

E Comparaison entre les modèles CD et MIM

Nous avons montré que le transfert de traceur s'effectue principalement dans un régime dispersif en loi de puissance dans le milieu poreux fissuré.

La figure 4.12 regroupe les valeurs de D/D_0 et D_m/D_0 obtenues dans les modélisations CD et MIM pour le petit « cube » et pour le grand « cube » en fonction du nombre de Péclet. Le coefficient de la loi de puissance β vaut dans ce cas 1.51, mais la dispersion des points de mesures autour de cette tendance est plus importante que précédemment.

$$\boxed{D \,/\, D_0 = 2.64\ 10^5 \,.\ Pe^{\,1.51}}$$

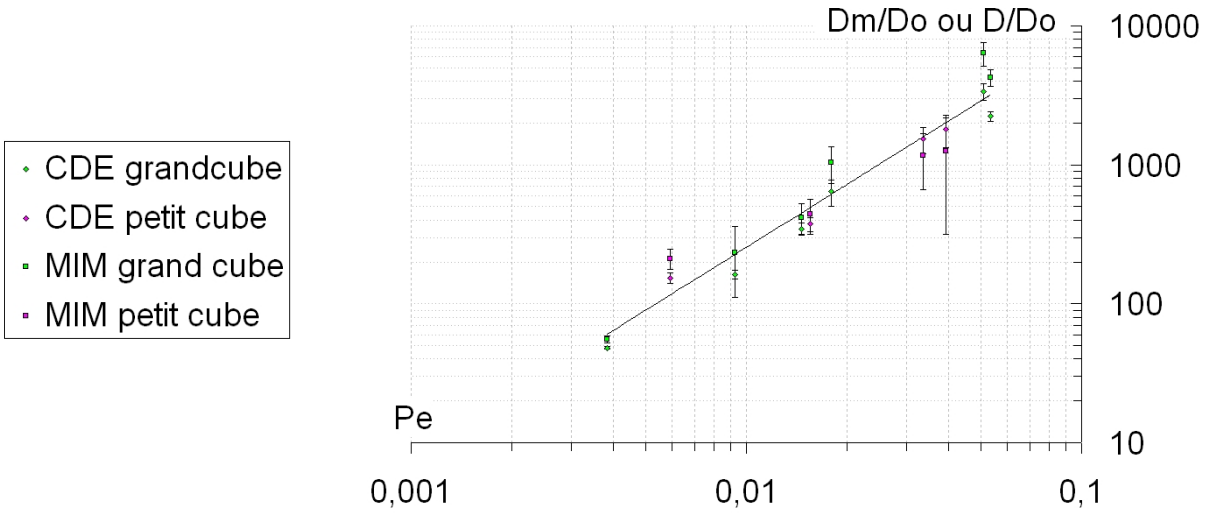


FIG. 4.12: Variation du coefficient de dispersion D (modèle CD) ou du coefficient de dispersion dans la phase mobile D_m (modèle MIM) adimensionné par le coefficient de diffusion moléculaire D_0 du traceur dans l'eau avec le nombre de Péclet Pe.

F Analyse de régimes d'écoulements transitoires

L'étude des régimes d'écoulements transitoires ne fait pas partie des objectifs de notre étude. Cependant, nous avons enregistré à deux reprises la réponse du petit « cube » à un arrêt de l'injection. Les résultats présentés en figures 4.14 et 4.15 vont permettre de confirmer l'existence d'une cinétique d'échange entre des zones plus ou moins mobiles dans le milieu poreux fissuré.

Nous ne prétendons pas mener une étude exhaustive de ce problème, l'objectif de ce paragraphe est simplement d'expliquer nos observations.

Nous avons fait des simulations de profils de concentration dans le petit « cube » à l'aide du logiciel STANMOD sous les hypothèses du modèle MIM. Un créneau de soluté de 30 h est imposé à un débit de 2 L/h, puisque c'était le débit imposé lorsque les courbes de percée transitoires ont été enregistrée, en utilisant les paramètres calés sur la courbe de percée en régime permanent au même débit (voir tableau 4.3). Les résultats sont présentés en figure 4.13.

Intéressons-nous tout d'abord ce qui se passe en phase montante (voir figure 4.14 et 4.13 (b)). En observant les profils de concentration dans les phases mobiles et immobiles pendant l'injection d'un soluté, on voit que C_m est supérieur à C_{im} sur toute la hauteur du dispositif. Le terme d'échange en $\alpha\,(C_m - C_{im})$ induira donc une diminution de C_m et une augmentation de C_{im} lors d'un arrêt de l'injection. A la remise en route de la pompe, la concentration mesurée en sortie, c'est à dire C_m, sera donc plus faible qu'avant l'arrêt et recommencera à augmenter par la suite. C'est bien ce que l'on observe expérimentalement en figure 4.14.

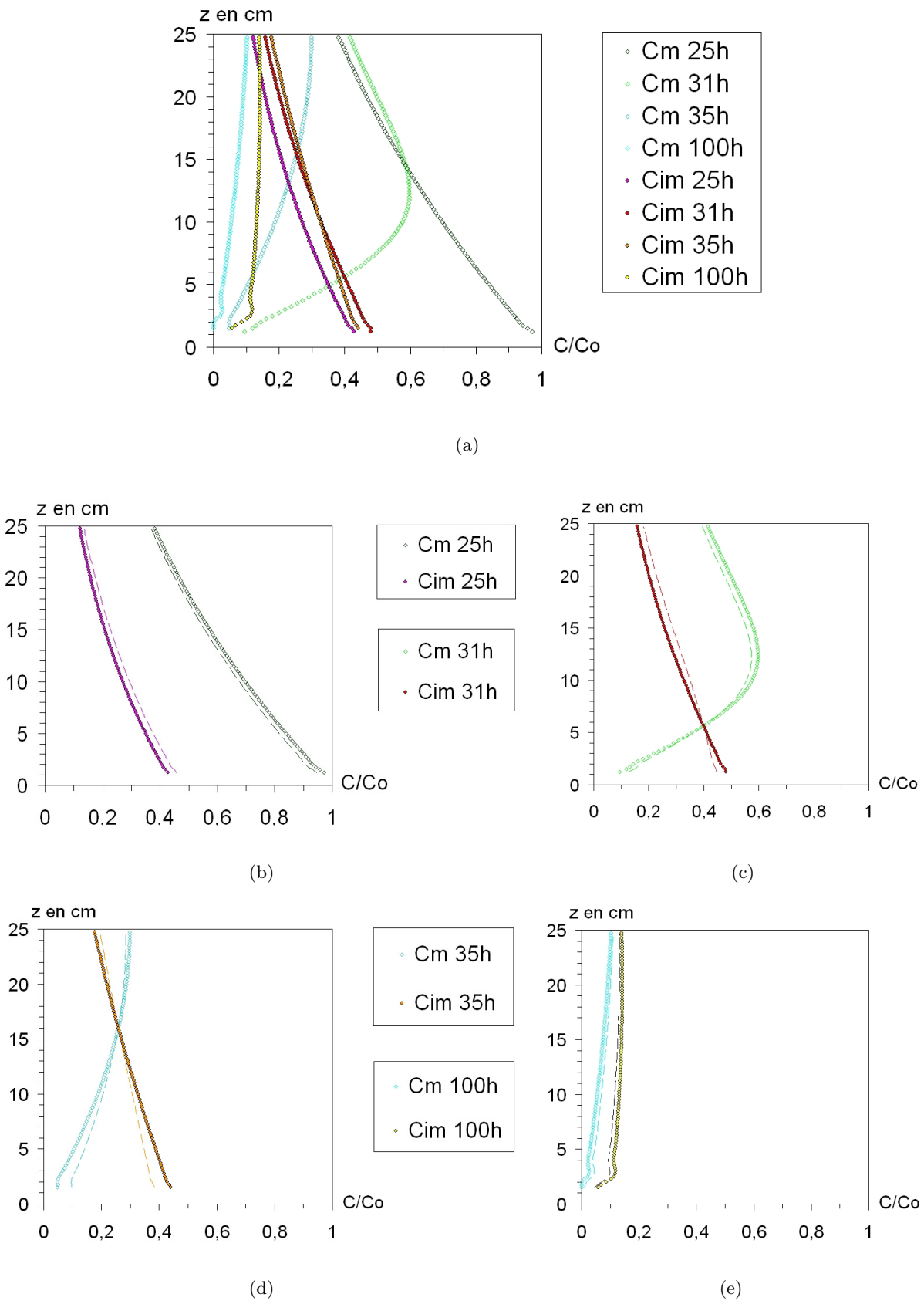


FIG. 4.13: Simulations de profils de concentration dans les phases mobiles et immobiles sous les hypothèses du modèle MIM pour un créneau de soluté de 30 h injecté à un débit de 2 L/h. Les pointillés représentent les évolutions des concentrations après un arrêt de l'injection.

