



**HAL**  
open science

# Influence d'un macropore sur l'écoulement et le transport de solutés en milieu poreux : expérimentations sur sol modèle macroporé et simulations numériques

Stéphane Batany

## ► To cite this version:

Stéphane Batany. Influence d'un macropore sur l'écoulement et le transport de solutés en milieu poreux : expérimentations sur sol modèle macroporé et simulations numériques. Matériaux. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1085 . tel-01540458

**HAL Id: tel-01540458**

**<https://theses.hal.science/tel-01540458>**

Submitted on 16 Jun 2017

**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.

Thèse présentée pour obtenir le grade de

**Docteur de l'Université Paris-Est**

Spécialité : Mécanique des fluides

par

**Stéphane Batany**

Ecole Doctorale : SCIENCES, INGÉNIERIE ET ENVIRONNEMENT

*Influence d'un macropore sur l'écoulement et le  
transport de solutés en milieu poreux :  
expérimentations sur sol modèle macroporé et  
simulations numériques*

Thèse soutenue le 23 novembre 2016 devant le jury composé de :

Patrick Dangla	<i>Directeur de thèse</i>
Isabelle Braud	<i>Rapporteur</i>
Liliana Di Pietro	<i>Rapporteur</i>
Mathieu Javaux	<i>Examineur</i>
Marie-Odile Simonnot	<i>Examineur</i>
Didier Stemmelen	<i>Examineur</i>
Laurent Lassabatère	<i>Co-directeur de thèse</i>
Pierre-Emmanuel Peyneau	<i>Co-encadrant de thèse</i>
Paméla Faure	<i>Co-encadrante de thèse</i>





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Écoulement et transport dans les milieux poreux</b>	<b>3</b>
1.1 Cas des milieux poreux homogènes	4
1.1.1 Généralités sur les milieux poreux	4
1.1.1.1 Définition d'un milieu poreux	4
1.1.1.2 Géométrie d'un milieu poreux	5
1.1.2 Loi d'écoulement dans un milieu poreux	7
1.1.2.1 Loi de Darcy	7
1.1.2.2 Perméabilité	8
1.1.2.3 Equation de Richards	8
1.1.2.4 Écoulement de Poiseuille	9
1.1.2.5 Équation de Brinkman	9
1.1.2.6 Loi de Kozeny-Carman	10
1.1.3 Transport dans un milieu poreux	11
1.1.3.1 Processus de transport dans un milieu poreux	11
1.1.3.2 Mesures des concentrations	12
1.1.3.3 Effet de sorption du traceur sur la phase solide	13
1.2 Cas des milieux hétérogènes	15
1.2.1 Quantification expérimentales des hétérogénéités sur le transport	15
1.2.1.1 Suivi d'écoulement par injection de colorant	15
1.2.1.2 Suivi d'écoulement par traçage	16
1.2.1.3 Méthodes d'imagerie non invasives	17
1.2.2 Modélisation dans les milieux poreux hétérogènes	20
1.2.2.1 Modèle CDE (équation de convection-dispersion)	21
1.2.2.2 Modèle MIM (eau mobile/eau immobile)	22
1.2.2.3 Modèle DPM (double perméabilité)	22
1.2.2.4 Modèles DPM alternatifs	24
1.3 Influence d'un macropore sur le transport préférentiel	25
1.3.1 Écoulement préférentiel dans les macropores	25
1.3.2 Influence du macropore sur l'écoulement dans la matrice poreuse	27
1.4 Méthode de Boltzmann sur réseau	31
1.4.1 Théorie cinétique	32
1.4.1.1 Équation de Boltzmann	32
1.4.1.2 Procédure de Chapman-Enskog	33
1.4.2 Méthodes discrètes de dynamique des fluides	33
1.4.2.1 Lattice gas cellular automata	34
1.4.2.2 Méthode de Boltzmann sur réseau	36
1.5 Synthèse des données bibliographiques et motivations	37

<b>2</b>	<b>Méthodologie expérimentale sur colonne</b>	<b>39</b>
2.1	Milieu poreux et solutions utilisées	40
2.1.1	Milieux poreux	40
2.1.2	Solutions utilisées	42
2.1.3	Mesures des interactions entre phase solide et solutés	42
2.2	Expérimentations de traçage sur colonnes modèles	44
2.2.1	Dispositif d'injection	44
2.2.2	Protocole d'injection	45
2.2.3	Techniques de mesures	46
2.3	Caractérisation de l'écoulement et du transport	47
2.3.1	Méthode des moments	47
2.3.2	Modélisation de l'écoulement et du transport sur HYDRUS-1D	49
2.3.2.1	Equation CDE pour un milieu homogène	49
2.3.2.2	Modèle MIM pour un milieu hétérogène	51
2.3.3	Nombres adimensionnels caractéristiques	52
2.4	Mesures RMN et imagerie IRM	53
2.4.1	Principes physiques de la RMN	53
2.4.1.1	Spin des particules	53
2.4.1.2	Précession	53
2.4.1.3	Excitation	54
2.4.1.4	Relaxation	54
2.4.2	Principe des mesures RMN	55
2.4.2.1	Excitation et détection du signal	55
2.4.2.2	Séquences d'imagerie	57
2.4.2.3	Agent de contraste	57
2.4.3	Apport de la RMN à l'étude	58
2.4.4	Méthodologie expérimentale RMN	58
2.4.4.1	Appareils	58
2.4.4.2	Traceurs potentiels utilisables en RMN	60
2.4.4.3	Préparation du dispositif expérimental	61
<b>3</b>	<b>Transport de bromure dans les colonnes modèles</b>	<b>63</b>
3.1	Mesures préliminaires	64
3.1.1	Quantification des phénomènes d'adsorption	64
3.1.2	Validation des mesures de conductivité électrique	64
3.2	Partition de l'écoulement dans la colonne macroporée	67
3.3	Influence du débit sur la percée (KBr)	69
3.3.1	Courbes de percée de la colonne homogène (KBr)	69
3.3.1.1	Colonne avec réservoir en sortie	70
3.3.1.2	Colonne avec réservoir en entrée	71
3.3.2	Courbes de percée de la colonne macroporée (KBr)	73
3.4	Paramètres hydrodispersifs	77
3.4.1	Modèles CDE et MIM	77
3.4.1.1	CDE et MIM pour la colonne homogène	77
3.4.1.2	CDE et MIM pour la colonne macroporée	82

3.5	Modification des modalités de transport du KBr . . . . .	87
3.5.1	Modification du coefficient de diffusion du KBr dans la colonne . . . . .	87
3.5.2	Traçage au bromure dans un tube simulant le macropore . . . . .	90
3.5.3	Interprétation des courbes de percée obtenues avec le tube . . . . .	93
3.6	Conclusion . . . . .	97
3.6.1	Déplacement du bromure par diffusion moléculaire . . . . .	97
3.6.2	À propos du champ de vitesse dans la colonne macroporée . . . . .	97
<b>4</b>	<b>Visualisation du transport du gadolinium</b>	<b>101</b>
4.1	Images et profils de référence des colonnes saturées en eau . . . . .	102
4.2	Tests de différents traceurs IRM potentiels . . . . .	103
4.2.1	Injections de $Gd_2O_3$ , $D_2O$ et Gd-DTPA . . . . .	103
4.2.2	Choix du traceur pour le suivi IRM . . . . .	109
4.3	Influence du débit sur la percée du Gd-DTPA . . . . .	109
4.3.1	Mesures préliminaires . . . . .	110
4.3.1.1	Quantification des phénomènes d'adsorption . . . . .	110
4.3.1.2	Validation des mesures de conductivité électrique . . . . .	110
4.3.2	Étude de l'influence du débit avec Gd-DTPA . . . . .	112
4.3.2.1	Courbes de percée de la colonne homogène (Gd-DTPA) . . . . .	112
4.3.2.2	Courbes de percée de la colonne macroporée (GD-DTPA) . . . . .	114
4.3.3	Modèles CDE et MIM . . . . .	116
4.3.3.1	Colonne homogène . . . . .	116
4.3.3.2	Colonne macroporée . . . . .	116
4.3.4	Comparaison avec la percée du bromure . . . . .	121
4.4	Suivi IRM-RMN de la progression du Gd-DTPA . . . . .	125
4.4.1	Imagerie sur colonne homogène . . . . .	125
4.4.2	Imagerie sur colonne macroporée . . . . .	127
4.4.2.1	Imagerie à débit fort . . . . .	127
4.4.2.2	Imagerie à débits faibles . . . . .	129
<b>5</b>	<b>Modélisation des écoulements à l'échelle des pores</b>	<b>133</b>
5.1	Méthodologie pour simuler l'écoulement et le transport . . . . .	134
5.1.1	Discretisation de la porosité granulaire . . . . .	134
5.1.2	Description de la méthode de Boltzmann sur réseau . . . . .	136
5.1.3	Conditions limites . . . . .	139
5.1.3.1	Conditions de non glissement sur noeuds frontières . . . . .	140
5.1.3.2	Établissement de l'écoulement par gradient de densité . . . . .	140
5.1.3.3	Écoulement périodique et force externe . . . . .	142
5.1.4	Transformation du domaine informatique au domaine réel . . . . .	142
5.2	Test préliminaire et choix du milieu poreux . . . . .	143
5.2.0.1	Écoulement dans un tube . . . . .	143
5.2.0.2	Maille poreuse . . . . .	144
5.3	Influence du débit sur l'écoulement . . . . .	144
5.3.1	Injection sur la totalité du milieu poreux . . . . .	146
5.3.2	Injection locale . . . . .	148

5.4	Influence de la taille du macropore sur l'écoulement . . . . .	153
5.5	Conclusion sur les simulations numériques d'écoulement . . . . .	157
<b>Conclusion</b>		<b>159</b>
<b>A Méthode des moments pour le bilan de masse et le facteur de retard</b>		<b>163</b>
<b>B Validation des mesures pour le KBr</b>		<b>165</b>
B.1	Instruments de mesure . . . . .	165
B.1.1	Chromatographie ionique . . . . .	165
B.1.1.1	Principe des mesures par chromatographie ionique . . . . .	165
B.1.2	Spectrométrie de masse . . . . .	166
B.1.2.1	Principe des mesures de spectrométrie de masse . . . . .	166
B.1.2.2	Courbe d'étalonnage pour le bromure . . . . .	166
B.2	Validation pour le traceur KBr . . . . .	170
B.2.1	Colonne macroporée (M) . . . . .	170
B.2.2	Colonne homogène (C) . . . . .	171
<b>C Validation des mesures pour le Gd-DTPA</b>		<b>179</b>
C.1	Instruments de mesure . . . . .	179
C.1.1	Principe des mesures de spectrométrie par torche à plasma (ICP MS)	179
C.1.1.1	Courbe d'étalonnage pour le gadolinium . . . . .	179
C.1.2	Principe des mesures de spectrométrie par résonance magnétique . .	180
C.2	Validation pour le traceur Gd-DTPA . . . . .	180
C.2.1	Colonne macroporée (M) . . . . .	180
C.2.2	Colonne homogène (H) . . . . .	182
<b>Bibliographie</b>		<b>189</b>

# Liste des tableaux

3.1	Validation des mesures de conductivité électrique (KBr) . . . . .	66
3.2	Bilan de masse et facteur de retard de la colonne homogène (réservoir en sortie - KBr) . . . . .	71
3.3	Bilan de masse et facteur de retard de la colonne homogène (réservoir en entrée - KBr) . . . . .	73
3.4	Bilan de masse et facteur de retard de la colonne macroporée (KBr) . . . . .	75
3.5	Paramètre CDE et MIM de la colonne homogène (réservoir en sortie - KBr)	78
3.6	Paramètres CDE et MIM de la colonne homogène (réservoir en entrée - KBr)	80
3.7	Paramètres CDE et MIM de la colonne macroporée (KBr) . . . . .	82
3.8	Rapport des temps caractéristiques de déplacement du tube. . . . .	95
4.1	Validation des mesures de conductivité électrique (Gd-DTPA) . . . . .	112
4.2	Bilan de masse et facteur de retard de la colonne homogène (réservoir en entrée - Gd-DTPA) . . . . .	113
4.3	Bilan de masse et facteur de retard de la colonne macroporée (Gd-DTPA) .	115
4.4	Paramètres CDE et MIM de la colonne homogène (réservoir en entrée - Gd-DTPA) . . . . .	118
4.5	Paramètres CDE et MIM de la colonne macroporée (Gd-DTPA) . . . . .	119
5.1	Tableau des porosités et tailles de billes des trois modèles . . . . .	153
B.1	Étalonnage de l'ion bromure par ICP-MS (mélange eau/glycérol) . . . . .	168
B.2	Étalonnage de l'ion bromure par ICP-MS (eau ultrapure) . . . . .	169
B.3	Série de mesures pour validation des mesures de chromatographie ionique et ICP-MS pour Br . . . . .	170
B.4	Validation des mesures de conductivité électrique (KBr) . . . . .	177
C.1	Étalonnage du Gd par spectrométrie de masse . . . . .	180
C.2	Série de mesures pour validation des mesures de ICP-MS et RMN pour Gd	182
C.3	Validation des mesures de conductivité électrique (Gd-DTPA) . . . . .	186



# Table des figures

1.1	Les trois différents types de porosité . . . . .	5
1.2	Exemples de distribution de rayons d'accès aux pores . . . . .	6
1.3	Les quatre grands types d'isothermes d'adsorption . . . . .	14
1.4	Exemple de courbes de percée. . . . .	18
1.5	Déplacement de Gd-DTPA au travers d'un sol modèle [Habert-Pohlmeier et al., 2010]. . . . .	20
1.6	Schéma des modèles CDE, MIM et DPM . . . . .	21
1.7	Activation du macropore en fonction du degré de saturation. . . . .	26
1.8	Ajustement d'un modèle de transport [Lamy et al., 2009]. . . . .	29
1.9	Déplacement d'un colorant en condition insaturée [Ghodrati et al., 1999]. . . . .	30
1.10	Profil de vitesse dans un tunnel avec un mur perméable [Beavers and Joseph, 1967]. . . . .	31
1.11	Maille FHP pour LGCA (Frisch et al, 1986) . . . . .	34
2.1	Colonne expérimentale de sol modèle. . . . .	40
2.2	Schéma des deux colonnes expérimentale. . . . .	41
2.3	Schéma protocole expérimental. . . . .	45
2.4	Normalisation des BTC. . . . .	47
2.5	Schéma mental de l'utilisation des modèles CDE et MIM . . . . .	50
2.6	Schéma IRM . . . . .	54
2.7	Evolution de l'aimantation. . . . .	55
2.8	Excitation et relaxation d'un spin . . . . .	56
2.9	Séquence pour une image 3D . . . . .	58
2.10	Schéma IRM . . . . .	59
2.11	Schéma du dispositif d'injection et de suivi IRM du traceur paramagnétique. . . . .	61
3.1	Courbes cinétique d'adsorption du KBr . . . . .	64
3.2	Isothermes du KBr avec la phase solide . . . . .	65
3.3	Percée de l'injection en continu dans la colonne macroporée. . . . .	69
3.4	Courbe de percée de la colonne homogène (KBr). . . . .	70
3.5	Courbe de percée de la colonne homogène (KBr). . . . .	72
3.6	Lignes de courant dans réservoir. . . . .	73
3.7	Courbes de percée de la colonne macroporée (KBr). . . . .	74
3.8	Schémas conceptuels des hypothèses de transport du Br dans la colonne macroporée . . . . .	76
3.9	Résultats d'inversion de la colonne homogène avec CDE et MIM. . . . .	79
3.10	Résultats d'inversion de la colonne homogène avec CDE et MIM. . . . .	81
3.11	Volumes impliqués, temps caractéristiques de CDE pour la colonne M (KBr). . . . .	83
3.12	Volumes impliqués, temps caractéristiques de MIM pour la colonne M (KBr). . . . .	84
3.13	Courbes de percée expérimentales et modélisé (CDE) pour deux débit (colonne M, KBR). . . . .	86



3.14	Courbes de percée expérimentales et modélisé (MIM) pour deux débit (colonne M, KBR) . . . . .	86
3.15	Viscosité du milieu et coefficient de diffusion du KBr vs teneur en glycérol . . . . .	88
3.16	BTCs dans mélange eau-glycérol dans colonne M . . . . .	89
3.17	Courbes de percée normalisées d'un tuyau de mêmes dimensions que le macropore . . . . .	91
3.18	Courbes de percée à deux débits dans la colonne macroporée et le tube . . . . .	92
3.19	Courbes de percée dans tube (mélange eau/glycérol) . . . . .	94
4.1	Images de référence du signal $T_1$ des colonnes. . . . .	102
4.2	Profils de référence du signal $T_1$ des colonnes. . . . .	104
4.3	Réponse au signal d'injection de $Gd_2O_3$ dans colonne macroporée. . . . .	105
4.4	Réponse au signal d'injection de $D_2O$ dans colonne macroporée. . . . .	107
4.5	Evolution de la totalité du signal RMN du $D_2O(M)$ . . . . .	108
4.6	Réponse au signal d'injection de $D_2O$ dans colonne homogène. . . . .	108
4.7	Evolution du signal RMN de la colonne homogène ( $D_2O$ ). . . . .	109
4.8	Cinétique d'adsorption du Gd. . . . .	110
4.9	Isotherme d'adsorption du Gd. . . . .	111
4.10	Courbe de percée de la colonne homogène (Gd-DTPA). . . . .	113
4.11	Courbe de percée de la colonne macroporée (Gd-DTPA). . . . .	115
4.12	Résultats d'inversion de la colonne homogène avec CDE et MIM. . . . .	117
4.13	Volumes impliqués, temps caractéristiques de CDE pour la colonne M (Gd-DTPA). . . . .	119
4.14	Volumes impliqués, temps caractéristiques de MIM pour la colonne M (Gd-DTPA). . . . .	120
4.15	Courbes de percée expérimentales et modélisé (CDE) pour deux débit (colonne M, KBR). . . . .	121
4.16	Comparaison des percées du KBr et Gd dans la colonne homogène. . . . .	122
4.17	Comparaison des percées du KBr et Gd dans la colonne macroporée. . . . .	123
4.18	Comparaison des percées Gd et KBr (mélange avec glycérol) dans la colonne macroporée. . . . .	124
4.19	Progression du traceur dans la colonne homogène. . . . .	126
4.20	Progression du traceur dans la colonne avec macropore à $q = 5, 1.10^{-2} \text{ ml.min}^{-1}$ . . . . .	128
4.21	Progression du traceur dans la colonne avec macropore $q = 5, 1.10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$ après avoir retourné la colonne. . . . .	129
4.22	Progression du traceur dans la colonne avec macropore $q = 5, 1.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$ . . . . .	130
4.23	Progression du traceur dans la colonne avec macropore $q = 2, 5.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$ . . . . .	131
5.1	Les quatre étapes de conception d'une maille poreuse . . . . .	135
5.2	Porosité aux limites . . . . .	136
5.3	Étape de l'assignation des noeuds solides . . . . .	137
5.4	Schéma numérique $D2Q9$ d'un nœud en 2D pour LB. . . . .	138
5.5	Schéma du processus du transport libre de lattice boltzmann en $D2Q9$ . . . . .	139
5.6	Conditions aux limites . . . . .	140
5.7	Validation du modèle avec un écoulement de Poiseuille . . . . .	143
5.8	Échantillons numériques utilisés pour simuler les écoulements . . . . .	145

5.9	Simulation écoulement milieu sans macropore . . . . .	147
5.10	Simulation écoulement milieu avec macropore . . . . .	149
5.11	Vitesses moyennes simulées dans le milieu macroporée . . . . .	150
5.12	Vitesses moyennes normalisées simulées dans le milieu macroporée . . . . .	150
5.13	Vitesses moyennes simulées dans le milieu macroporée (injection locale) . . . . .	151
5.14	Vitesses moyennes normalisées simulées dans le milieu macroporée (injection locale) . . . . .	152
5.15	Détermination de la longueur d'influence du macropore sur le milieu poreux à partir des profils de vitesses . . . . .	154
5.16	Évolution de la zone d'influence en fonction de la taille des billes . . . . .	155
5.17	Évolution de la zone d'influence avec des billes tronquées . . . . .	156
B.1	Étalonnage pour Br sur chromatographe ionique . . . . .	167
B.2	Courbe d'étalonnage du bromure dans eau/glycérol par ICP-MS . . . . .	169
B.3	Courbe d'étalonnage du bromure dans eau ultrapure par ICP-MS . . . . .	170
B.4	Courbe comparative de mesure avec KBr, colonne M, débit 5,0 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	172
B.5	Courbe comparative de mesure avec KBr, colonne M, débit 0,20 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	172
B.6	Courbe comparative de mesure avec KBr, colonne M, débit 0,10 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	173
B.7	Courbe comparative de mesure avec KBr, colonne C, débit 2,0 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	174
B.8	Courbe comparative de mesure avec KBr, colonne C, débit 0,50 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	174
B.9	Courbe comparative de mesure avec KBr, colonne C, débit 0,1 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	175
B.10	Nuages de points des jeux de données pour le KBR. . . . .	176
C.1	Courbe d'étalonnage du gadolinium par ICP-MS . . . . .	181
C.2	Etalonnage pour Gd sur minispec . . . . .	181
C.3	Courbe comparative de mesure avec Gd-DTPA, colonne M, débit 2,0 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	183
C.4	Courbe comparative de mesure avec Gd-DTPA, colonne M, débit 0,5 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	183
C.5	Courbe comparative de mesure avec Gd-DTPA, colonne M, débit 0,5 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	184
C.6	Courbe comparative de mesure avec Gd-DTPA, colonne C, débit 0,5 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	184
C.7	Courbe comparative de mesure avec Gd-DTPA, colonne C, débit 0,2 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	185
C.8	Courbe comparative de mesure avec Gd-DTPA, colonne C, débit 0,1 mL.min <sup>-1</sup> . . . . .	185
C.9	Nuages de points des jeux de données pour le Gd. . . . .	187



# Remerciements

Je tiens à remercier mes co-directeurs de thèse M. Patrick Dangla et M. Laurent Lassabatère pour leur attachement à m'enseigner le métier de recherche ainsi que pour la justesse et la rigueur de leurs conseils. De plus j'adresse de vifs remerciements à M. Pierre-Emmanuel Peyneau qui en tant qu'encadrant principal de cette thèse a fourni une quantité importante d'aides et de connaissances sur les techniques de modélisation. Je remercie également ma co-encadrante de thèse Mme Pamela Faure, qui a permis d'apporter durant ce projet de recherche, en plus de la mise en œuvre des acquisitions IRM, des raisonnements pertinents sur le bon déroulé du projet. Enfin, je tiens à remercier Mme Béatrice Béchet qui pourrait être considérée comme la troisième co-encadrante de thèse au vu de son aide précieuse apportée aux premières manipulations expérimentales sur colonnes.

Je souhaite également remercier Mme Isabelle Braud et Mme Liliana Di Pietro, les rapporteurs de ce manuscrit de thèse, pour le soin apporté à l'évaluation de ce travail de thèse, ainsi qu'à la rigueur et la diligence de leurs commentaires. Je remercie également les examinateurs de ce travail M. Mathieu Javaux, Mme Marie-Odile Simonnot et M. Didier Stemmelen.

Je tiens à apporter un grand merci à l'équipe entière du pôle analytique du laboratoire Eau et Environnement à l'IFSTTAR de Nantes avec notamment M. Dominique Demare le directeur du pôle analytique, ainsi qu'à Mme Nadège Caubrière, M. David Mabilais et Mme Céline Ragoïn pour leur contribution aux mesures analytiques de mes échantillons d'eau. De plus je remercie Mme Myriam Duc pour son assistance à l'utilisation de matériel de chimie au siège de l'IFSTTAR de Champs-sur-Marne. Pour leur aide et leur soutien durant les acquisitions de données par IRM à Noisy-le-Grand, je tiens à remercier M. Stéphane Rodts, M. Denis Courtier-Murias et M. Jaime Gil Roca.

Je remercie également mes amis de licence et de master en région parisienne : Géraldine, Pauline, Baptiste, Cyrielle, Benjamin, Audrey, Charles, Guillaume, Ingrid, Boris, Amaury, Aude, Frédéric, Élodie, Romain, ainsi que mes amis à Paris : Boni, Dorian, Cheikh, Hamda, Meïssa, Guihlem, Nadia qui ont toujours été là pour me soutenir. De plus un grand merci à mes parents et à ma soeur pour leur encouragement durant ces trois ans.

Tous les bons moments passés à converser avec les membres du laboratoire Eau et Environnement sur divers sujets passionnants dépassant souvent les compétences d'application du laboratoire resteront gravés dans mes souvenirs. Pour cela, je vous dis un grand merci (en omettant certain déjà sus-cité) à Fabrice, Katia, Marie-Laure, Laetitia, Simon, Deniz, Sylvie, Mathieu, Alexandra, Laurent, Pierre, Michel, Lionel, Dominique, Véronique, Hervé, Liliane, Bernard, Jean-Marc, Claude et Eric. Je remercie également Rachel, notre professeure de stretching qui nous a permis de nous relaxer le corps et l'esprit lorsque le besoin s'en faisait sentir. Un remerciement tout particulier à tous les binômes de bureau que j'ai vu se succéder dans mon bureau durant ces trois ans de thèse : Guillaume, Anaïs,

Katerine, Emilie, Yann et Mélissa (ma cothurne). Enfin, je remercie tous les autres collègues doctorants post-doctorant ou stagiaires qui m'ont accompagné durant ces trois ans en région nantaise : Evi, Aude, Florent, Nicolas, Mehrazin, Alexandre, Xénia, Pierre-Jean, Paulin, Zineb, Tarek, Venkadesh, Yassine, Raj et Maria.

# Introduction

La compréhension et la prédiction du transport de polluants dans les sols est devenue un enjeu majeur dans nos sociétés actuelles. En effet, l'utilisation de plus en plus importante de substances polluantes et leurs possibles infiltrations dans les sols menacent la qualité des sols et des eaux souterraines. L'un des enjeux sociétaux majeurs est le suivi de la qualité de ces réservoirs d'eau potable qui se retrouvent de plus en plus perturbés par la contamination par les polluants émergents, les substances phytosanitaires, les produits médicamenteux ou les métaux lourds qui présentent des menaces pour la santé. Il est ainsi important de bien comprendre les mécanismes de transport de ces polluants dans les sols. Les sols sont des milieux poreux dans lesquels l'écoulement est complexe car tortueux et dépendant de leur texture (notamment des propriétés du réseau poral). On peut établir au premier ordre une loi effective gouvernant l'écoulement par l'attribution au milieu poreux d'un paramètre régissant la capacité du milieu à laisser passer l'eau : la perméabilité. Le transport de soluté réactif (ou non) avec la phase solide du milieu poreux peut facilement être modélisé par une loi d'advection-dispersion établissant une relation avec l'écoulement et l'advection associée du fluide et avec la loi de Fick de la diffusion moléculaire.

Les sols naturels présentent diverses hétérogénéités pouvant perturber l'écoulement et le transport de polluants. Une hétérogénéité fréquemment rencontrée est l'hétérogénéité macroporale. Dans la littérature, on peut trouver plusieurs références pour définir la macroporosité. L'une est hydrodynamique : un macropore est un pore de dimension suffisante pour que les forces capillaires disparaissent et pouvant être le lieu d'écoulement préférentiel. On peut définir un macropore comme un pore d'une taille suffisamment grande pour être le lieu d'un écoulement préférentiel. Les macropores sont créés dans les sols naturels par la faune et la flore du sol (par exemple le passage de petits animaux fouisseurs ou la pousse et le retrait de racines), ou par des effets mécaniques formant des fissures dans le sol. Ces macropores permettent un passage accéléré du fluide et donc des solutés dissouts dans l'eau interstitielle. De plus par la diminution induite du temps de contact avec les particules solides réactives du sol, le piégeage du soluté sur la phase solide est réduit, résultant en une augmentation de la concentration du soluté en profondeur par rapport à un même sol sans macropore.