La figure 4.13 (c) représente les profils de concentration dans le petit « cube » juste après la fin de l'injection du soluté. C_m est alors maximale au cœur du massif. Si un arrêt se produit à ce moment, comme c'est le cas en figure 4.15 (a), la concentration en sortie lors du redémarrage sera plus faible que juste avant l'arrêt. Elle augmentera ensuite avant de diminuer de nouveau. Ceci est tout à fait cohérent avec nos mesures. Notons tout de même que lors des arrêts les plus courts détaillés en figure 4.15 (b), la concentration ne semble pas repartir d'une valeur plus basse. Ceci est certainement lié au pas de temps utilisé lors de l'enregistrement de la courbe de percée expérimentale, mal adapté pour accéder à la valeur de C_m juste après la remise en route.

Les figures 4.15 (d) et (e) montrent qu'en phase finale du lessivage, un arrêt de l'écoulement peut induire une diminution ou une augmentation de la concentration en sortie entre l'arrêt et la remise en route, suivie d'une diminution monotone. Nous n'avons pas réalisé d'expérience dans ces conditions.

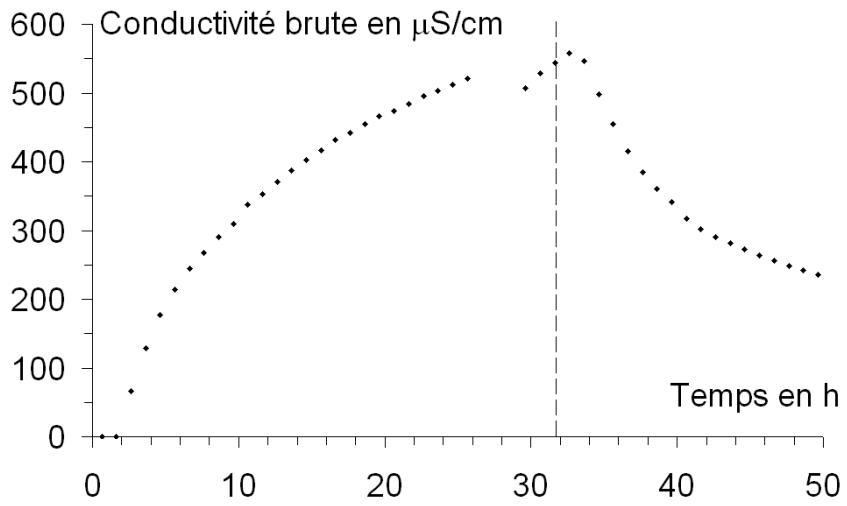
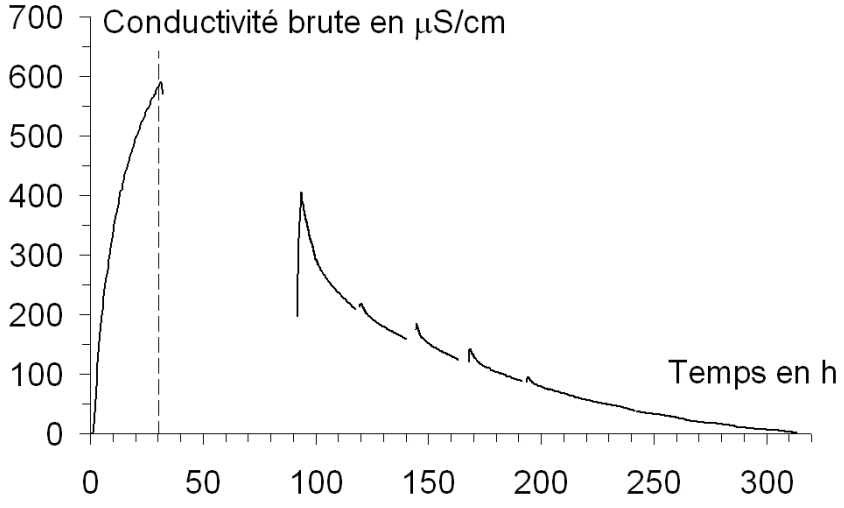
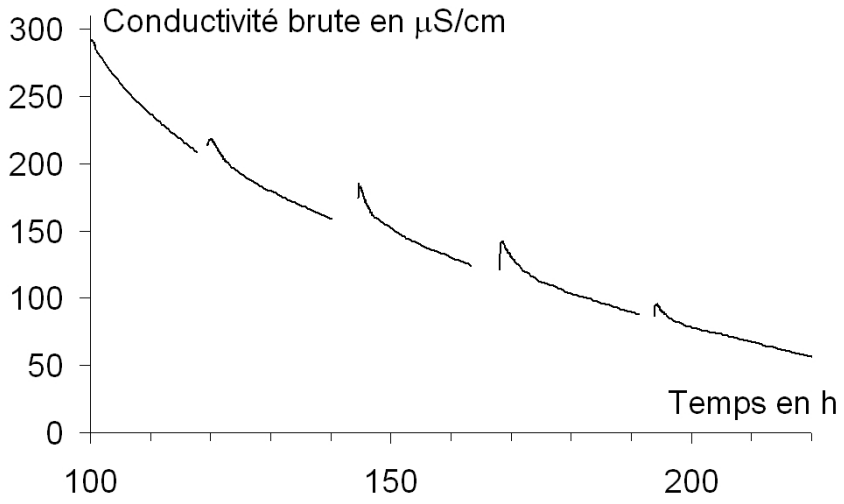


FIG. 4.14: Courbe de percée enregistrée lors d'un injection à 2 mL/mn sur le petit « cube ». Un arrêt de la pompe nous permet d'observer un régime d'écoulements transitoires en phase montante.



(a)



(b)

FIG. 4.15: Courbe de percée enregistrée lors d'une injection à 2 mL/mn sur le petit « cube ». Des arrêts de la pompe nous permettent d'observer des régimes d'écoulements transitoires en phase descendante. La figure (b) présente un agrandissement d'une partie de la figure (a).

G Prélèvements dans la hauteur du grand « cube »

Sur une des faces latérales du grand « cube », trois couples de tubes permettent de faire des prélèvements de fluide dans le milieu poreux fissuré, à trois hauteurs différentes (voir figure 2.21 (b)). Dans chaque cas, un premier tube donne accès au fluide présent au cœur du cube qui se trouve contre la paroi. Le second tube permet d'atteindre le fluide présent dans la fissure adjacente, à 5 cm de profondeur dans l'empilement.

Au cours des expériences 7 à 11, nous avons collecté régulièrement des prélèvements grâce à ce dispositif, puis la concentration en Br^- a été mesurée par les méthodes d'analyses chimiques à la SAT par Stéphanie Szenknect et Sakina Yahiaoui (voir ch. 2 § B.4). Les mesures obtenues au cours de l'expérience 8 sont rassemblées en figure 4.16. Nous avons choisi de ne présenter que les résultats sur cette injection. En effet, il s'agit de l'expérience la plus lente, celle qui se rapproche le plus d'un milieu homogène équivalent.

C'est dans ce cas que l'interprétation des résultats est la plus aisée, car ceux provenant des autres injections sont tout aussi surprenants, voire erratiques dans certains cas.