Ces hétérogénéités sont à prendre en compte dans les modèles de transport. Il existe un grand panel de modèles conceptuels cherchant à prendre en compte ces hétérogénéités et notamment les modèles consistant en la subdivision du milieu poreux en plusieurs sous-domaines continus. Les modèles de transport hétérogène les plus utilisés sont les modèles double-porosité ou double-perméabilité. On associe à ces deux types de modèles deux écoulements caractéristiques associés à une loi de transport d'advection-dispersion avec un terme d'échange de soluté et/ou d'eau entre sous-domaines. On associe souvent l'écoulement préférentiel au macropore et l'écoulement matriciel (plus faible) au reste de la matrice poreuse. Cependant de récentes études ont constaté que pour ajuster des courbes de percée expérimentales avec un modèle double-perméabilité, il faut élargir la zone de l'écoulement préférentiel provoqué par la présence du macropore à une partie de la matrice

---

poreuse. La raison invoquée est que l'écoulement du macropore provoquerait un entraînement du champ de vitesse dans la matrice poreuse à proximité. Ainsi les modèles de double perméabilité classiques semblent sous-estimer la capacité d'une hétérogénéité macroporale à accélérer le transport d'un soluté.

Cependant, ces études n'ont pas permis de décrire ces mécanismes d'entraînement de vitesse dans la matrice poreuse. Certains résultats expérimentaux montrent effectivement la présence de traceur au voisinage du macropore mais n'indiquent pas par quel mécanisme de transport le soluté s'y déplace. En effet, il est possible que des effets d'échange de masse latéraux (du macropore vers la matrice poreuse) dus à la diffusion moléculaire soient responsables de l'apparition du traceur dans cette zone. Les modèles conceptuels d'écoulement et de transport sont des lois effectives établissant l'écoulement et le transport à l'échelle macroscopique. Il est ainsi nécessaire de revenir aux équations de base de l'hydrodynamique pour comprendre les mécanismes d'écoulement et de transport de soluté qui ont lieu entre le macropore et la matrice poreuse environnante.

Le travail de cette thèse s'attache à comprendre l'aspect hydrodynamique et hydrodispersif d'un traceur non réactif dans une colonne de sol modèle macroporée et une colonne non macroporée. Pour cela, on traite les courbes de percée expérimentales du traceur avec un modèle double-porosité et des imageries IRM permettent d'établir des cartographies de concentration d'un traceur paramagnétique non réactif dans la colonne. De plus, des simulations d'écoulements à l'échelle des pores permettent de comprendre comment le macropore renforce l'écoulement dans la matrice poreuse. On établit principalement dans cette étude l'action du débit sur la modification de l'élution d'un traceur dans un milieu poreux traversé par un macropore.

Ce mémoire s'organise en cinq chapitres. Le *premier chapitre* est consacré à présenter la physique des écoulements et du transport de soluté dans un milieu poreux. Ce chapitre liste également différentes techniques expérimentales utilisées pour étudier les milieux poreux, ainsi que les modèles d'écoulement et de transport les plus utilisés dans la littérature pour les milieux poreux hétérogènes. Une section de cette partie est consacrée à une revue bibliographique sur les études caractérisant l'écoulement et le transport préférentiel causé par un macropore. Enfin dans cette partie est présentée la technique de simulation d'écoulement à l'échelle des pores utilisée dans cette thèse : la méthode de Boltzmann sur réseau. Le *deuxième chapitre* décrit le protocole expérimental adopté pour l'étude, ainsi que la démarche utilisée pour le traitement des données. Le *troisième chapitre* décrit les résultats de traçage sur les milieux poreux modèles. Le *quatrième chapitre* décrit les résultats d'imagerie par résonance magnétique de concentration d'un traceur paramagnétique dans le milieu poreux. Enfin, le *cinquième chapitre* est consacré à la simulation numérique de l'écoulement dans un milieu poreux à l'échelle des pores par l'utilisation de la méthode de Boltzmann sur réseau.

# Chapitre 1

## État de l'art : écoulement et transport dans les milieux poreux

### Sommaire

---

<b>1.1 Cas des milieux poreux homogènes</b> . . . . .	<b>4</b>
1.1.1 Généralités sur les milieux poreux . . . . .	4
1.1.2 Loi d'écoulement dans un milieu poreux . . . . .	7
1.1.3 Transport dans un milieu poreux . . . . .	11
<b>1.2 Cas des milieux hétérogènes</b> . . . . .	<b>15</b>
1.2.1 Quantification expérimentales des hétérogénéités sur le transport . . . . .	15
1.2.2 Modélisation dans les milieux poreux hétérogènes . . . . .	20
<b>1.3 Influence d'un macropore sur le transport préférentiel</b> . . . . .	<b>25</b>
1.3.1 Écoulement préférentiel dans les macropores . . . . .	25
1.3.2 Influence du macropore sur l'écoulement dans la matrice poreuse . . . . .	27
<b>1.4 Méthode de Boltzmann sur réseau</b> . . . . .	<b>31</b>
1.4.1 Théorie cinétique . . . . .	32
1.4.2 Méthodes discrètes de dynamique des fluides . . . . .	33
<b>1.5 Synthèse des données bibliographiques et motivations</b> . . . . .	<b>37</b>

---

Dans ce chapitre, en première partie, sont présentées les lois macroscopiques générales régissant les écoulements de fluide newtonien et les lois de transport de soluté dans les milieux poreux. En deuxième partie est décrit le cas particulier des hétérogénéités de la porosité sur l'écoulement et le transport, avec les techniques expérimentales de caractérisation et de quantification des chemins préférentiels ainsi que les modèles numériques communément utilisés pour l'étude du transport dans les milieux poreux hétérogènes. En troisième partie sont présentées les études sur les effets de l'hétérogénéité macroporale sur les écoulements et le transport dans les milieux poreux et les limites des modèles utilisés dans la littérature. Enfin en dernière partie, une technique de simulation d'écoulement, la méthode de Boltzmann sur réseau est décrite.



## 1.1 Lois d'écoulement et de transport dans les milieux poreux

### 1.1.1 Généralités sur les milieux poreux

#### 1.1.1.1 Définition d'un milieu poreux

Les milieux poreux sont nombreux dans la nature, et se trouvent sous diverses formes et avec divers intérêts et utilisations pour les activités humaines notamment les réservoirs d'hydrocarbures, desquels on extrait du pétrole et du gaz, ou les aquifères qui sont des formations géologiques poreuses contenant de fortes quantités d'eau provenant de la surface. Le sol, qui est l'interface entre la biosphère et la lithosphère, est un milieu poreux composé d'une fraction organique et d'une fraction minérale dont la texture granulaire constitue le squelette poreux du sol. Dans ces milieux, la structure poreuse est complexe et les lois régissant les écoulements et les transports de solutés doivent tenir compte des hétérogénéités de la porosité que l'on peut présenter sous deux grands types de structures : microporosité intergranulaire et macroporosité ou porosité fissurale.

Les sols, les roches poreuses ou fissurées, les céramiques, les agrégats fibreux, les papiers filtres, les filtres ou la mie de pain sont un panel de milieu poreux rencontrés dans le quotidien ou dans des domaines spécialisés. Un milieu poreux se définit arbitrairement comme un solide avec des vides. Ces vides doivent être connectés entre eux avec des distributions de chemins continus d'un bord à l'autre du milieu. Le milieu poreux, pour être défini comme tel, doit obéir à quelques caractéristiques [Bear, 1972] :

- Le milieu poreux doit être constitué de matériau hétérogène ou multiphasique : ainsi, au moins une des phases doit être soit gazeuse, soit liquide, soit les deux. La phase solide est appelée matrice solide, la phase comprise dans le milieu mais hors matrice solide est appelée espace des pores ou volume poreux.
- La phase solide doit être distribuée tout le long du milieu poreux et les ouvertures comprises dans l'espace des pores doivent être relativement étroites.
- La plupart des pores compris dans l'espace des pores doivent être interconnectés pour l'établissement de transfert de fluide d'un bout à l'autre du milieu poreux. L'espace des pores est dit effectif lorsque qu'il est composé de pores connectés entre eux. Par opposition les pores ne prenant pas part à l'écoulement (pores non connectés) peuvent être assimilés à la matrice solide. Par ailleurs certaines portions de pores connectés peuvent être non effectives. C'est le cas des pores en cul-de-sac (ou pores aveugles) dans lesquels les rayons d'accès sont trop étroits. Ainsi dans un milieu poreux, deux points dans l'espace des pores effectif peuvent être reliés par plusieurs chemins différents.

Un milieu poreux est caractérisé entre autre, par la taille des rayons d'accès aux pores le constituant. La classification des pores dans la littérature est assez large et dépend des critères d'analyse de chaque étude. [Luxmoore, 1981] propose de classer trois types de pores selon leur taille :

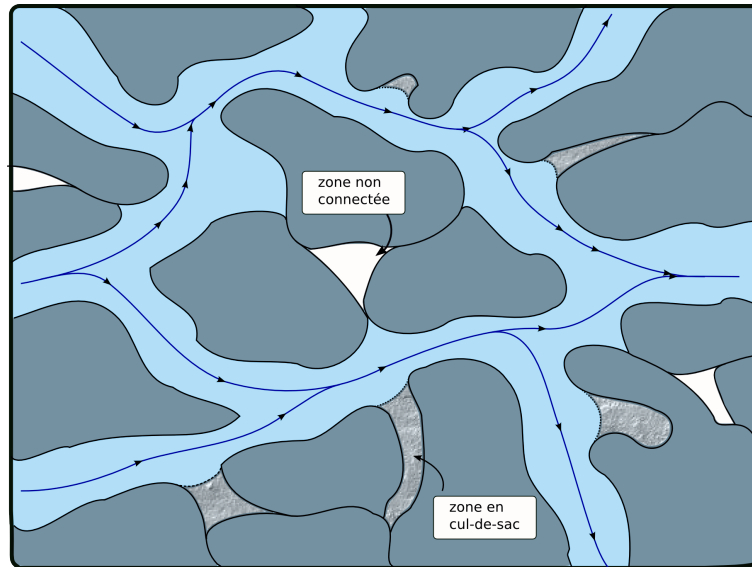


FIGURE 1.1: Les trois différents types de porosité jouant sur un écoulement en milieu saturé : la porosité connectée effective, dans laquelle le mouvement du fluide est établi (bleu clair), la porosité connectée non effective, dans laquelle les mouvements n'ont pas lieu à cause de la rétention capillaire (gris), et la porosité non connectée dans laquelle ni écoulement de fluide, ni transfert de soluté n'ont lieu (blanc).

- La microporosité correspond aux rayons d'accès aux pores inférieures à  $0,2 \mu\text{m}$ .
- La mésoporosité correspond aux rayons d'accès aux pores compris entre  $0,2 \mu\text{m}$  et  $2000 \mu\text{m}$ .
- La macroporosité correspond aux rayons d'accès aux pores dont les dimensions sont supérieures à  $2000 \mu\text{m}$ .

Même avec ces observations, la difficulté inhérente des milieux poreux est de définir la géométrie de l'interface phases solide/liquide (ou gazeuse) à l'intérieur du milieu poreux qui représente la condition limite des flux nuls dans l'espace des pores. À l'échelle macroscopique, cette difficulté amène souvent à introduire une approche effective comme outil pour manipuler les phénomènes physico-chimiques de manière macroscopique dans les milieux poreux.

### 1.1.1.2 Géométrie d'un milieu poreux

La caractérisation géométrique d'un milieu poreux est un problème complexe. Plusieurs paramètres géométriques sont utilisés. En voici quelques-uns parmi les plus utilisés qui peuvent être estimés expérimentalement.

- La porosité  $\phi$  est le rapport de quantité d'espace vide (phase liquide ou gazeuse) sur le volume total du milieu poreux et est définie ainsi :

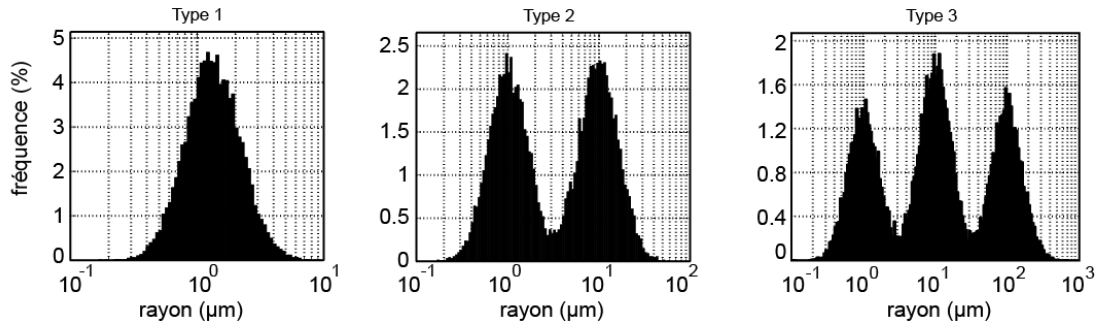


FIGURE 1.2: Exemple de distributions de rayons d'accès aux pores de type log-normale, de monomodale à bi et tri-modale [Batany, 2012].

$$\phi = \frac{V_p}{V_{tot}} = 1 - \frac{V_s}{V_{tot}}, \quad (1.1)$$

avec  $V_p$  le volume de vide,  $V_s$  le volume de la phase solide et  $V_{tot}$  le volume total du milieu poreux. La porosité s'exprime sans unité et souvent en pourcentage. Cette porosité ne dépend pas de l'arrangement des grains constituant la matrice solide du milieu poreux. Les techniques de mesures expérimentales prennent en compte la porosité connectée. Ainsi la porosité non connectée n'est pas prise en compte, et la porosité totale mesurée peut être différente de la porosité vraie.

- La porosimétrie ou la distribution des rayons d'accès aux pores nous donne les fréquences des tailles de rayons d'accès aux pores. Dans la nature, les sols et les roches disposent le plus souvent de distributions d'accès aux pores log-normales, monomodales ou multimodales (Figure 1.2) révélatrices de différents réseaux de porosités différentes [Clavaud, 2001]. Une distribution multimodale nous montre qu'il existe plusieurs types de porosités correspondant à deux ou plusieurs rayons de pores caractéristiques. Ces milieux poreux à plusieurs porosités connectées ou non peuvent être sujets à différents types d'écoulements.
- L'aire spécifique  $A_s$  définit la quantité de surface à l'intérieur du milieu poreux pouvant être en contact avec les phases gazeuse et liquide. Ce paramètre peut être utile pour les questions de mouillage et d'adsorption de soluté sur la phase solide. On la définit comme le rapport de la surface  $S_p$  de l'interface phase solide/phase liquide ou gazeuse (ou la surface des pores lorsque le milieu est saturé) sur le volume totale de l'échantillon  $V_0$ . Elle a la dimension de l'inverse d'une longueur.

$$A_s = \frac{S_p}{V_0} \quad (1.2)$$

- La tortuosité  $\tau$  est un nombre sans dimension traduisant le fait que le parcours moyen du fluide dans le milieu poreux n'est pas rectiligne mais peut être plus grand que la dimension la plus courte dans le sens de l'écoulement du fait de la complexité du réseau connecté. On la définit souvent comme suit :

$$\tau = \left( \frac{L}{L_c} \right)^2, \quad (1.3)$$

avec  $L_c$ , la longueur du chemin de l'écoulement et  $L$  la longueur la plus courte dans

le sens de l'écoulement.

Plus que la porosité, c'est la connectivité des pores qui est déterminante sur les caractéristiques de l'écoulement des fluides [Bernabé et al., 2010]. Un milieu de faible porosité mais à forte connectivité peut ainsi être plus perméable qu'un milieu à forte porosité et à faible connectivité. La connaissance de la distribution des rayons d'accès aux pores est ainsi importante pour quantifier l'écoulement dans le milieu poreux.

### 1.1.2 Loi d'écoulement dans un milieu poreux

Dans les sols, l'eau peut se trouver dans trois situations différentes : eau libre, eau liée capillaire et eau adsorbée (voir Figure 1.1). L'eau libre se déplace par gravité dans les pores connectés. L'eau liée capillaire est retenue dans les interstices entre les grains par des forces de capillarité. Pour qu'un mouvement y soit possible il faut lui appliquer un gradient hydraulique. L'eau liée adsorbée est présente autour des grains sous forme d'une couche de molécules. Cette portion d'eau est considérée comme négligeable dans l'eau présente dans l'espace des pores.

Les équations classiques d'écoulement dans les milieux poreux homogènes reposent sur une approche effective. Le milieu poreux est considéré comme un continuum et l'écoulement est l'aboutissement de tous les mouvements de l'eau à l'intérieur de l'espace des pores.

#### 1.1.2.1 Loi de Darcy

La loi de Darcy considère le milieu poreux comme un milieu homogène effectif et permet d'estimer la vitesse moyenne de déplacement du fluide dans un tel milieu. Cette loi est valable lorsque l'espace des pores est entièrement rempli d'un seul fluide newtonien et incompressible et que la vitesse de l'écoulement est suffisamment faible. Quand Henry Darcy a étudié les flux hydrauliques dans des colonnes poreuses [Darcy, 1856] il a conclu que le débit d'un fluide incompressible est proportionnel à la section  $S$  du milieu poreux, à la charge hydraulique (ou la différence de pression entre les extrémités du milieu)  $h$  et inversement proportionnel à la longueur  $L$  de la colonne ( $h/L$  est le gradient hydraulique), donnant ainsi la fameuse formule de Darcy :

$$Q = KS \frac{h}{L} \quad (1.4)$$

où  $K$  est la conductivité hydraulique à saturation. Ce paramètre est dépendant de la structure de la porosité du milieu poreux, de la viscosité du fluide et de l'accélération de la pesanteur. La loi de Darcy est une relation linéaire entre la vitesse de Darcy  $q$  et le gradient hydraulique  $h/L$ . Elle a montré ses limites pour des débits trop importants car des non-linéarités peuvent alors apparaître [Bear, 1972]. Cette loi est valide pour de faibles nombres de Reynolds (écoulements laminaires).

La vitesse de Darcy  $q$  représente un débit linéaire et fait intervenir le débit volumique  $Q$  traversant le milieu poreux et la surface totale  $S$  (comprenant la matrice solide et le vide interstitiel) de la section du milieu poreux considéré :

$$q = \frac{Q}{S} \quad (1.5)$$

C'est une vitesse fictive car elle suppose que l'écoulement a lieu dans la totalité de la surface de la section  $S$  (dans la matrice solide compris). L'eau ne s'écoulant que dans les pores, on peut estimer la vitesse de pore en prenant en compte la porosité du milieu ( $\phi$ ) :

$$v_p = \frac{q}{\phi}. \quad (1.6)$$

### 1.1.2.2 Perméabilité

À partir de la formule 1.4, on peut déduire une autre forme de l'équation de Darcy en fonction de la conductivité hydraulique :

$$q = K \frac{h}{L} \quad (1.7)$$

La conductivité hydraulique à saturation  $K$  est le coefficient définissant la capacité d'écoulement d'un milieu poreux, avec le gradient de charge hydraulique, et est dépendante de la structure de la porosité du milieu et de la viscosité cinématique du fluide. On peut réécrire la conductivité hydraulique en fonction de la perméabilité  $k$  :

$$K = \frac{k\rho g}{\mu} \quad (1.8)$$

avec  $k$  la perméabilité (homogène à une surface),  $\rho$  la densité du fluide,  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $\mu$  la viscosité dynamique. La perméabilité correspond à l'aptitude d'un matériau poreux à laisser passer un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. À débit fixé, la perte de charge est inversement proportionnelle à la perméabilité, d'après la loi de Darcy. La perméabilité ne dépend que du milieu étudié, tandis que la conductivité hydraulique dépend également du fluide s'y écoulant (par le coefficient de viscosité dynamique).

La perméabilité est liée à la porosité. Cependant une forte porosité n'implique pas une grande perméabilité, comme c'est le cas de l'argile (porosité de 30 à 50 % et perméabilité très faible à cause de la petite taille des particules d'argile). La connectivité entre les pores est un paramètre primordial (avec la taille typique d'un pore individuel) pour la perméabilité. La perméabilité est une grandeur qui dépend de la géométrie du milieu poreux, qu'il est difficile d'estimer a priori et pas toujours facile à déterminer expérimentalement. On peut cependant la mesurer à l'aide d'un perméamètre en saturé puis faire le lien entre la vitesse d'infiltration et la perméabilité.

### 1.1.2.3 Equation de Richards

La loi de Darcy peut être généralisée dans les milieux poreux en condition non saturée. En effet, en conditions non saturées, le potentiel de l'eau dépend de l'élévation  $z$  et de la charge hydraulique  $h$ . Ce potentiel résulte des forces capillaires et est négatif. La loi de Darcy généralisée dans un milieu non saturé s'appelle l'équation de Richards [Richards, 1931] :

$$\frac{\partial \theta(h)}{\partial t} = \nabla \cdot (K(h) \nabla (h + z)), \quad (1.9)$$

avec  $\theta$  la teneur en eau du milieu. Les courbes de la teneur en eau (ou rétention hydrique)  $\theta(h)$  et de la conductivité hydraulique  $K(h)$  en fonction de la charge hydraulique varient suivant les auteurs. Les plus couramment utilisées sont proposées par [van Genuchten, 1980] pour la rétention hydrique et par [Mualem, 1976] (et modifiées par [van Genuchten, 1980]) pour la conductivité hydraulique.

De la même manière qu'avec la loi de Darcy, on peut estimer la valeur de la vitesse de pore en prenant en compte le degré de saturation du milieu poreux  $S_r$  :

$$v_p = \frac{q}{\phi S_r}. \quad (1.10)$$

#### 1.1.2.4 Écoulement de Poiseuille

À l'échelle d'un pore individuel, on fait parfois l'hypothèse que celui-ci se comporte comme un tube dans lequel l'écoulement suit la loi de Poiseuille. Le pore le plus rudimentaire est simulé comme un tube cylindrique de rayon  $R$  et de longueur  $L$  dans lequel s'applique un gradient de pression  $dP/dx$  dans la direction  $x$ . La résolution de l'équation de Navier-Stokes montre que le champ de vitesse vaut  $\vec{v} = v(r)\vec{e}_x$  avec :

$$v(r) = -\frac{R^2}{4\mu} \frac{dP}{dx} \left(1 - \frac{r^2}{R^2}\right) \quad (1.11)$$

Les lignes de courant sont toutes alignées dans la direction de l'écoulement. Cette description de l'écoulement des pores est difficilement applicable pour obtenir l'écoulement dans un milieu poreux. Les pores sont difficilement assimilables à des tubes car il existe une grande variété de géométrie dans un milieu poreux qui perturbe l'écoulement tubulaire. En revanche, dans le cas de modèle d'écoulement dans des réseaux de tubes, l'équation de Poiseuille définit l'écoulement dans chacun des tubes [Koplik, 1981], [Bernabé, 1995] .

#### 1.1.2.5 Équation de Brinkman

De nombreuses études ont cherché à associer la modélisation de Stokes des écoulements (valable lorsque la viscosité domine) avec la modélisation de Darcy utilisée dans les milieux poreux hétérogènes. Le problème principal est le raccordement de ces deux équations pour les interfaces milieu poreux (à écoulement de Darcy)/macropore (à écoulement de Stokes). L'équation de Brinkman est en quelque sorte une formule interpolant les modélisations de Stokes et de Darcy. L'équation de Brinkman est une forme semi-empirique de l'équation de Darcy.

$$\langle \nabla p \rangle = -\frac{\mu}{k} q + \mu_e \nabla^2 q, \quad (1.12)$$

où  $p$  est la pression,  $q$  la vitesse de Darcy,  $k$  la perméabilité du milieu poreux (considérée comme infinie pour la zone d'écoulement libre du macropore),  $\mu$  la viscosité du fluide et  $\mu_e$  un terme de viscosité effective du fluide dans le milieu poreux qui n'est pas forcément

la même que  $\mu$ . Le terme de gauche représente l'équation de Darcy, tandis que le terme de droite supplémentaire est la contribution de l'écoulement de Stokes. Le rapport  $\mu_e/\mu$  est un paramètre important pour l'utilisation de cette équation à l'interface milieu poreux/macropore. La capacité de l'équation de Brinkman à se rapprocher d'un écoulement réel dépend du paramètre  $\mu_e/\mu$  choisi.

[Martys et al., 1994] ont proposé de confirmer la validité de cette équation en faisant varier le paramètre  $\mu_e/\mu$  pour différentes valeurs de porosité. La solution numérique de l'équation de Brinkman a été ajustée avec la solution exacte par un schéma de différences finies résolvant les équations de Stokes. Les simulations ont montré un bon ajustement entre l'application des équations de Stokes et l'équation de Brinkman en faisant uniquement varier  $\mu_e/\mu$  pour deux types d'écoulement : un gradient de pression et un mouvement de cisaillement sur la paroi où l'écoulement est libre. [Martys et al., 1994] ont conclu que le paramètre  $\mu_e/\mu$  doit être supérieur à 1 et augmente inversement avec la porosité.

#### 1.1.2.6 Loi de Kozeny-Carman

La mesure de la perméabilité étant difficile pour un milieu poreux un ensemble de lois a été proposé afin d'estimer celle-ci à partir de paramètres empiriques. La loi de Kozeny-Carman (KC) est une des lois les plus utilisées dans la littérature. C'est une relation semi-empirique donnant la perméabilité d'un milieu poreux en fonction de la porosité pour un milieu poreux granulaire. On peut la définir sous une forme générale :

$$k = \frac{1}{C_{KC}} \frac{\phi^n}{A}, \quad (1.13)$$

avec  $\phi$  la porosité,  $n$  une puissance dépendant du modèle choisi (souvent  $n = 2$  ou  $3$  dans la littérature) et  $C_{KC}$  un paramètre empirique justifiant des différences de perméabilités pour des milieux poreux à morphologies différentes mais de même porosité. Les différents modèles de Kozeny-Carman prennent en compte des paramètres de surface spécifique et de tortuosité dépendant de la topologie et de la connectivité du réseau poreux qui sont résumés par le paramètre  $A$  dans l'équation de KC.

De nombreuses études ont montré que le paramètre  $C_{KC}$  peut varier en fonction de la valeur de la porosité. [Ebrahimi Khabbazi et al., 2013] ont cherché à établir la relation entre ce paramètre  $C_{KC}$  et la porosité  $\phi$ . Ils ont noté que la relation liant la perméabilité à la porosité de Kozeny-Carman qui s'approche le mieux des perméabilités simulées, avait un paramètre  $C_{KC}$  donc la dépendance avec la porosité est de type polynôme du troisième degré. Cependant pour un assemblage de billes, une relation linéaire peut présenter une bonne précision, qui n'est plus valable pour le cas des cylindres parallèles [Ebrahimi Khabbazi et al., 2013].