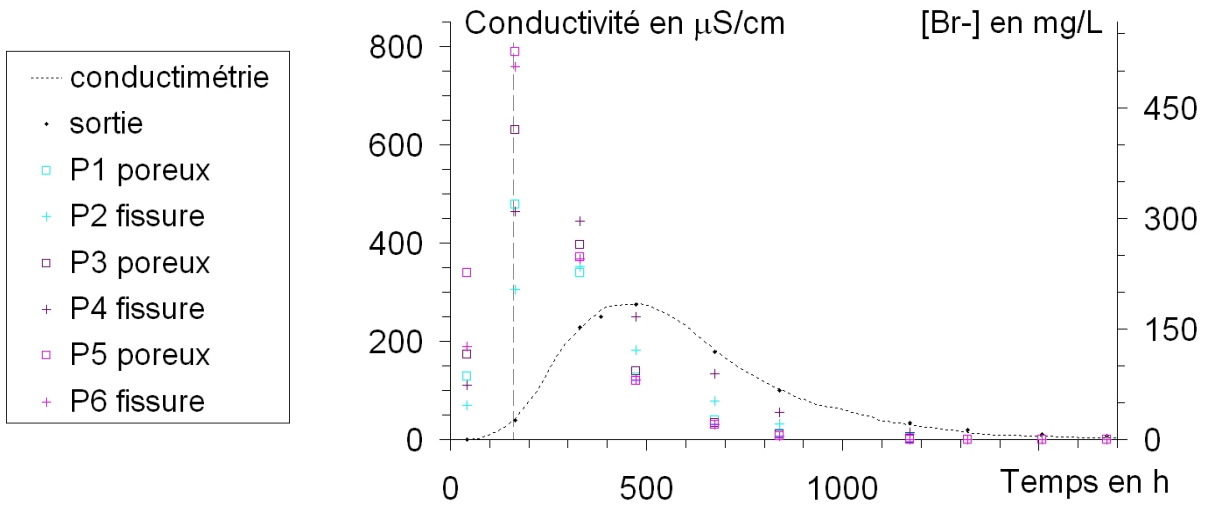


FIG. 4.16: Mesures de concentrations résidentes à différentes hauteurs dans le grand « cube ». Les points sont numérotés du haut vers le bas. L'injection se fait du bas vers le haut du dispositif. Les concentrations de flux issues de prélèvements en sortie ainsi que la courbe de percée mesurée par conductimétrie sont également représentées.

Certes, la phase montante de concentration en Br^- est plus précoce et plus raide lorsque l'on est proche de la source. De plus, en phase descendante, les valeurs mesurées sont inférieures à celles de sortie. Mais dès les premiers points, on note des incohérences.

Sur le deuxième lot de prélèvements par exemple, la concentration mesurée dans la matrice poreuse (P1, P3 et P5) est systématiquement plus grande que dans la fissure à une hauteur correspondante (P2, P4 et P6), alors que l'injection de traceur continue. On remarque également qu'en phase de lessivage, la concentration est plus élevée dans les fissures que dans le milieu poreux. Dans les deux cas, on s'attend plutôt à l'inverse.

Nous avons effectué une simulation de concentrations résidentes théoriques à l'aide de STANMOD, sous les hypothèses du modèle MIM, avec les paramètres calés sur la courbe de percée expérimentale (voir figure 4.17 pour les simulations et tableau 4.3 pour les valeurs des paramètres). La phase mobile est assimilée aux fissures et la phase immobile à la matrice poreuse. D'après ces résultats, seules les concentrations des prélèvements les plus proches de la source (P5 et P6) auraient dû atteindre des valeurs élevées. De plus, les valeurs issues des points de prélèvement les plus hauts (P1 et P2) auraient dues être très proches de la courbe de percée de sortie. Les valeurs de concentrations résidentes mesurées ne correspondent donc pas aux tendances prédites par la simulation.

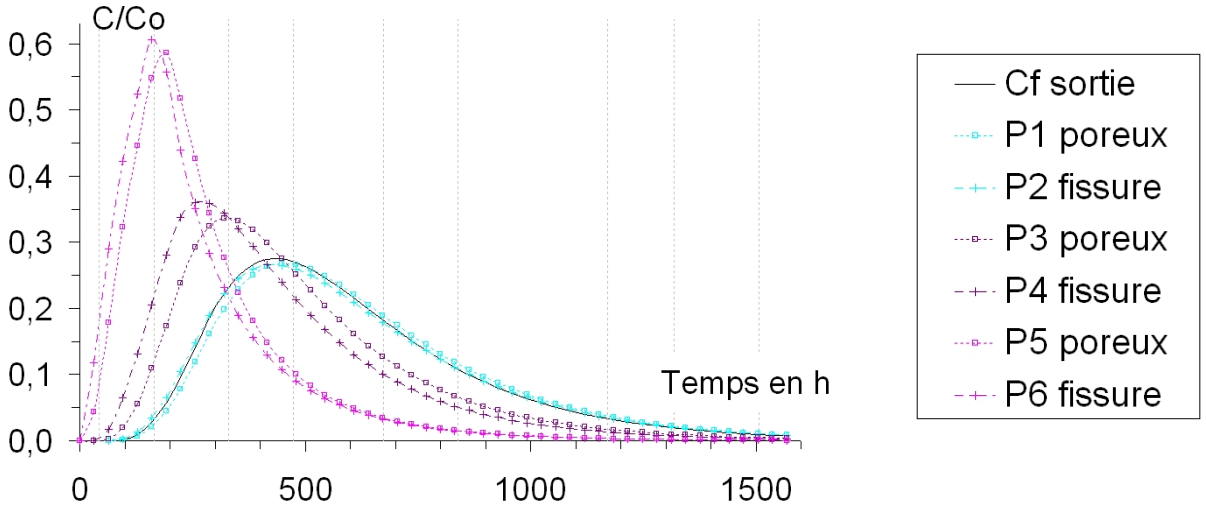


FIG. 4.17: Simulations de concentrations résidentes dans le grand « cube » réalisées à l'aide de STANMOD, sous les hypothèses du modèle MIM, avec les paramètres calés sur la courbe de percée expérimentale. La concentration de flux en sortie est également simulée. Les pointillés verticaux gris correspondent aux instants où des prélèvements ont été réalisés pendant l'expérience.

Revenons sur la méthode utilisée. Nous avons prélevé 5 mL de solution dans chaque tube à l'aide d'une seringue, d'abord dans le milieu poreux puis dans la fissure adjacente, et toujours du haut vers le bas. Chaque cube élémentaire, s'il est saturé à 52%, contient 65 mL d'eau. On peut donc imaginer que le fluide prélevé provient essentiellement de l'intérieur du cube, donc de la matrice poreuse. Mais dans le cas des fissures, d'où proviennent ces 5 mL de fluide ? Certainement de toutes les fissures adjacentes activées, verticales ou horizontales. Dans ce cas, l'influence d'une bulle d'air ou d'une instabilité locale peut être forte. La concentration mesurée dans ces échantillons n'a donc que très peu de sens. De plus, la seringue de prélèvement se remplit toute seule en bas du grand « cube », alors qu'en haut, il faut créer une dépression pour extraire le fluide.

Ces mesures de concentrations résidentes ne semblent donc pas représentatives du comportement d'ensemble du milieu traduit par des mesures de concentration de flux en sortie du dispositif expérimental, à l'échelle où ces phénomènes sont observés. Schoen (1996) avait déjà constaté ce problème en comparant des concentrations résidentes et des concentrations de flux dans un lysimètre.

Certes, notre mode opératoire peut être remis en cause, mais même en ne prélevant que très peu de fluide, il est fort probable que les mesures ne présenteraient pas beaucoup plus de cohérence.

H Comparaison entre milieux poreux et poreux fissuré

Nous avons vu que le régime de dispersion est le même dans le milieu poreux et dans le milieu poreux fissuré.

La variation du coefficient de dispersion D (modèle CD) ou du coefficient de dispersion dans la phase mobile D_m (modèle MIM) adimensionné par le coefficient de diffusion moléculaire D_0 avec le nombre de Péclet (calculé avec la même longueur caractéristique dans tous les cas) est reportée en figure 4.18 pour tous nos dispositifs expérimentaux, fissuré ou non.

Les gammes de vitesses réelles de l'écoulement v ou de nombres de Péclet Pe sont sensiblement les mêmes, alors que D/D_0 ou D_m/D_0 sont deux ordres de grandeur supérieurs pour le milieu poreux fissuré. Les pentes des relations linéaires globales en log/log, sont de 1.2 pour le milieu poreux et de 1.5 pour le milieu poreux fissuré (voir ch. 3 § E et ch. 4 § E).

Cependant, il faut se souvenir que ces résultats ont été obtenus en utilisant la même longueur caractéristique pour le milieu poreux et pour le milieu poreux fissuré. Or, même si l'on admet que le diamètre moyen des pores déterminé par porosité mercure est réellement caractéristique du milieu poreux, il est certain que cette échelle n'est pas adaptée à l'écoulement dans le milieu poreux fissuré.