La relation de Kozeny-Carman est difficilement utilisable car elle dépend de nombreux paramètres et pas uniquement de la porosité. De nombreuses études ont cherché à établir des relations plus générales mais toutes montrent leurs limites à cause d'un grand panel de modifications (listé dans [Xu and Yu, 2008]). Cette relation est néanmoins souvent

appliquée pour les milieux granulaires de forme simple. On peut par exemple utiliser la formule d'Ergun applicable dans les milieux poreux de porosité  $\phi$  constitués d'un assemblage régulier de billes de diamètre moyen  $d$  :

$$k = \frac{d^2 \phi^3}{150(1 - \phi^2)} \quad (1.14)$$

### 1.1.3 Loi de transport dans un milieu poreux

#### 1.1.3.1 Processus de transport dans un milieu poreux

Le transport d'un soluté non réactif dans un milieu poreux est principalement gouverné par le principe de conservation de la masse et par la loi de Fick. Dans les milieux poreux saturés ou non, le transport est fréquemment décrit par une équation classique appelée équation d'advection-dispersion (CDE convection-dispersion equation) :

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = -\nabla(C\vec{q} - \theta[D]\nabla C), \quad (1.15)$$

avec  $C$  la concentration du soluté dans la phase liquide,  $\theta$  la teneur en eau du milieu,  $[D]$  le tenseur de dispersion hydrodynamique,  $\vec{q}$  le flux d'eau et  $t$  le temps. Le terme de dispersion hydrodynamique regroupe la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique. Cette équation nous montre dans le terme de droite les deux mécanismes physiques impliqués dans le transport de soluté : l'advection liée au vecteur  $\vec{q}$  et la dispersion liée au gradient de concentration et au coefficient de dispersion hydrodynamique  $D$ .

**Advection :** L'advection est l'entraînement du soluté par le mouvement du fluide qui se déplace. Le transport du soluté est donc directement fonction du débit  $\vec{q}$  du fluide qui dans un milieu homogène peut être défini comme la vitesse de Darcy. Le transport de masse provoqué par l'advection est défini avec la densité de flux  $\vec{J}_{\text{conv}}$ . On l'obtient avec le produit de la concentration en soluté dans la phase aqueuse par la vitesse de Darcy :

$$\vec{J}_{\text{conv}} = C\vec{q} = C\theta\vec{v}_p, \quad (1.16)$$

avec  $\theta$  la teneur en eau du milieu,  $C$  la concentration dissoute du soluté et  $v_p$  la vitesse d'écoulement dans les pores. Dans un milieu homogène on a une relation linéaire entre la densité de flux de masse et le débit du fluide.

**Dispersion hydrodynamique :** Même en l'absence de mouvement du fluide dans lequel les molécules de soluté sont présentes, celles-ci se déplacent dans toutes les directions par effet de diffusion des zones de plus fortes concentrations vers les zones de plus faibles concentrations. Ces mouvements browniens de particules ont été mis en équation par Adolf Fick qui s'inspira de la loi de Fourier sur l'échange de chaleur par conduction. Ici la densité de flux est proportionnelle au gradient de concentration :

$$\vec{J}_{\text{fick}} = -\theta D_0 \nabla C, \quad (1.17)$$

avec  $D_0$  le coefficient de diffusion moléculaire.



De plus dans des milieux tortueux comme les pores, la variabilité des vitesses et la tortuosité des lignes de courant au sein d'un même pore créent des fluctuations microscopiques de la vitesse résultant en une dispersion mécanique qui s'ajoute à la diffusion moléculaire [Freeze and John, 1979]. Le mélange produit par cette dispersion mécanique s'effectue principalement dans le sens de l'écoulement.

C'est le phénomène résultant de l'association des ces deux effets de diffusion et de dispersion mécanique que l'on appelle la dispersion hydrodynamique. La densité de flux  $\vec{J}_{\text{Disp}}$  reste proportionnelle au gradient de concentration mais avec un coefficient de proportionnalité différent de la diffusion de Fick seule :

$$\vec{J}_{\text{Disp}} = -\theta D \nabla C, \quad (1.18)$$

avec  $D$  le coefficient de dispersion hydrodynamique. Celui-ci peut être relié aux propriétés du soluté et des phases solide et liquide par des relations linéaires avec les caractéristiques d'écoulement et de transport du milieu comme la tortuosité  $\tau$ , la vitesse de pore  $v_p$  et la dispersivité longitudinale  $\lambda_L$  et transversale  $\lambda_T$  du milieu [Bear, 1972] :

$$D_L = \tau D_0 + \lambda_L v_p \quad (1.19)$$

$$D_T = \tau D_0 + \lambda_T v_p \quad (1.20)$$

avec  $D_0$  le coefficient de diffusion moléculaire. Les coefficients  $D_L$  et  $D_T$  sont, respectivement, la dispersion hydrodynamique longitudinale et transversale. Le terme de dispersivité  $\lambda$  est déterminé par la structure et la texture du milieu poreux ainsi que sa saturation. On peut négliger le terme transversal de la dispersivité. On a une dispersivité plus faible à mesure que le degré de saturation augmente [Padilla et al., 1999]. Dans un milieu homogène fin et sableux, la dispersivité est de l'ordre de quelques dizaines de millimètres et de plusieurs centimètres pour les milieux fortement hétérogènes [Ma and Selim, 1996].  $\tau D_0$  est en général négligeable devant  $\lambda v_p$ , ainsi, la relation entre  $D$  et  $v_p$  peut être simplifiée [Bear, 1972], [Nielsen and Biggar, 1986], [Février, 2001] :

$$D = \lambda v_p. \quad (1.21)$$

### 1.1.3.2 Mesures des concentrations

La concentration du traceur pour son suivi dans le milieu poreux se fait par sa mesure dans le temps et/ou dans l'espace. On peut définir deux concentrations : la concentration résiduelle et la concentration de flux.

Si l'on mesure la concentration dans la colonne il s'agit de la concentration résiduelle (ou résidente)  $C^r$  définie comme la masse totale  $M$  du soluté présent dans le volume du milieu poreux  $V_p$  :

$$C^r = \frac{M}{V_p}. \quad (1.22)$$

La concentration de flux  $C^f$  est la concentration mesurée au travers d'une surface (par exemple en sortie de colonne). Il s'agit du rapport de la densité de flux massique  $J_m$  par la densité de flux d'eau  $q$  :

$$C^f = \frac{J_m}{q}. \quad (1.23)$$

La distinction entre ces deux concentrations de même dimension est à prendre en compte. Cependant pour une équation de transport d'advection-dispersion (CDE) dans un milieu poreux homogène on retrouve facilement la relation entre les deux concentrations par un calcul sur les flux dispersifs et convectifs et on trouve :

$$C^f = C^r - \frac{D}{v_p} \frac{\partial C^r}{\partial z}. \quad (1.24)$$

La différence entre les deux concentrations est importante notamment pour les milieux fortement dispersifs [Parker and van Genuchten, 1984].

### 1.1.3.3 Effet de sorption du traceur sur la phase solide

Les polluants ou les traceurs injectés dans les sols poreux peuvent être captés par les surfaces de la phase solide, ils peuvent être gardés et/ou relargués dans la phase liquide par la suite : c'est le phénomène d'adsorption/désorption. Ces effets doivent être pris en compte dans les expériences de traçage car tout le soluté injecté peut ne pas sortir et l'on doit être capable de mesurer la quantité de soluté absorbée dans le sol. Le phénomène d'adsorption regroupe divers mécanismes physiques ou chimiques (interactions de Van der Waals et interactions dipolaires) faisant interagir la surface de la phase solide du milieu poreux et le traceur présent en solution dans la phase liquide.

La méthode expérimentale permettant de quantifier ces phénomènes d'adsorption consiste en l'élaboration de batches d'adsorption expérimentaux : une quantité connue de matière déconsolidée du milieu poreux est mise en contact avec un volume de solution traçante à concentration connue, et après avoir atteint l'équilibre, en comparant les valeurs de concentration en solution traçante dans le liquide avant et après le contact avec la phase solide, on en déduit la quantité de traceur adsorbée par la phase solide du sol.

L'équilibre de l'adsorption dépend du temps d'exposition, ainsi il convient de faire des batches de cinétique d'adsorption permettant d'établir l'influence du temps sur les capacités d'adsorption de la phase solide. La concentration en solution traçante dans la phase liquide fait aussi varier les capacités d'adsorption du traceur sur la phase solide. Les isothermes d'adsorption [Limousin et al., 2007] nous permettent d'établir la relation entre la concentration initiale  $C$  en traceur dans la phase liquide et la quantité de traceur adsorbée par la phase solide  $S$ . La quantité de soluté adsorbée sur la phase solide est calculée à partir des concentrations initiale et finale obtenue après contact avec la matière solide.

$$Q = \frac{V}{m} \Delta C + Q_0, \quad (1.25)$$

avec  $V$  le volume de la solution,  $m$  la masse de la phase solide et  $Q_0$  la quantité de soluté

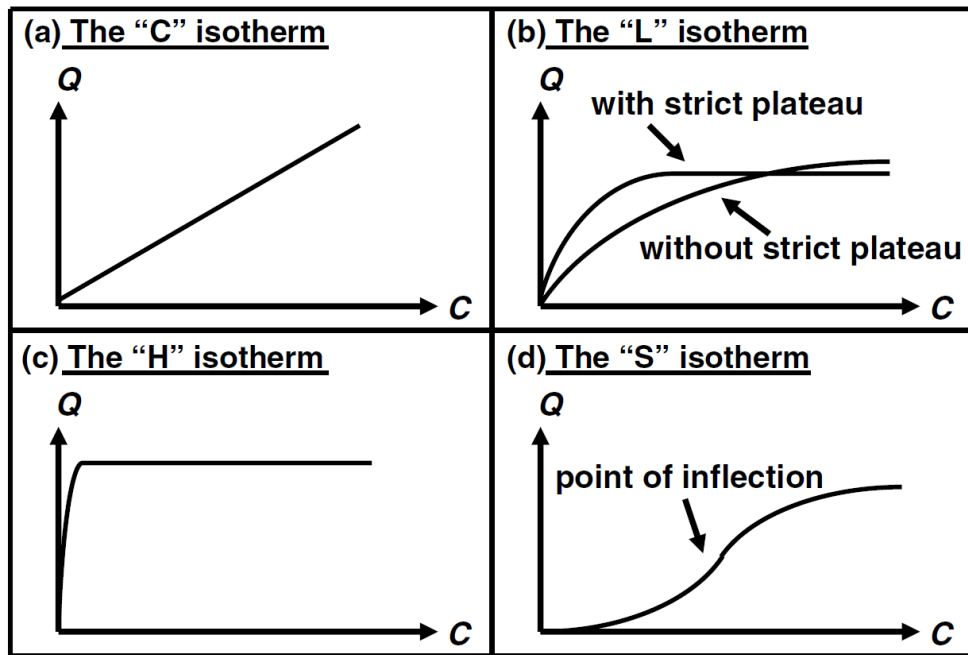


FIGURE 1.3: Schéma des quatre grands types d'adsorption [Giles and Smith, 1974].

déjà retenu par la phase solide (dans des cas de premier contact, cette valeur est nulle) et  $\Delta C$  la différence de concentration avant  $C_0$  et après  $C_1$  le contact avec la phase solide.

La forme de l'isotherme  $Q = f(C)$  nous renseigne sur les capacités d'adsorption de la phase solide et est déterminante quant au choix du modèle d'adsorption à utiliser pour les modèles numériques d'élution. Il existe quatre grands types de profils d'adsorption [Giles and Smith, 1974] : les profils "C", "L", "H" et "S" (Figure 1.3).

Le modèle simple de Freundlich [Freundlich and Neumann, 1909] s'applique pour les isothermes "L" et "H" et s'écrit sous la forme :

$$Q = FC^n, \quad (1.26)$$

avec  $F$  et  $n$  deux paramètres adimensionnels et constants ( $n < 1$ ).

Un autre modèle, le modèle Langmuir, basé sur l'hypothèse que le solide a une capacité d'adsorption limite  $Q_{\max}$  est proposé par [Langmuir, 1918]. On peut établir une relation générale sous la forme :

$$Q = Q_{\max} \frac{LC}{1 + LC}, \quad (1.27)$$

avec  $L$  une constante de stabilité conditionnelle liée à l'affinité du soluté pour la phase solide.

## 1.2 Caractérisation et modèles d'écoulement et de transport dans un milieu hétérogène

Dans les milieux naturels différentes hétérogénéités sont visibles, avec notamment des distributions multimodales de rayons d'accès aux pores. On parle d'hétérogénéité lorsque ces propriétés dépendent de la position d'étude dans le milieu. Les propriétés du milieu poreux ainsi que les variables dynamiques et cinématiques du fluide et de transport sont moyennées sur un volume élémentaire représentatif (VER : volume minimum pour lequel les résultats d'une mesure sont représentatifs de la totalité du milieu). Celui-ci doit être plus grand que la taille caractéristique des constituants pour permettre une représentation statistique correcte du matériau étudié, et suffisamment petit pour pouvoir définir de façon satisfaisante des variables macroscopiques. Il est ainsi nécessaire de bien choisir l'échelle de travail pour l'obtention d'un VER. On peut alors utiliser des équations aux dérivées partielles pour décrire l'écoulement et le transport dans un milieu poreux.

Différentes hétérogénéités existent, de type distribution multimodale de rayon d'accès aux pores (Figure 1.2 (b-c)) produite par compactage sédimentaire de grains à faible porosité par exemple, ou hétérogénéité de type fracturation ou macroporale. Ces hétérogénéités se traduisent par une distribution non uniforme des vitesses dans le milieu poreux. Il est ainsi possible d'isoler différents réseaux de distribution de vitesse se caractérisant par des perméabilités différentes qui peuvent mener à différents modèles conceptuels.

### 1.2.1 Méthodologies expérimentales utilisées pour quantifier l'effet des hétérogénéités sur le transport

Les milieux poreux sont généralement opaques et on ne peut alors pas observer l'écoulement du fluide ou le passage du traceur dans la porosité par visualisation directe. Il existe deux grandes familles de méthodes qualitative et quantitative pour caractériser un écoulement dans les milieux poreux en colonnes expérimentales. Une première, considérant le matériau comme un boîte noire, consiste à étudier la réponse du matériau à une injection bien caractérisée d'une solution traçante. Par traçage d'un soluté de concentration connue ou par injection d'un colorant, on obtient une information sur les modes de transport du soluté dans le système. La seconde consiste en la visualisation directe de l'écoulement ou du transport dans le milieu poreux par une technique d'imagerie non intrusive (rayons X, IRM...). Une liste de techniques de caractérisation d'écoulement préférentiel est présentée dans la revue de la littérature d'[Allaire et al., 2009].