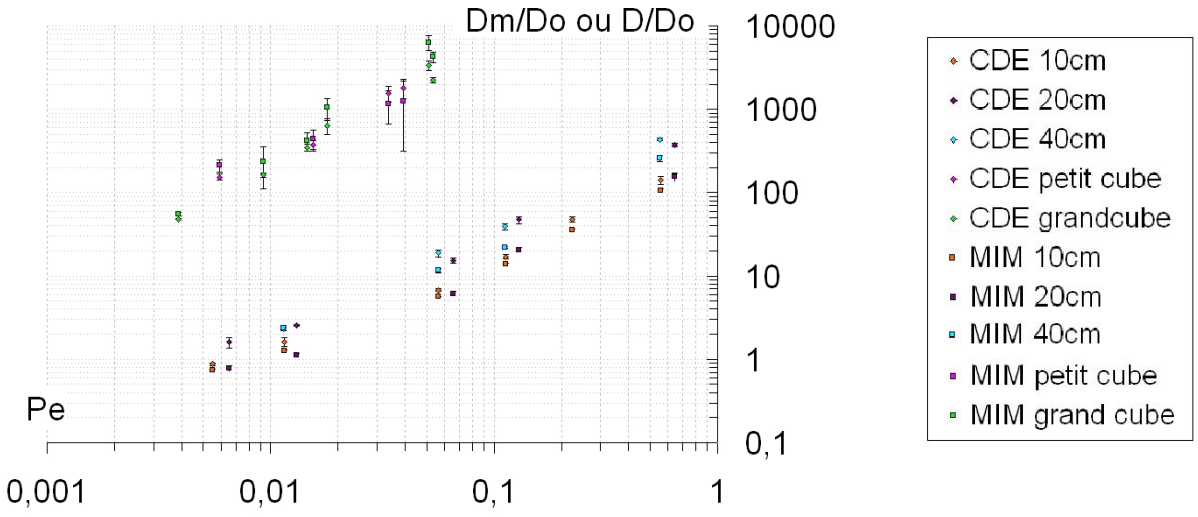


FIG. 4.18: Variation de D/D_0 (modèle CD) ou de D_m/D_0 (modèle MIM) avec le nombre de Péclet Pe pour le milieu poreux et le milieu poreux fissuré.

Quelle est la longueur caractéristique du milieu poreux fissuré ?

Une première idée pourrait être d'utiliser un ordre de grandeur de l'ouverture des fissures. Celle-ci a été évaluée (avec une incertitude assez importante) à $3\,10^{-2}$ mm pour le grand « cube » au paragraphe A.3.5 du chapitre 2. Encore faut-il que les longueurs caractéristiques que nous utilisons pour le milieu poreux et pour le milieu poreux fissuré représentent les pores sous les mêmes hypothèses géométriques.

En effet, la porosité mercure nous donne accès à un diamètre, mais sous une hypothèse de pores cylindriques équivalents (voir ch. 2 § A.1.6). Pour obtenir une longueur comparable à celle-ci, il nous faut trouver quel diamètre de cylindre engendrerait la même section qu'une fissure dans le plan perpendiculaire à l'écoulement. Si l'on considère que l'ouverture et la longueur d'une fissure sont de $3\,10^{-2}$ mm et 5 cm, on obtient une surface de 1.5 mm^2, ce qui correspond à un diamètre de 1.4 mm. Cette nouvelle longueur caractéristique est 140 fois plus grande que celle utilisée précédemment. Nous avons donc représenté en figure 4.19 la variation de D/D_0 ou D_m/D_0 avec le nombre de Péclet Pe, en décalant des abscisses d'un facteur 140 pour le milieu poreux fissuré. L'alignement global des points est assez satisfaisant compte tenu de l'erreur importante associée à la valeur sur laquelle est basée le calcul du facteur de décalage. La loi de puissance ainsi obtenue s'écrit :

$$\boxed{D\,/\,D_0 = 250\,.\;Pe^{\,1.12}}$$

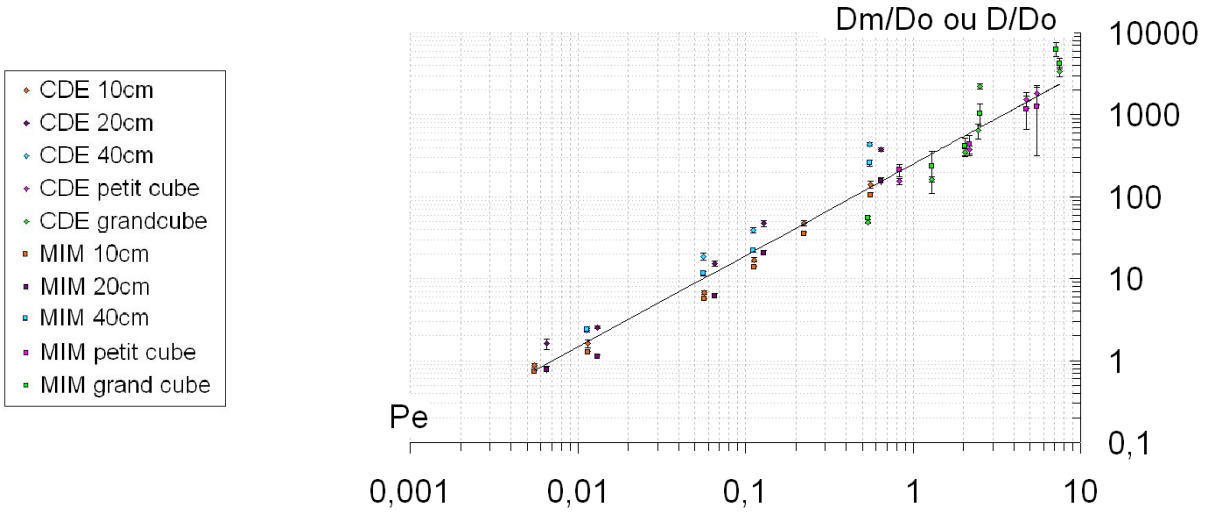


FIG. 4.19: Variation de D/D_0 (modèle CD) ou de D_m/D_0 (modèle MIM) avec le nombre de Péclet pour le milieu poreux et le milieu poreux fissuré. Les nombres de Péclet du milieu poreux fissuré ont été décalés d'un facteur 140.

En cherchant à optimiser l'ajustement d'une loi puissance, on trouve que le décalage qui générerait un coefficient de détermination R^2 le plus proche de 1 est de 80 (voir figure 4.20). Cette valeur correspond donc à une longueur caractéristique du milieu poreux fissuré cohérente en ordre de grandeur avec l'approche géométrique pourtant grossière que l'on a faite. La loi reliant la dispersion au nombre de Péclet devient alors $D \,/\, D_0 = 388 \,.\, Pe^{\,1.24}$.

Pour estimer la longueur caractéristique du milieu poreux fissuré, nous aurions également pu utiliser une formule du même type que celle proposée par Bacri *et al.* (1987), comme nous l'avons déjà fait au paragraphe C.2 du chapitre 3. Malheureusement, nous ne disposons pas de valeur expérimentale de la perméabilité du milieu poreux fissuré et nos calculs théoriques reposant sur l'approche de Bear et Berkowitz (1987) ont échoué (voir ch. 2 § A.3.6).

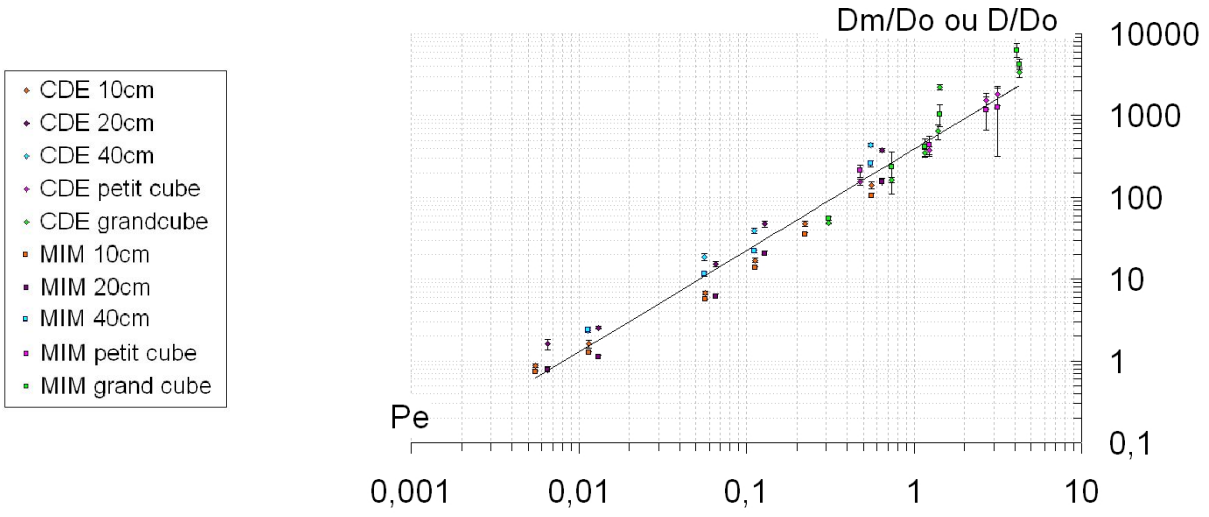


FIG. 4.20: Variation de D/D_0 (modèle CD) ou de D_m/D_0 (modèle MIM) avec le nombre de Péclet dans les modélisations CD et MIM pour le milieu poreux et le milieu poreux fissuré. Les nombres de Péclet du milieu poreux fissuré ont été décalés d'un facteur 80.