#### 1.2.1.1 Suivi d'écoulement par injection de colorant

Des expériences menées dans des milieux poreux artificiels compactés en présence de macropore peuvent montrer visuellement au travers d'une cloison transparente, la progression dans l'espace d'un colorant utilisé comme traceur. L'ensemble expérimental est coupé au niveau d'une surface dans laquelle le macropore est compris. Le traçage par colorant peut aussi être utilisé sur site avec des colorants. Pour étudier les écoulements dans le milieu poreux il est préférable d'utiliser un colorant non réactif (colorant anionique [Allaire et al., 2009]). La plupart des colorants se comportent néanmoins dans les milieux poreux étudiés

comme des polluants que l'on cherche à étudier. Par ailleurs, différents colorants peuvent être utilisés simultanément afin d'étudier le passage de différents polluants.

Ils existent différents types de traceur : rhodamines (WT Water Tracing [Allaire-Leung et al., 1999] ou B [Harris et al., 2005]) comme traceur de l'eau. Ces derniers sont fluorescents et peuvent être mesurés à l'aide de fluorimètres. Le bleu brillant FCF [Andreini and Steenhuis, 1990]; [Flury and Flühler, 1994]; [Allaire-Leung et al., 1999], du bleu de méthylène [Bouma et al., 1977] ou de la pyranine [Omoti and Wild, 1979].

Cette technique est aussi utilisée dans les sols naturels révélant la présence de chemins préférentiels [Sander and Gerke, 2009]. Cette méthode permet d'interpréter des modèles conceptuels de transport en deux dimensions donnant l'évolution de la concentration d'un soluté [Allaire et al., 2002a]; [Allaire et al., 2002b].

[Allaire-Leung et al., 1999], [Allaire-Leung et al., 2000a] et [Allaire-Leung et al., 2000b], utilisent un traceur rhodamine B dans un milieu poreux constitué de terreau. On peut ainsi observer le passage du traceur dans la totalité de la section poreuse étudiée. De plus le rapport du front de progression de l'eau et du front de progression du colorant (dans un milieu non saturé) nous donne le facteur de retard du colorant. Ils ont montré que la présence d'un macropore ouvert aux deux extrémités ou uniquement du côté de l'entrée du traceur influe sur la propagation du colorant en le faisant passer par le macropore. Le front de progression du colorant dans la matrice poreuse progresse moins rapidement que dans les colonnes sans macropore. [Allaire et al., 2002a] et [Allaire et al., 2002b] ont utilisé la même technique de visualisation afin d'établir un modèle basé sur l'équation de Richards pour l'écoulement et une équation d'advection-dispersion pour le transport. De la même manière [Ghodrati et al., 1999], en injectant un colorant rouge dans un terreau argileux macroporeux caractérisent différentes zones caractéristiques d'écoulement autour du macropore.

### 1.2.1.2 Suivi d'écoulement par traçage

Une manière quantitative de détecter la présence d'hétérogénéité est l'étude des courbes de percée qui nous donnent l'évolution temporelle de la concentration relative  $C/C_0$  d'un traceur après son passage dans une colonne expérimentale de milieu poreux. Cette technique est une des plus couramment utilisées dans la littérature pour la caractérisation de différents modes d'écoulement et de transport dans des colonnes expérimentales car peu chère et rapide d'utilisation [Buttle and Leigh, 1997], [Lamy et al., 2009], [Zhang et al., 2015].

Cette technique considère le milieu étudié comme une boîte noire pour lequel on étudie la réponse (la courbe de percée) au signal envoyé (l'injection d'un traceur). Cette technique s'utilise autant en condition saturée que non saturée et en régime transitoire ou permanent selon les conditions hydriques et hydrauliques choisies. Pour cela, on utilise des traceurs de l'eau qui permettent un suivi précis du transport du traceur. On appelle traceur de l'eau toute molécule se comportant comme une molécule d'eau dans le milieu poreux. Un

traceur ne réagit pas avec la matrice solide. Il est également possible d'étudier le transport de polluants qui peuvent s'adsorber sur la matrice solide d'un milieu poreux par l'utilisation de solutés ayant peu ou prou les mêmes propriétés d'adsorption.

Les traceurs doivent facilement être mesurables. Dans ce genre de mesures, on peut utiliser des isotopes stables comme  $^{18}\text{O}$  [Buttle and Leigh, 1997], des sels tels que du chlorure de sodium (NaCl) [Lamy et al., 2009] ou du bromure sous forme de bromure de potassium (KBr) [Allaire-Leung et al., 2000a], [Allaire-Leung et al., 2000b], [Hanna et al., 2012] ou de bromure de sodium (NaBr) [Zhang et al., 2015]. Ces sels sont de relativement bons traceurs de l'eau.

L'injection peut consister en l'injection d'un créneau de traceur ou l'injection d'une impulsion. Les informations fournies par la courbe de percée permettent de déterminer le bilan de masse, le temps de séjour du traceur par la méthode des moments [Leij and Dane, 1992]; [Lassabatere et al., 2004]. De plus la forme de la courbe permet d'avoir des informations sur le type de transport : en effet une courbe de type gaussienne indique que l'écoulement est homogène et la dispersion de la courbe (lié à son écart type) nous renseigne sur la dispersion du traceur dans le milieu poreux. De plus une longue traînée de la courbe de percée peut être une indication d'un volume d'eau en contact avec le traceur et non impliqué dans le transport advectif, qui retarde la percée du traceur (Figure 1.4 (a)). Enfin pour un milieu poreux en présence de plusieurs distributions de rayon d'accès aux pores se caractérisant par une valeur de permabilité différente pour chaque sous-système poreux, l'apparition de deux pics sur les courbes de percée peut être révélatrice de deux grands modes d'écoulement dans le milieu poreux (Figure 1.4 (b)). De la même manière la présence d'écoulement préférentiel peut aussi être révélée après injection d'une impulsion par des courbes de percée bimodales. Les courbes montrant une percée précoce par rapport à ce qui est attendu pour un milieu homogène pour lequel le transport peut être modélisé par une équation d'advection-dispersion sont associées à la présence d'un écoulement préférentiel [Allaire-Leung et al., 2000a]; [Allaire-Leung et al., 2000b]. Les mêmes auteurs ont montré qu'en présence d'un écoulement préférentiel les courbes de percée sont dissymétriques contrairement à un milieu homogène, et que cette dissymétrie s'accroît avec le renforcement de l'écoulement préférentiel.

Par l'inversion des données de percée sur des modèles de transport il est possible d'obtenir des paramètres hydrodispersifs d'écoulement et de transport à partir des courbes de percée [Haws et al., 2004], [Luo et al., 2008], [Lamy et al., 2009].

### 1.2.1.3 Méthodes d'imagerie non invasives

L'imagerie non destructive a prouvé son utilité dans le domaine des milieux poreux hétérogènes. L'opacité des milieux étudiés rend nécessaire le suivi par tomographie non destructive des milieux poreux pour l'étude des transferts. Diverses techniques d'imagerie non invasives et non destructives dérivées des techniques médicales permettent d'obtenir des informations sur la porosité, l'écoulement et le transport dans les milieux poreux à l'échelle

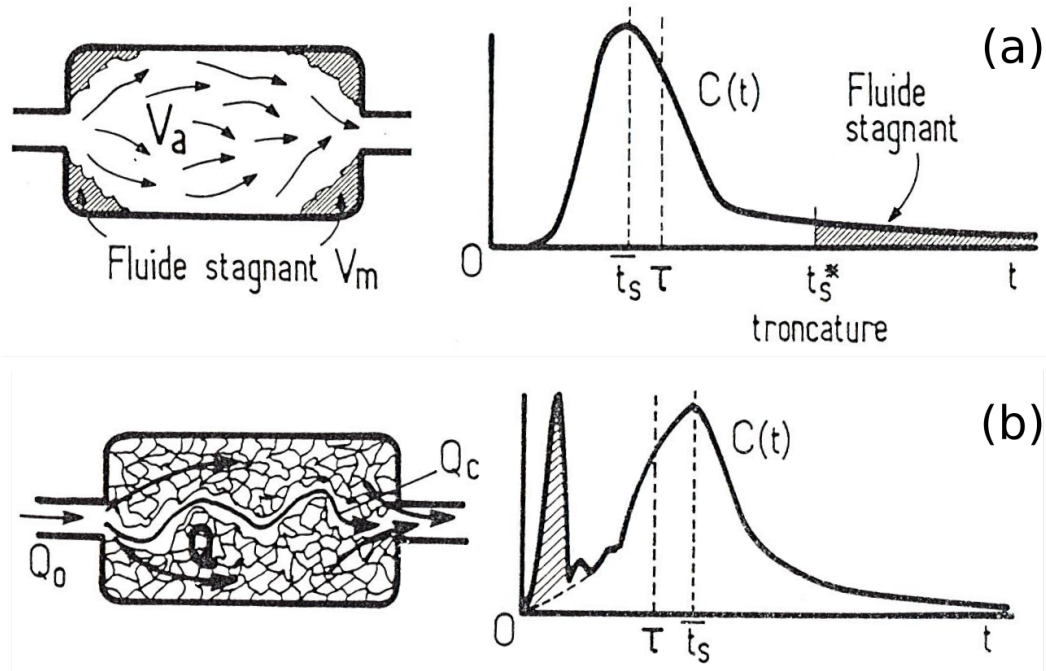


FIGURE 1.4: Exemple de courbes de percée caractéristiques de différents milieux poreux.  $\tau$  est le temps de séjour de l'eau dans un milieu de volume connu à débit d'injection donné et  $t_s$  le temps de séjour du traceur étudié. (a) Milieu poreux homogène avec un volume  $V_m$  immobile. Le temps de séjour  $t_s$  est inférieur à  $\tau$  car le volume mobile est inférieur au volume d'eau, et la traînée montre qu'une part du soluté piégé dans le fluide stagnant diffuse lentement dans l'eau mobile. (b) Milieu poreux avec un chemin préférentiel. Le premier pic correspond à la percée au débit  $Q_c$  dans le macropore et le deuxième à la percée du traceur dans le milieu poreux au débit  $Q$ . Le temps de séjour est ici supérieur à  $\tau$  car la présence du macropore fractionne le débit  $Q_0$  en deux ( $Q_c$  pour le macropore et  $Q$  pour la matrice poreuse), diminuant ainsi le débit de la matrice poreuse [Villermoux, 1985].



des pores selon la résolution de la technique et des appareils utilisés et sont listées dans l'article de [Werth et al., 2010]. On peut isoler quatre grands types de techniques utilisées communément dans la recherche sur les milieux poreux : l'imagerie optique, l'imagerie par radiation gamma, la tomographie par rayons X, et l'imagerie par résonance magnétique.

**Imagerie optique :** On peut suivre et produire des séquences d'imagerie de l'écoulement et de la progression du traceur dans un milieu poreux par des méthodes optiques en utilisant de la lumière visible ou UV. Les traceurs fluorescents émettent de la lumière lorsqu'ils sont exposés à des longueurs d'onde UV ou visible. On peut ainsi visualiser la progression de différents traceurs en parallèle selon les informations spectrales obtenues. Cette technique permet d'avoir des informations sur l'écoulement et le transport à l'échelle microscopique.

La technique des micromodèles de verre ou de plastique permet de concevoir des milieux poreux transparents en deux dimensions, afin de visualiser et de quantifier directement les phénomènes d'écoulement et le transport dans les milieux poreux à l'échelle des pores [Wan et al., 1996]. L'avantage de cette technique de laboratoire est le contrôle total des conditions aux frontières, du mouillage des surfaces et des conditions chimiques, ainsi que la possibilité de mesures immédiates de la dynamique des processus d'écoulement et de transport. La taille caractéristique des pores peut aller de quelques millimètres à 50  $\mu\text{m}$ .

**Tomographie par rayons X :** La tomographie par rayons X est une méthode d'observation non destructive de la structure d'un sol et du suivi du transport de soluté dans des milieux poreux opaques [Heijs et al., 1995] ; [Perret et al., 1999] ; [Luo et al., 2008] ; [Zhang et al., 2015].

Le principe de la technique est la mesure et la cartographie de l'absorption spatiale d'un rayonnement X au travers du matériau étudié. La reconstruction et la visualisation de l'objet en trois dimensions est possible à partir d'images en deux dimensions suivant différents angles par l'utilisation d'algorithmes de reconstruction. Pour cela, l'objet est pivoté entre chaque acquisition (360 à 720 acquisitions). On obtient ainsi une cartographie en 3 dimensions de l'objet étudié. La reconstruction permet de séparer et visualiser le réseau macroporeux du reste de la porosité [Heijs et al., 1995], [Perret et al., 1999]. Il est possible d'obtenir l'évolution temporelle de changement de concentration d'un soluté avec des mesures répétées à intervalles réguliers [Luo et al., 2008], ainsi que les champs de vitesse d'écoulement à l'échelle des pores.

La résolution typique des mesures des tomographes à rayons X industriels est de 5  $\mu\text{m}$ , mais les tomographes médicaux utilisés dans la littérature pour les travaux sur les milieux poreux ont une résolution spatiale plus limitée (1 mm).