I Synthèse

Nos résultats expérimentaux constituent une base de données fiable, dont l'obtention représente une partie importane de ces travaux de thèse, mais sur lesquels nous avons tout de même effectué des premiers essais de modélisation :

• Le modèle Convection Dispersion ne s'est pas avéré satisfaisant pour reproduire le comportement du milieu poreux fissuré. Cependant, ce modèle est meilleur lorsque la vitesse de l'écoulement est faible. Ceci pourrait être la signature d'un comportement asymptotique du milieu poreux fissuré vers un milieu homogène équivalent pour lequel cette description deviendrait adaptée. Dans ce cas, on s'approcherait d'une réelle séparation d'échelle.

• Le modèle MIM est bien plus proche des courbes expérimentales, mais il est tout de même loin d'être aussi satisfaisant que pour le milieu poreux. En effet, comme les paramètres ajustés varient, il n'est pas possible de caractériser intrinsèquement le milieu poreux fissuré avec cette modélisation. Néanmoins, nous avons pu expliquer qualitativement nos observations en régime d'écoulements transitoires à l'aide de ce modèle. Ceci conforte l'idée qu'il existe bel et bien des zones dans le milieu poreux fissuré où l'eau est moins mobile et que l'échange entre ces zones et l'écoulement principal n'est pas négligeable.

L'analyse des coefficients de dispersion issus de ces deux modèles semble cohérente. Dans la mesure où l'on choisit une longueur caractéristique correcte pour le milieu poreux fissuré, la dispersion se situe dans le régime en loi de puissance.

De plus, nous avons montré dans la cadre du modèle MIM qu'aux vitesses élevées, la teneur en eau mobile est faible. L'échange joue alors un rôle important dans le transfert de solutés. Ces valeurs élevées correspondent à des vitesses de Darcy aux alentours de 0.5 cm/h, soit un ordre de grandeur tout à fait représentatif de ce que l'on peut rencontrer en milieu naturel.

Cette étude ne retranscrit que le comportement du milieu poreux fissuré aux échelles d'observation de nos dispositifs expérimentaux. Il serait intéressant de travailler sur des empilements d'autres longueurs ou sur une gamme de vitesses plus grande afin d'observer d'autres régimes de dispersion.

De plus, nous avons constaté des comportements localement très hétérogènes par rapport au comportement d'ensemble. Ceci montre encore une fois qu'il est essentiel de mener une réflexion sur les échelles d'observation, d'autant plus que dans la nature, nous n'aurons pas accès à autre chose que des mesures locales.

Conclusion générale

Cette étude s'appuie sur des outils expérimentaux originaux, qui ont permis de constituer une base de données fiable. Celle-ci vient compléter la littérature dans le domaine des transferts en milieux poreux consolidés fissurés, où les résultats expérimentaux en conditions bien contrôlées sont rares.

L'analyse des résultats a été effectuée grâce aux calculs des moments temporels des courbes de percée, ce qui a permis de valider le matériel et la méthode utilisés. Leur interprétation, qui repose sur les modèles CD et MIM, a permis de tirer un certain nombre de conclusions.

Pour le milieu poreux, le modèle CD fournit une bonne approximation des courbes de percée, mais ne permet pas de reproduire les effets de traînée. Le modèle MIM est lui très satisfaisant. Les coefficients identifiés sont en accord avec la littérature (pour la variation du coefficient de dispersion en fonction du nombre de Péclet) et avec les caractéristiques de l'espace poral (pour la valeur constante de la fraction d'eau mobile). L'effet de la longueur du milieu étudié n'a pas pu être mis en évidence, car il est masqué par les hétérogénéités entre échantillons.

Pour le milieu poreux fissuré, le modèle CD n'est pas satisfaisant, sauf au plus faible débit d'injection utilisé. Le modèle MIM permet lui de reproduire les courbes de percée expérimentales à toutes les vitesses d'écoulement. L'analyse des coefficients de dispersion obtenus est cohérente, même si le problème de la longueur caractéristique à utiliser reste ouvert. Par contre, la fraction d'eau mobile n'est pas intrinsèque au milieu étudié, elle dépend des conditions expérimentales imposées.

Cependant, cette étude laisse en suspens des points qui peuvent devenir majeurs dans certains cas réels.

Nos mesures sont fiables avec moins de 2% d'erreur. Mais dans le cas d'éléments traces à forte toxicité, une bien meilleure précision est nécessaire. Pour être capable de déceler la présence de ce type d'éléments dans la traînée d'une courbe de percée, il faut élargir notre gamme de mesures de concentration vers les valeurs faibles. Pour cela, nous envisageons d'utiliser un autre traceur. D'autre part, en plus des aspects opérationnels liés à l'environnement, ceci permettrait d'aborder des aspects plus théoriques concernant l'éventuelle mise en évidence d'une dispersion anormale intrinsèque au milieu étudié.

D'autre part, nos résultats alimentent la problématique récurrente dans la littérature de l'échelle d'observation des milieux poreux. Il faudrait faire de nouvelles expériences à des vitesses plus faibles pour confirmer que le milieu poreux fissuré tend bien vers un comportement homogène équivalent convectif dispersif. De plus, nos prélèvements à différentes hauteurs sur le grand « cube » ont mis en évidence que des mesures ponctuelles peuvent ne pas être représentatives du comportement d'ensemble.

Enfin, puisque les paramètres obtenus dans le cadre du modèle MIM sur le milieu poreux fissuré dépendent des conditions expérimentales, de nouvelles modélisations sont nécessaires. L'objectif serait d'aboutir à une caractérisation à la fois intrinsèque au milieu et capable d'attribuer un sens physique aux paramètres utilisés. Nous souhaitons donc collaborer avec d'autres équipes de recherche et mettre notre base de données expérimentales à la disposition de la communauté scientifique.

Dans le souci d'enrichir cette base de données, nous souhaiterions apporter des améliorations à nos dispositifs expérimentaux. Tout d'abord, il est nécessaire de mettre en place des moyens fiables pour mesurer la conductivité hydraulique du milieu poreux fissuré. De plus, il serait bon de pouvoir accéder expérimentalement à la teneur en eau du grand « cube », par des pesées par exemple. Si l'on souhaite travailler avec des débits faibles, il faudrait également prévoir une mesure de la vitesse de l'écoulement afin de contrôler la fiabilité de l'hypothèse de régime permanent.

Enfin, il est également envisageable de mettre en place d'autres dispositifs expérimentaux. Par exemple, on pourrait fabriquer une colonne en empilant des cubes élémentaires de milieu poreux et comparer les résultats avec ceux obtenus sur une même longueur de milieu homogène. Ceci permettrait de mettre en évidence l'influence de fissures perpendiculaires à la direction principale de l'écoulement. De nombreuses expériences de ce type sont envisageables avec le matériel d'ores et déjà à notre disposition.

Afin de repositionner nos travaux dans le contexte plus général du transfert réactif, nous pensons que la modélisation MIM devrait rester valable pour des polluants qui ne posent pas de problèmes à faibles concentrations. Une prochaine étape pourrait être de valider expérimentalement cette hypothèse en utilisant un soluté réactif avec la matrice solide. Dans un premier temps, on pourrait mettre en jeu une interaction réversible et instantanée ou à cinétique rapide. Ceci permettrait de tester la généralisation de notre travail vers un cas plus proche d'une situation réelle.

Références bibliographiques

Abelin H. et L. Birgersson (1991). A large-scale flow and tracer experiment in granite : I. experimental design and flow distribution. *Water Resources Research* **27**(12), pp. 3107–3117.

Adler P.-M. (1992). *Porous Media : Geometry and Transports.* Butterworth-Heinemann.

Adler P.-M. et J.-F. Thovert (1999). *Fractures and fracture networks.* Kluwer.

Alboin C. (2000). *Deux outils mathématiques pour modéliser l'écoulement et le transport de polluants dans un milieu poreux fracturé.* Thèse de Doctorat, Université Paris IX Dauphine.

Aliprandi G. (1979). *Matériaux réfractaires et céramiques techniques.* Septima.

Angel R.-J. et C.-T. Prewitt (1986). Crystal structure of mullite : A re-examination of the average structure. *American Mineralogist* **71**, pp. 1476–1482.

Aris R. (1956). On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **235**(1200), pp. 67–77.

Auriault J.-L. (1991). Heterogeneous medium, is an equivalent macroscopic description possible ? *International Journal of Engineering Science* **29**(7), pp. 785–795.

Auriault J.-L. (2002). Upscaling heterogeneous media by asymptotic expansions. *Journal of Engineering Mechanics* **120**(8), pp. 817–822.

Bacri J.-C., N. Rakotomalala et D. Salin (1987). Experimental evidence of disorder effects in hydrodynamic dispersion. *Physical Review Letters* **58**(20), pp. 2035–2038.

Baudet C., R. Chertcoff et J.-P. Hulin (1987). Effets de désordre de structure sur la dispersion d'un traceur dans un milieu poreux modèle. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre* **305**(5), pp. 327–330.

Bear J. (1972). *Dynamics of Fluids in Porous Media.* Dover Publications.

Bear J. et Y. Bachmat (1991). *Introduction to Modelling Phenomena of Transport in Porous Media.* Kluwer Academic, Dordrecht.

Bear J. et B. Berkowitz (1987). *Groundwater Flow and Pollution in Fractured Rock Aquifers.* dans P. Novak, *Developments in hydraulic engineering* vol. 4, pp. 175–238. Elsevier, New York.

Bear J., C.-F. Tsang et G. De Marsily (1993). *Flow and contaminant transport in fractured rock.* Academic Press.

Berkowitz B. (1989). Boundary conditions along permeable fracture walls : Influence on flow and conductivity. *Water Resources Research* **25**(8), pp. 1919–1922.

Berkowitz B. (1994). *Modelling flow and contaminant transport in fractured media*, Volume 2, Chapitre 6 dans Corapcioglu M.-Y., *Advances in Porous Media*, pp. 397–451. Elsevier, Amsterdam.

Berkowitz B. (2002). Characterizing flow and transport in fractured geological media : A review. *Advances in Water Resources* **25**(8), pp. 861–884.

Berkowitz B., G. Kosakowski, G. Margolin et H. Scher (2001). Application of continuous time random walk theory to tracer test measurements in fractured and heterogeneous porous media. *Ground Water* **39**(4), pp. 593–603.

Berkowitz B., C. Naumann et L. Smith (1994). Mass transfer at fracture intersections : An evaluation of mixing models. *Water Resources Research* **30**(6), pp. 1765–1774.

Berkowitz B. et H. Scher (1995). On characterization of anomalous dispersion in porous and fractured media. *Water Resources Research* **31**(6), pp. 1461–1466.

Berkowitz B. et H. Scher (1998). Theory of anomalous chemical transport in random fracture networks. *Physical Review E* **57**(5), pp. 5858–5869.

Berkowitz B. et H. Scher (2001). The role of probabilistic approaches to transport theory in heterogeneous media. *Transport in Porous Media* **42**(1), pp. 241–263.

Berkowitz B., H. Scher et S.-E. Silliman (2000). Anomalous transport in laboratory-scale, heterogeneous porous media. *Water Resources Research* **36**(1), pp. 149–158.

Blake R.-G. et K.-H. Hartge (1986). *Bulk density,* dans Klute A., *Methods of soil analysis. Part 1 : Physical and mineralogical methods*, pp. 363–376. Soil Science Society of America, Book Series 5.

Bodin J., F. Delay et G. De Marsily (2003a). Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability : 1. Fundamental mechanisms. *Hydrogeology Journal* **11**(4), pp. 418–433.

Bodin J., F. Delay et G. De Marsily (2003b). Solute transport in a single fracture with negligible matrix permeability : 2. Mathematical formalism. *Hydrogeology Journal* **11**(4), pp. 434–454.

Bogdanov I.-I., V.-V. Mourzenko, J.-F. Thovert et P.-M. Adler (2003). Effective permeability of fractured porous media in steady state flow. *Water Resources Research* **39**(1), pp. 1023.

Bourgeat A., M. Quintard et S. Whitaker (1988). Éléments de comparaison entre la méthode d'homogénéisation et la méthode de prise de moyenne avec fermeture. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre* **306**(7), pp. 463–466.

Brigham W.-E., P.-W. Reed et J.-N. Dew (1961). Experiments on mixing during miscible displacement in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal* **1**, pp. 1–8.

Bromly M. et C. Hinz (2004). Non-fickian transport in homogeneous unsaturated repacked sand. *Water Resources Research* **40**(7), pp. 7402–7402.

Bruderer C. (1999). *Simulation sur réseau de la dispersion hydrodynamique.* Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I.

Bullock P., N. Fedoroff, A. Jongerius, G. Stoops et T. Tursina (1985). *Handbook for Soil Thin Description.* Waine Research Publications, Albrighton, Wolverhampton.

Cacas M.-C., E. Ledoux, G. De Marsily, B. Tillie, A. Barbreau, E. Durand, B. Feuga et P. Peaudecerf (1990a). Modeling fracture flow with a stochastic discrete fracture network : Calibration and validation : 1. The flow model. *Water Resources Research* **26**(3), pp. 479–489.

Cacas M.-C., E. Ledoux, G. De Marsily, B. Tillie, A. Barbreau, E. Durand, B. Feuga et P. Peaudecerf (1990b). Modeling fracture flow with a stochastic discrete fracture network : Calibration and validation : 2. The transport model. *Water Resources Research* **26**(3), pp. 491–500.

Cameron W.-E. (1977). Mullite : a substituted alumina. *American Mineralogist* **62**, pp. 747–755.

Carrera J., J. Heredia, S. Vomvoris et P. Hufschmied (1990). Modeling of flow on a small fractured monzonitic gneiss block. *Hydrogeology of Low Permeability Environments* **2**, pp. 115–167.

Carrera J., X. Sanchez-Vila, I. Benet, A. Medina, G. Galarza et J. Guimerà (1998). On matrix diffusion : formulations, solution methods and qualitative effects. *Hydrogeology Journal* **6**(1), pp. 178–190.

Chang J. et Y.-C. Yortsos (1990). Pressure-transient analysis of fractal reservoirs. *SPE Formation Evaluation* **5**(1), pp. 31–38.

Charlaix E. (1987). *Dispersion en milieu poreux : Mise en évidence de longueurs caractéristiques.* Thèse de Doctorat, Université Paris 6.

Charlaix E., J.-P. Hulin et T.-J. Plona (1987). Experimental study of tracer dispersion in sintered glass porous materials of variable compaction. *Physics of Fluids* **30**, pp. 1690–1698.

Chernyshev S.-N. et W.-R. Dearman (1991). *Rock Fractures.* Butterworth-Heinemann, London.

Coats K.-H. et B.-D. Smith (1964). Dead end pore volume and dispersion in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal* **4**(1), pp. 73–84.

Comegna V., A. Coppola et A. Sommella (2001). Effectiveness of equilibrium and physical non-equilibrium approaches for interpreting solute transport through undisturbed soil columns. *Journal of Contaminant Hydrology* **50**(1-2), pp. 121–38.

Davison C.-C. (1985). URL drawdown experiment and comparison with models, *TR 375, Atomic Energy of Canada.*

De Marsily G. (1981). *Hydrogéologie quantitative.* Masson.

Deer W.-A., R.-A. Howie et J. Zussman (1992). *An introduction to the rock-forming materials* (2ème éd.). Longman.