**Imagerie par radiation gamma** Cette technique consiste en l'émission de rayonnement gamma. Elle est basée sur la mesure de l'atténuation de l'intensité photoélectrique traversant le milieu étudié. L'atténuation est décrite par la loi de Beer-Lambert. Le système de mesure le plus communément utilisé est à double faisceau d'énergie :  $^{241}\text{Am}$



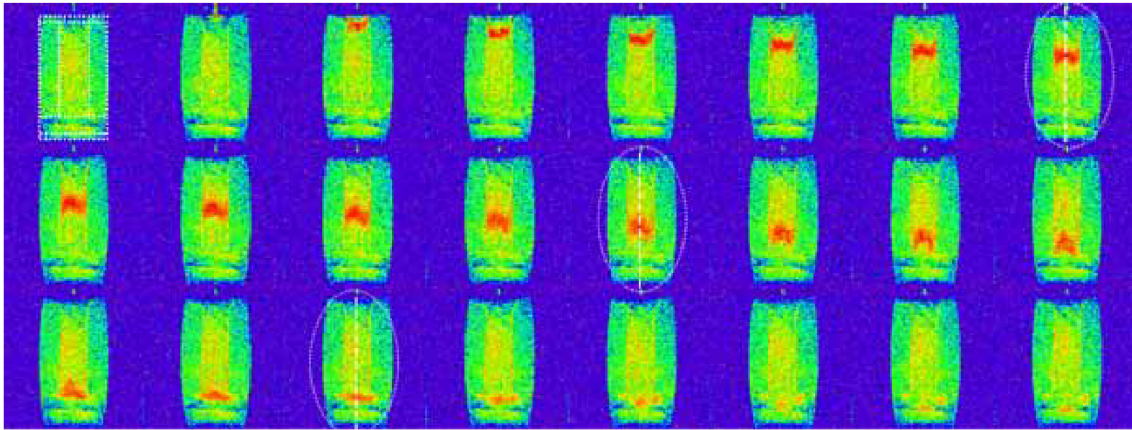


FIGURE 1.5: Visualisation par IRM du déplacement d'un traceur (Gd-DTPA) dans une colonne de sable et de terreau [Habert-Pohlmeier et al., 2010].

(américium) et  $^{137}\text{Cs}$  (césium). Ces deux sources sont montées de manière rigide sur un support avec la source césium quelques centimètres derrière la source américium le long d'un même collimateur. Les rayons traversent le matériau simultanément, puis le collimateur de détection avant d'atteindre le détecteur [Werth et al., 2010].

De la même manière que pour les mesures par émission de rayons X, la reconstruction d'une image en trois dimensions se fait par tomographie avec une série de mesures en deux dimensions suivant différentes orientations.

**Imagerie par résonance magnétique** La technique d'imagerie par résonance magnétique permet d'imager la progression d'un traceur paramagnétique. Le résonance magnétique du proton, notamment, mesure les temps de relaxation des protons  $\text{H}^+$  du système après l'émission d'une impulsion électromagnétique excitatrice. Il est ainsi possible de cartographier la concentration d'un agent de contraste [Oswald et al., 1997], ou d'obtenir les distributions de vitesse de l'écoulement dans un milieu poreux [Irwin et al., 1999]. Cette technique présente l'avantage de permettre d'imager le milieu poreux durant l'injection.

L'utilisation du gadolinium (Gd) un élément paramagnétique est courante dans la littérature, notamment sous sa forme chélatée avec du DTPA : le gadopentétate de diméglumine (Gd-DTPA). [Habert-Pohlmeier et al., 2010] ont montré que ce traceur est conservatif et parfaitement convenable pour l'étude de transport de soluté dans les milieux poreux de sols naturels (sol de sable entouré d'un mélange sable-limon, et un sol de terreau sableux, voir Figure 1.5).

### 1.2.2 Modèles d'écoulement et de transport dans les milieux poreux hétérogènes

Dans les milieux poreux supposés homogènes, l'écoulement est uniforme et est souvent décrit par l'utilisation de l'équation de Richards. Le transport y est décrit par une loi d'advection-dispersion (CDE). Dans le cas des milieux poreux hétérogènes les modèles conceptuels utilisés dans la littérature pour décrire les écoulements et le transport de

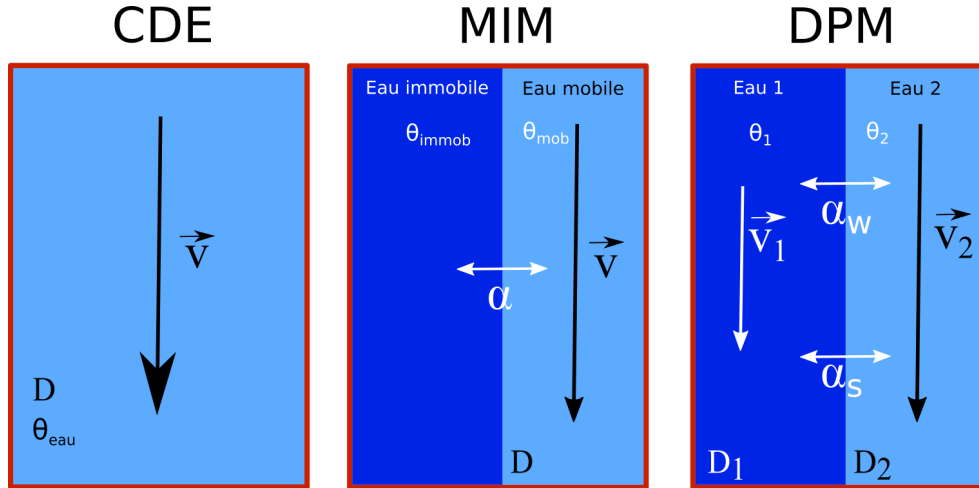


FIGURE 1.6: Schéma de différents modèles conceptuels ( $\theta$  : teneur en eau ;  $D$  : coefficient de dispersion ;  $\alpha$  : taux d'échange ;  $\vec{V}$  : vitesse d'écoulement) : (a) modèle CDE avec écoulement darcéen et équation d'advection-diffusion pour le transport. (b) Modèle MIM avec écoulement darcéen et équation d'advection-diffusion pour les parties mobile et de diffusion pour la fraction immobile avec un échange de masse du premier ordre entre les deux sous-domaines. (c) Modèle double perméabilité avec écoulement darcéen et une équation d'advection-diffusion pour chaque sous-domaine (matrice et fissure).

soluté dans les milieux poreux hétérogènes utilisent des approches de milieu continu ou multicontinu. [Köhne et al., 2009] en font une liste précise. L'hétérogénéité de ces milieux peut être décrite indirectement par des fonctions hydrauliques multimodales. Une autre manière de concevoir un modèle continu est de supposer l'existence de différents domaines d'écoulements, dans lequel le soluté suit des lois d'écoulement et de transport différentes. On présente ici les modèles d'écoulement et de transport les plus couramment utilisés dans la littérature pour les milieux poreux hétérogènes.

### 1.2.2.1 Modèle CDE (équation de convection-diffusion)

Le modèle CDE schématisé sur la Figure 1.6 (a) s'utilise pour un transport de soluté dans un milieu homogène dans lequel se produisent uniquement des phénomènes convectifs (liés aux déplacements du fluide) et dispersifs (liés aux gradients de concentrations et au mélange dû à la géométrie du milieu). L'hypothèse est que la distribution des tailles des pores est monomodale (SPM *Single Porosity Model*). On définit le modèle en utilisant le principe de conservation de la masse et la première loi de Fick décrivant la diffusion de la matière. On peut écrire cette équation sous sa forme générale :

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = -\nabla \cdot (C \vec{q} - \theta D \nabla C). \quad (1.28)$$

avec  $\theta$  la teneur en eau,  $C$  la concentration,  $\vec{q}$  la vitesse de Darcy, et  $D$  le coefficient de diffusion. Le terme de droite est la somme de la contribution de la convection (à gauche) et de la contribution de la dispersion hydrodynamique (à droite). Ce modèle s'applique *a priori* pour les milieux homogènes sans écoulement préférentiel.

Les modèles multi-continus ou multi-régions permettent de conceptualiser les différents écoulements dans un milieu poreux hétérogène. Ils consistent en la subdivision du milieu en plusieurs sous-domaines avec des propriétés hydrodynamiques différentes. Il peut exister des termes d'échanges latéraux entre les sous-domaines, souvent modélisés par des lois du premier ordre en temps pour les échanges d'eau et/ou de masse.

### 1.2.2.2 Modèle MIM (eau mobile/eau immobile)

Le modèle eau mobile/eau immobile a été développé pour les sols structurés par [van Genuchten and Wierenga, 1976], [Gaudet et al., 1977] et [van Genuchten and Wagenet, 1989]. Il a initialement été proposé pour simuler le transport de masse et de chaleur dans les roches fracturées par [Barenblatt et al., 1960].

Dans le cadre du modèle MIM, on fait l'hypothèse que le milieu poreux peut être subdivisé en une fraction d'eau mobile  $\theta_m$  et une fraction immobile  $\theta_{im}$  dans laquelle on suppose qu'il n'y a aucun écoulement car la porosité est supposée trop peu connectée ou bien la perméabilité trop faible. Ainsi le transport de masse s'y fait uniquement par échange diffusif, dépendamment du gradient de concentration entre l'eau mobile et l'eau immobile. Ce modèle est décrit sur la Figure 1.6 (b).

Le soluté est transporté à la fois par la convection et la dispersion hydrodynamique dans le sous-domaine d'eau mobile et uniquement par diffusion moléculaire dans le sous-domaine immobile. Un transfert de masse proportionnel au gradient de concentration à la frontière des deux sous-domaines a lieu, et celui-ci est intégré dans le modèle par une cinétique de premier ordre avec la différence de concentration à l'interface des deux régions. Dans ces conditions le transport de soluté non réactif pour un écoulement permanent et uniforme s'exprime ainsi [van Genuchten and Wierenga, 1976], [van Genuchten and Wagenet, 1989] :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = -\nabla(C_m \vec{q} - \theta_m D \nabla C_m) \quad (1.29)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha(C_m - C_{im}) \quad (1.30)$$

avec  $C_m$  et  $C_{im}$  la concentration dans les fractions d'eau mobile et d'eau immobile,  $\vec{q}$  la vitesse de Darcy,  $D$  le coefficient de dispersion dans la fraction mobile et  $\alpha$  le coefficient de transfert de masse entre les deux sous-domaines. Ici l'advection et la dispersion sont prises en compte uniquement dans la phase mobile. En effet, la diffusion moléculaire est négligée (hypothèse implicite du modèle MIM).

### 1.2.2.3 Modèle DPM (double perméabilité) avec équation de Richards

Initialement proposé pour l'industrie pétrolière [Barenblatt et al., 1960], le modèle double perméabilité (DPM) sépare le milieu poreux, comme pour le modèle MIM, en deux sous-domaines, chacun se caractérisant par une conductivité hydraulique (souvent notée conductivité de la matrice poreuse et conductivité de la fissure) et d'un coefficient de dispersion. La présence d'un macropore crée un écoulement préférentiel. On peut ainsi associer à la

"zone macroporale" une forte perméabilité par opposition à la perméabilité plus faible de la "zone microporale". Dans le cas présent le modèle DPM sépare l'eau présente dans le volume poreux en deux systèmes poreux distincts, chacun étant traité comme un milieu poreux homogène avec ses propres propriétés hydrodynamiques et hydrodispersives. Le milieu poreux peut ainsi être caractérisé par deux perméabilités, deux charges hydrauliques, deux teneurs en eau, deux coefficients de dispersion et deux concentrations de soluté selon l'approche des travaux de [Gerke and Genuchten, 1993], [Gerke and van Genuchten, 1996] (voir Figure 1.6 (c)). Chacun des sous-domaines peut échanger l'eau et le soluté en fonction respectivement de la charge hydraulique et des différences de concentration. L'écoulement dans la totalité du milieu est décrit avec la loi de Richards, tandis que le transfert d'eau entre les deux sous-domaines est décrit avec un terme d'échange du premier ordre. On retrouve les lois d'écoulement dans les milieux à forte et à faible perméabilités décrits par [Gerke and Genuchten, 1993] en 1D :

$$c_f \frac{\partial h_f}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K_f \frac{\partial h_f}{\partial z} - K_f \right) - \frac{\Gamma_w}{w_f} \quad (1.31)$$

$$c_m \frac{\partial h_m}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left( K_m \frac{\partial h_m}{\partial z} - K_m \right) + \frac{\Gamma_w}{w_m} \quad (1.32)$$

avec  $h$  la charge hydraulique,  $K$  la conductivité hydraulique, et  $c$  la capacité hydraulique spécifique (les indices  $f$  et  $m$  représentent respectivement les milieux à forte et à faible perméabilités, nommées fracture et matrice).  $w_f$  et  $w_m$  sont la part du volume des sous-domaines à forte et à faible perméabilités, respectivement. Le paramètre  $\Gamma_w$  est le terme d'échange hydraulique entre les deux sous-domaines. Celui-ci est proportionnel à la différence de charge hydraulique entre les deux sous-domaines :

$$\Gamma_w = \alpha_w (h_f - h_m) \quad (1.33)$$

avec  $\alpha$  le coefficient de transfert du premier ordre. Si le terme  $\Gamma_w$  est positif, le transfert hydraulique a lieu du milieu à forte perméabilité vers le milieu à faible perméabilité. Ce modèle requiert les courbes de conductivité hydraulique et de teneur en eau en fonction de la charge hydraulique pour les deux sous-domaines [Gerke and van Genuchten, 1996]. En condition saturée, l'écoulement étant considéré permanent, il y a égalité entre les charges hydrauliques. Le transfert hydraulique entre les deux sous-domaines est donc considéré nul.