Dershowitz W., P. Wallmann et S. Kindred (1991). Discrete fracture modeling for the Stripa site characterization and validation drift inflow predictions. *SKB Report 91-16.*, Swedish Nuclear Power and Waste Management Co., Stockholm.

Didier R. (1997). *Chimie générale* (6ème éd.). Tec et Doc.

Duda R.-O. et P.-E. Hart (1972). Use of the Hough transformation to detect lines and curves in pictures. *Communications of the ACM* **15**, pp. 11–15.

Ebehart J.-P. (1976). *Méthodes physiques d'étude des minéraux et des matériaux solides.* Doin.

Fetter C.-W. (1999). *Contaminant Hydrogeology* (2nde éd.). Prentice Hall.

Finsterle S., J.-T. Fabryka-Martin et J.-S.-Y. Wang (2002). Migration of a water pulse through fractured porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* **54**(1), pp. 37–57.

Forrer I., A. Papritz, R. Kasteel, H. Fluhler et D. Luca (2000). Quantifying dye tracers in soil profiles by image processing. *European Journal of Soil Science* **51(2)**, pp. 313–322.

Fried J.-J. et M.-A. Combarnous (1971). Dispersion in porous media. *Advances in Hydrosciences* **7**, pp. 169–282.

Gaudet J.-P. (1978). *Transferts d'eau et de solutés dans les sols non saturés. Mesures et simulations.* Thèse de Doctorat, Université scientifique et médicale et Institut National Polytechnique de Grenoble.

Gaudet J.-P., H. Jegat, G. Vachaud et P.-J. Wierenga (1977). Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Science Society of America Journal* **41**(4), pp. 665–671.

Gaudet J.-P. et M. Vauclin (2005). *Rétention et transfert des pollutions des sols par éléments traces-métaux lourds : mécanismes et modélisation numérique*, Chapitre 3 dans Delage P. et B. Schrefler, *Géomécanique environnementale, sols pollués et déchets*, pp. 81–109. Hermès Sciences, Lavoisier.

Gelhar L.-W. (1993). *Stochastic Subsurface Hydrology.* Prentice-Hall.

Gelhar L.-W., C. Welty et K.-R. Rehfeldt (1992). A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research* **28**(7), pp. 1955–1974.

Gist G.-A., A.-H. Thompson, A.-J. Katz et R.-L. Higgins (1990). Hydrodynamic dispersion and pore geometry in consolidated rock. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics* **2**, pp. 1533–1544.

Gonzalez R.-C. et R.-E. Woods (1993). *Digital Image Processing.* Prentice Hall.

Guyon E., J.-P. Hulin et L. Petit (2001). *Hydrodynamique physique* (2nde éd.). CNRS Éditions.

Hadermann J. et W. Heer (1996). The Grimsel (Switzerland) migration experiment : integrating field experiments, laboratory investigations and modelling. *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences and Geomechanics Abstracts* **33**(8), pp. 352A–352A.

Haggerty R., S.-A. McKenna et L.-C. Meigs (2000). On the late-time behavior of tracer test breakthrough curves. *Water Resources Research* **36**(12), pp. 3467–3480.

Herbert A., J. Gale, G. Lanyon et R. Mac Leod (1991). Modeling for the Stripa site characterization and validation drift inflow : prediction of flow through fractured rock. *SKB Report 91-35.*, Swedish Nuclear Power and Waste Management Co., Stockholm.

Hillel D. (1998). *Environmental Soil Physics.* Academic Press.

Hosseini M. (2005). *Étude expérimentale du comportement hydromécanique d'une roche poreuse en relation avec les problèmes d'excavation.* Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I.

Hsieh P.-A. et S.-P. Neuman (1985). Field determination of three-diminsional hydraulic conductivity tensor of anisotropic media : 1. Theory. *Water Resources Research* **21**(11), pp. 1655–1665.

Hsieh P.-A., S.-P. Neuman, G.-K. Stiles et E.-S. Simpson (1985). Field determination of three-diminsional hydraulic conductivity tensor of anisotropic media : 2. Methodology and application to fractured rocks. *Water Resources Research* **21**(11), pp. 1667–1676.

Hubert P. (2001). *Glossaire international d'hydrologie.* Disponible sur le site `http://www.cig.ensmp.fr/~hubert/glu/aglo.htm`.

Jouenne C.-A. (1990). *Traité de céramiques et matériaux minéraux.* Septima.

Jury W.-A. et K. Roth (1990). *Transfer functions and solute movement trough soil.* Birkhäuser.

Katz A.-J. et A.-H. Thompson (1986). Quantitative prediction of permeability in porous rock. *Physical Review B* **34**(11), pp. 8179–8181.

Klug H.-P. et L.-E. Alexander (1974). *X-ray diffraction procedures for polycristalline and amorphous materials.* Wiley.

Koudina N., R. G. Garcia, J.-F. Thovert et P.-M. Adler (1998). Permeability of three-dimensional fracture networks. *Physical Review E* **57**(4), pp. 4466–4479.

Lallemand-Barrès A. et P. Peaudecerf (1978). Recherche des relations entre les valeurs mesurées de la dispersivité macroscopique d'un milieu aquifère, ses autres caractéristiques et les conditions de mesure. Étude bibliographique. *Bulletin du BRGM* **4**.

Landereau P., B. Nœtinger et M. Quintard (2001). Quasi-steady two-equation models for diffusive transport in fractured porous media : large-scale properties for densely fractured systems. *Advances in Water Resources* **24**(8), pp. 863–876.

Le Druillennec T. (2007). *Influence de l'hydrogéologie, de la lithologie et de la géochimie sur la variabilité des concentrations en radon 222 dans un aquifère en milieu fracturé de socle : Exemple du site de Plœmeur.* Thèse de Doctorat, Université de Bretagne Occidentale.

Legatski M.-W. et D.-L. Katz (1967). Dispersion coefficients of gases flowing in consolidated porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal* **7**, pp. 43–53.

Leij F.-J. et M.-T. Van Genuchten (2002). *Solute Transport*, Chapitre 6 dans Warrick A.-W., *Soil Physics Companion*, pp. 189–244. CRC Press, New York.

Li J., P. Delmas, C. Duwig, B. Prado, J.-M. Flores et J. Liu (2005). Mexican volcanic soils porosity analysis using image processing techniques. In *Proceedings of 2nd Workshop for Image and Optical Processing*, pp. 21–23. Queretaro, Mexico.

Lide D.-R. (1990-1991). *Handbook of chemistry and physics* (71ème éd.). CRC Press.

Long J.-C.-S. et D.-M. Billaux (1987). From field data to fracture network modeling : an example incorporating spatial structure. *Water Resources Research* **23**(7), pp. 1201–1216.

Long J.-C.-S., A. Mauldon, K. Nelson, S. Martel, P. Fuller et K. Karasaki (1992). Prediction of flow and drawdown for the site characterization and validation site in the Stripa mine. *SKB Report 92-05.*, Swedish Nuclear Power and Waste Management Co., Stockholm.

Magnico P., C. Leroy, J.-P. Bouchaud, C. Gauthier et J.-P. Hulin (1993). Tracer dispersion in porous media with a double porosity. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics* **5**, pp. 46–57.

Martins J. (1993). *Les aspects hydrodynamiques, physico-chimiques et biologiques du devenir des pesticides dans les sols : Application au transfert de pentachlorophénol en colonnes.* Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I.

Matheron G. et G. De Marsily (1980). Is transport in porous media always diffusive ? A counterexample. *Water Resources Research* **16**(5), pp. 901–917.

Mathieu C. et F. Pieltain (1998). *Analyse physique des sols, méthodes choisies.* Tec et Doc.

McBratney A.-B. et C.-J. Moran (1990). A rapid method for analysis of soil macropore structure : 2. Stereological model, statistical analysis, and interpretation. *Soil Science Society of America Journal* **54**, pp. 509–515.

Moran C.-J., A.-B. McBratney et A.-J. Koppi (1989). A rapid method for analysis of soil macropore structure : 1. Specimen preparation and digital binary image production. *Soil Science Society of America Journal* **53**, pp. 921–928.

Moreno L. et C. Tsang (1994). Flow channeling in strongly heterogeneous porous media : A numerical study. *Water Resources Research* **30**(5), pp. 1421–1430.

National Research Council (US), Committee on Fracture Characterization and Fluid Flow (1996). *Rock Fractures and Fluid Flow : Contemporary Understanding and Applications.* National Academy Press.

Neuman S.-P. et J.-S. Depner (1988). Use of variable-scale pressure test data to estimate the log hydraulic conductivity covariance and dispersivity of fractured granites near Oracle, Arizona. *Journal of Hydrology* **102**(1-4), pp. 475–501.

Nœtinger B., T. Estebenet et M. Quintard (2001). Up-scaling flow in fractured media : Equivalence between the large scale averaging theory and the continuous time random walk method. *Transport in Porous Media* **43**(3), pp. 581–596.

Oda M., Y. Hatsuyama et Y. Ohnishi (1987). Numerical experiments on permeability tensor and its application to jointed granite at Stripa mine, Sweden. *Journal of Geophysical Research* **92**(B8), pp. 8037–8048.

Oron A.-P. et B. Berkowitz (1998). Flow in rock fractures : The local cubic law assumption reexamined. *Water Resources Research* **34**(11), pp. 2811–2825.

Pallud C. (2000). *Étude multi-échelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d'un sol soumis à un apport de solutés : Application à l'ammonium et au 2,4-D.* Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I.

Pang L., M. Goltz et M. Close (2003). Application of the method of temporal moments to interpret solute transport with sorption and degradation. *Journal of Contaminant Hydrology* **60**, pp. 123–134.

Pansu M. et J. Gautheyrou (2003). *L'analyse du sol : minéralogique, organique et minérale.* Springer.

Patriarche D. (2001). *Caractérisation et modélisation des transferts de traceurs naturels dans les argilites de Tournemire.* Thèse de Doctorat, École des Mines de Paris.

Perkins T.-K. et O.-C. Johnston (1963). A review of diffusion and dispersion in porous media. *Society of Petroleum Engineers Journal* **3**, pp. 70–83.

Perret J., S.-O. Prasher, A. Kantzas et C. Langford (1999). Three-dimensional quantification of macropore networks in undisturbed soil cores. *Soil Science Society of America Journal* **63**, pp. 1530–1543.

Pfannkuch H.-O. (1963). Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Français de Pétrole* **2**, pp. 215–270.

Prado B. (2006). *Étude du mouvement de l'eau et du transfert réactif du nitrate dans les sols volcaniques du bassin versant élémentaire de la Loma, Mexique.* Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I.

Protz R., M.-J. Shipitalo, A.-R. Mermut et C.-A. Fox (1987). Image analysis of soils - present and future. *Geoderma* **40**, pp. 115–125.

Pruess K. et T.-N. Narasimhan (1988). Numerical modeling of multiphase and nonisothermal flows in fractured media. *Proceedings of the Symposium Conference on Fluid Flow in Fractured Rocks*, Georgia State University.

Quintard M. et S. Whitaker (1993). Transport in ordered and disordered porous media : volume-averaged equations, closure problems, and comparison with experiment. *Chemical Engineering Science* **48**(14), pp. 2537–2564.

Quintard M. et S. Whitaker (1998). Transport in chemically and mechanically heterogeneous porous media. III. Large-scale mechanical equilibrium and the regional form of Darcy's law. *Advances in Water Resources* **21**(7), pp. 617–629.

Raven K.-S., K.-S. Novakowski et P.-A. Lapcevic (1988). Interpretation of field tracer tests of a single fracture using a transient solute storage model. *Water Resources Research* **24**(12), pp. 2019–2032.

Reeves M., G.-A. Freeze, V.-A. Kelley, J.-F. Pickens, D.-T. Upton et P.-B. Davies (1991). Regional double-porosity solute transport in the culebra dolomite under brine-reservoir-breach release conditions : An analysis of parameter sensitivity and importance. *Report SAND89-7069* Sandia National Laboratories.

Rouessac F. et A. Rouessac (2004). *Analyse chimique, méthodes et techniques instrumentales modernes* (6ème éd.). Dunod.

Rousseau J.-J. (2000). *Cristallographie géométrique et radiocristallographie.* Dunod.

Royer P., J.-L. Auriault, J. Lewandowska et C. Serres (2002). Continuum modelling of contaminant transport in fractured porous media. *Transport in Porous Media* **49**(3), pp. 333–359.

Royer P. et C. Serres (2001). Homogénéisation du transfert de contaminants en milieu poreux fracturé, *Rapport de l'IPSN*, DES/SESID 99/01.

Saffman P.-G. (1959). Dispersion in flow through a network of capillaries. *Chemical Engineering Science* **11**, pp. 125–129.

Saffman P.-G. (1960). Dispersion due to molecular diffusion and macroscopic mixing in flow through a network of capillaries. *Journal of Fluid Mechanics* **7**, pp. 194–208.

Sahimi M. (1995). *Flow and transport in porous media and fractured rock.* Weinheim, VCH.

Sahimi M., L.-E. Scriven, B.-D. Hughes et H.-T. Davis (1986). Dispersion in flow through porous media. 1 : One-phase flow. *Chemical Engineering Science* **41**(8), pp. 2103–2122.

Sanchez-Palencia E. (1980). Non-homogeneous media and vibration theory. *Lecture Notes in Physics* **127**, pp. 378–392.

Sanchez-Vila X. et J. Carrera (2004). On the striking similarity between the moments of breakthrough curves for a heterogeneous medium and a homogeneous medium with a matrix diffusion term. *Journal of Hydrology* **294**(1), pp. 164–175.

Schoen R. (1996). *Transferts de solutés dans un lysimètre en conditions contrôlées : Expériences et simulations.* Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I.

Schoen R., J.-P. Gaudet et T. Bariac (1999). Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions. *Journal of Hydrology* **215**, pp. 70–81.

Simunek J., M.-T. Van Genuchten, M. Sejna, N. Toride et F.-J. Leij (1999). The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation. Versions 1.0 and 2.0. In *IGWMC - TPS - 71.* Colorado School of Mines, Golden, Colorado.

Skoog A., F.-J. Holler et T.-A. Nieman (2003). *Principes d'analyse instrumentale* (Traduction de la 5ème éd.). De Boeck.

Skoog A., D.-M. West et F.-J. Holler (1997). *Chimie analytique* (Traduction de la 7ème éd.). De Boeck.

Smith L., T. Clemo et M. Robertson (1990). New approaches to the simulation of field scale solute transport in fractured rocks. *Proceedings of the 5th Canadian/American Conference on Hydrogeology.*

Sudicky E.-A. et R.-G. Mac Laren (1992). The Laplace transform galerkin technique for large-scale simulation of mass transport in discretely fractured porous formations. *Water Resources Research* **28**(2), pp. 499–514.

Sugita F. et R.-W. Gillham (1995). Pore scale variation in retardation factor as a cause of non ideal reactive breakthrough curves : 1. Conceptual-model and its evaluation. *Water Resources Research* **31(1)**, pp. 103–112.

Szenknect S. (2003). *Transfert de radioéléments en zone non saturée. Étude expérimentale et modélisation appliquées au site pilote de Tchernobyl.* Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I.

Taylor G. (1953). Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **219**(1137), pp. 186–203.

Taylor G. (1954). Conditions under which dispersion of a solute in a stream of solvent can be used to measure molecular diffusion. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **225**(1163), pp. 473–477.

Toride N., F.-J. Leij et M.-T. Van Genuchten (1995). The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory and field tracer experiments. *US Salinity Laboratory Research Report*, vol.138.

Tran-Ngoc T.-D., J. Lewandowska et H. Bertin (2007). Étude expérimentale de la dispersion dans un milieu à double porosité en condition saturée et insaturée. *18ème Congrès Français de Mécanique*, Grenoble.

Van Genuchten M.-T. et P.-J. Wierenga (1976). Mass transfer studies in sorbing porous media. *Soil Science Society of America* **40**(4), pp. 473–480.

Vermeul V.-R., J.-D. Istok, A.-L. Flint et J. J.-L. Pikul (1993). An improved method for quantifying soil macroporosity. *Soil Science Society of America Journal* **57**, pp. 809–816.

Villermaux J. (1985). *Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement de réacteurs* (2nde éd.). Tec et Doc.

Viswanathan H.-S., B.-A. Robinson, A.-J. Valocchi et I.-R. Triay (1998). A reactive transport model of neptunium migration from the potential repository at Yucca Mountain. *Journal of Hydrology* **209**(1), pp. 251–280.

Xu K. (1995). *Structures multi-échelles modèles pour la description des matériaux poreux et l'estimation de leurs propriétés de transport.* Thèse de Doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble I.