De la même manière que les lois d'écoulement, les lois de transport sans adsorption sont décrites par un jeu d'équations de convection-dispersion données par [Gerke and Genuchten, 1993] :

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_f R_f C_f) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta_f D_f \frac{\partial C_f}{\partial z} - q_f C_f \right) - \frac{\Gamma_s}{w_f} \quad (1.34)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\theta_m R_m C_m) = \frac{\partial}{\partial z} \left( \theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} - q_m C_m \right) + \frac{\Gamma_s}{1 - w_f} \quad (1.35)$$

avec  $\theta$  la teneur en eau,  $R$  le facteur de retard,  $C$  la concentration en soluté,  $q$  le débit,

et  $D$  le coefficient de dispersion (les indices  $f$  et  $m$  dénotent les milieux à forte et à faible perméabilité respectivement). Le terme de transfert  $\Gamma_s$  est dans ce cas-ci différent de celui du modèle MIM car il est dépendant du transport dispersif et convectif [Gerke and Genuchten, 1993] :

$$\Gamma_s = (1 - d)\Gamma_w\Phi_f C_f + d\Gamma_w\Phi_m C_m + \alpha_s(1 - w_f)\theta_m(C_f - C_m) \quad (1.36)$$

avec  $\Phi_f$  et  $\Phi_m$  des coefficients sans dimension liant les sous-domaines à forte et à faible perméabilité, respectivement, à la masse de soluté du sol entier :

$$\Phi_f = w_f \frac{\theta_f}{\theta} \quad (1.37)$$

$$\Phi_m = (1 - w_f) \frac{\theta_m}{\theta}, \quad (1.38)$$

et  $d$  un coefficient sans dimension qui détermine la direction de l'écoulement entre les deux sous-domaines :

$$d = 0,5 \left( 1 - \frac{\Gamma_w}{|\Gamma_w|} \right), \Gamma_w \neq 0 \quad (1.39)$$

et  $\alpha_s$  le coefficient de transfert de soluté.

#### 1.2.2.4 Modèles DPM alternatifs

Des modèles alternatifs sont basés également sur la subdivision du milieu poreux en deux sous-domaines de perméabilités différentes. Cependant et contrairement au modèle DPM précédemment décrit, les équations de l'écoulement pour la zone d'écoulement rapide sont modifiées. En effet, ces modèles prennent en compte le fait que dans le macropore, les forces capillaires sont négligeables à cause de la largeur du macropore et que l'écoulement ne peut donc pas y être modélisé par l'équation de Richards. L'équation de Richards reste valable dans la matrice poreuse mais l'écoulement dans le macropore est principalement régi par les forces gravitaires et visqueuses. L'équation de l'onde cinématique est parfois utilisée pour modéliser l'écoulement dans le macropore [Germann, 1985], [Germann and Beven, 1985]. Dans le cas d'un macropore complètement saturé, l'écoulement dans un macropore cylindrique peut également être modélisé par la loi de Poiseuille [Ahuja et al., 2000], [Germann, 2014].

Le modèle double perméabilité utilisant la loi d'écoulement de Poiseuille pour le macropore et l'approche de Green-Ampt pour l'écoulement dans la matrice poreuse est utilisé dans le modèle RZWQM (Root Zone Water Quality Model) [Ahuja et al., 2000], [Malone et al., 2004]. L'approche de Green-Ampt y est utilisée pour calculer l'infiltration d'eau dans la matrice poreuse, ainsi que les échanges d'eau entre le macropore et la matrice poreuse. L'utilisation de l'approche de Green-Ampt plutôt que l'équation de Richards permet d'assurer la stabilité numérique du modèle.

Le modèle MACRO [Larsbo and Jarvis, 2003], [Larsbo et al., 2005] utilise quant à lui une combinaison de l'équation de Richards pour l'écoulement dans la matrice poreuse et de l'équation d'onde cinématique pour l'écoulement dans le macropore.

## 1.3 Étude de l'influence d'une hétérogénéité macroporale sur l'écoulement et le transport

### 1.3.1 Écoulement préférentiel dans les macropores

Le terme macropore désigne différentes hétérogénéités connectées ou non. Il n'existe pas de taille caractéristique pour un macropore et celle-ci est souvent choisie arbitrairement dans la littérature. Cependant on peut choisir de qualifier de macropore tout pore suffisamment grand pour qu'un écoulement gravitaire y soit possible [Beven and Germann, 1982]. Les macropores regroupent dans les sols naturels tout chemin provoqué par la faune, la flore ou des ruptures provoquées par des mouvements mécaniques du sol. Certains macropores présents dans les sols résultent du passage de petits animaux fouisseurs comme les vers de terre. Ceux-ci se retrouvent concentrés principalement dans les couches supérieures du sol. On peut aussi voir des macropores provoqués par la pousse des racines qui sont par la suite retirées ou des macropores provoqués par la dessiccation des sols formant des fissures, ou encore des macropores provoqués par l'érosion des sols [Beven and Germann, 1982].

Les écoulements préférentiels provoqués par la présence d'un macropore sont un cas particulier d'hétérogénéité dans lequel a lieu un phénomène de contournement de flux, c'est à dire que si le gradient hydraulique imposé est suffisamment fort, la majeure partie de l'écoulement a lieu dans le macropore [Beven and Germann, 1982]; [Tsuboyama et al., 1994]; [Gupta et al., 1999]. La vitesse de Darcy dans le milieu poreux environnant est donc réduite comparée à un milieu dans lequel le macropore n'existerait pas. L'eau dans les macropores n'a ainsi que peu de contact avec les autres régions [Beven and Germann, 1982], [Gupta et al., 1999]. L'écoulement préférentiel du macropore provoque ainsi un transport de masse accéléré et pénétrant le système plus profondément que dans un milieu poreux homogène comparable, limitant les possibles effets d'adsorption du soluté avec la phase solide en diminuant le temps de séjour [Buttle and Leigh, 1997]. L'importance du rôle d'un macropore sur les écoulements et le transport de soluté a déjà été démontrée, notamment in situ [Haws et al., 2005] ou par des procédures expérimentales par le biais de courbes de percée dans des colonnes de sols non remaniés [Buttle and Leigh, 1997], [Haws et al., 2004].

Les macropores sont le lieu d'écoulement préférentiel principalement en condition saturée à cause de leur grande conductivité hydraulique. Cependant en condition non saturée, ce sont les premiers pores à perdre leur saturation et donc à devenir inactifs (zone non connectée) pour l'écoulement et le transport de soluté [Seyfried and Rao, 1987] (de la même manière pour les milieux à distribution de rayon d'accès aux pores bimodale, les pores les plus grands sont déconnectés en premier [Zurmühl and Durner, 1996]). L'écoulement est ainsi limité à la microporosité et présente un caractère plus homogène, dépendamment de l'uniformité des vitesses d'écoulement dans les pores. Cette condition prévaut principalement pour les milieux granulaires [Fesch et al., 1998]. Cependant, il n'est pas nécessaire d'atteindre un degré de saturation total pour activer l'écoulement préférentiel dans le macropore. À un certain degré de saturation des écoulements préférentiels peuvent avoir lieu dans la zone autour des grains délimitant la "surface" du macropore qui est une zone à écoulement libre, voir Figure 1.7, [Beven and Germann, 1982], [Roth et al., 1991], [Li and



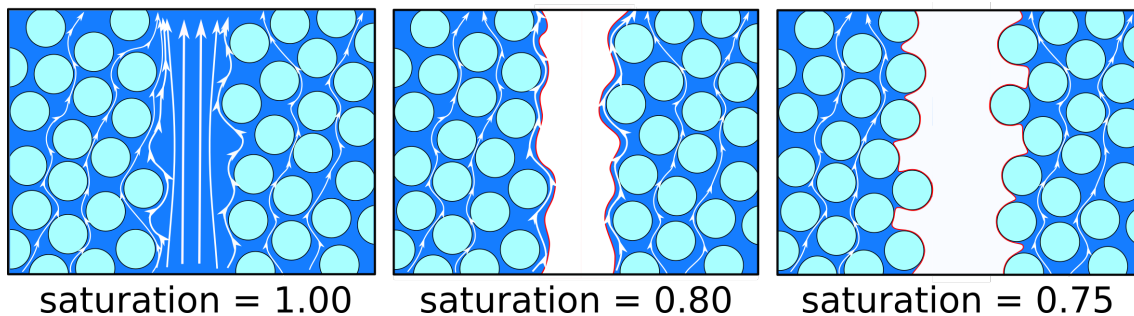


FIGURE 1.7: À saturation totale du milieu poreux, une fraction importante de l'écoulement passe par le macropore. Lorsque la teneur en eau diminue, le macropore est le premier pore à se désaturer mais des écoulements préférentiels existent sur les bords de celui-ci grâce à la rétention de l'eau par capillarité et à la continuité de cette zone. À un degré de saturation suffisamment faible, le macropore se vide et plus aucun écoulement n'y a lieu. L'écoulement persiste uniquement dans l'espace des pores de la matrice poreuse.

Ghodrati, 1997], [Nimmo, 2012].

Lorsqu'une fraction importante de l'écoulement passe par le macropore l'hypothèse de séparation de l'eau en une fraction mobile et une fraction immobile du modèle MIM est justifiée. Le modèle MIM, par la séparation du domaine fluide en un sous-domaine mobile (dans lequel le soluté est transporté par advection et dispersion) et un autre sous-domaine dans lequel l'eau peut être supposée immobile et dans lequel le transport est dominé par les effets diffusifs est souvent utilisé dans la littérature pour décrire les milieux à plusieurs porosités et notamment les milieux macroporeux. Même si ces systèmes ne respectent pas strictement la distinction eau mobile et immobile, le modèle MIM peut décrire les milieux non saturés avec une fraction de l'eau piégée dans les pores par la force capillaire [Padilla et al., 1999]. Cependant le modèle MIM n'est pas mécanistique et les paramètres hydrodispersifs dépendent des conditions d'expérience (durée de l'injection du traceur, longueur de la colonne, vitesse de pore...)

L'autre modèle conceptuel le plus couramment utilisé dans la littérature pour simuler les écoulements préférentiels dans un milieu poreux macroporé est le modèle de double perméabilité [Gerke and Genuchten, 1993], [Šimůnek et al., 2003]. Contrairement au modèle MIM, le modèle DPM considère que l'écoulement dans la matrice poreuse n'est pas négligeable devant celui du macropore. L'équation de Richards est appliquée pour les deux écoulements. Les modèles DPM basés sur des types d'écoulements différents entre le macropore et la matrice poreuse dépendent de considérations physiques comme la texture du milieu poreux et la taille du macropore. L'utilisation de chacun de ces modèles dépend de la physique de l'écoulement. Ainsi à partir de la classification proposée par [Coppola et al., 2009b], on utilise le modèle DPM avec des équations d'écoulement dans le macropore basées sur la loi de Poiseuille ou de l'onde cinématique pour des macropores dont la grande taille rend les forces capillaires négligeables. En revanche on utilise l'équation de Richards pour l'écoulement de la matrice poreuse et du macropore lorsque celui-ci est de taille suffisamment petite menant à des forces capillaires dans le macropore non négligeables.

Ces modèles sont mis en pratique dans des outils numériques développés pour l'étude de l'écoulement et du transport dans les milieux poreux hétérogènes. Les modèles MIM et DPM utilisant tous les deux l'équation de Richards sont implémentés dans les logiciels HYDRUS-1D [Simunek et al., 2005] ou HYDRUS-2D/3D [Šimůnek, Jirka and van Genuchten, Martinus Th, ].

### 1.3.2 Influence du macropore sur l'écoulement dans la matrice poreuse

Les études sur le rôle d'un macropore sur la percée d'un traceur dans un milieu poreux montrent leur rôle de chemin préférentiel de soluté. Ainsi, [Allaire-Leung et al., 2000a] et [Allaire-Leung et al., 2000b] ont montré le rôle des caractéristiques physiques du macropore sur le transport, la continuité, la tortuosité et l'effet d'interaction de plusieurs macropores en condition non saturée. Sur des essais en colonnes de laboratoire constituées de terreau, les macropores continus permettent la progression d'un traceur non réactif jusqu'à 100 fois plus rapidement que toute autre configuration (macropore fermé aux deux extrémités ou à une seule extrémité). De plus l'augmentation de la tortuosité cause une augmentation du temps de percée.

Dans certaines conditions hydrauliques (régimes variablement saturés), on a des courbes de percée bimodales qui sont caractéristiques de la présence d'écoulement préférentiel dans le milieu poreux [Buttle and Leigh, 1997], [Li and Ghodrati, 1997], [Ghodrati et al., 1999], [Lamy et al., 2009]. Ces courbes bimodales sont caractéristiques du résultat de l'injection d'un créneau d'un volume relativement petit par rapport au volume poreux dans les milieux à plusieurs perméabilités caractéristiques. [Yang et al., 2013] ont étudié l'influence du débit sur la percée, et ont montré que les courbes de percée sont de plus en plus asymétriques, avec une longue traînée et une augmentation de la valeur des pics lorsque le débit croît.

Les résultats expérimentaux peuvent être décrits par des milieux à double perméabilité (porosité intra et inter-granulaire) [Coppola et al., 2009a] ou pour les milieux macroporeux [Buttle and Leigh, 1997], [Lamy et al., 2009]. Les modèles souvent utilisés dans la littérature pour décrire les courbes de percée bimodales sont validés par l'ajustement des courbes de percée mesurées et simulées. Les paramètres introduits dans les modèles étant difficiles à mesurer expérimentalement (dispersion, taux d'échange d'eau ou de masse entre sous-domaines...), ils sont estimés par ajustement des modèles sur les données expérimentales. La plupart du temps, les modèles consistent à séparer le milieu avec l'écoulement préférentiel dû au macropore et l'écoulement darcéen de la matrice poreuse. L'origine de la bimodalité reste cependant imprécise : la nature bimodale peut ainsi être provoquée par le phénomène de diffusion entre le macropore et la matrice poreuse durant l'injection du traceur dans la colonne, suivi de l'élution du traceur par son retour dans le macropore durant l'injection d'eau une fois l'injection du traceur terminée [Buttle and Leigh, 1997]. D'autres auteurs font l'hypothèse que la bimodalité est due à l'existence de deux zones d'écoulement se partageant le débit d'injection. Les deux modes observés sur les courbes de percée découleraient d'une zone d'écoulement rapide englobant un chemin préférentiel



et une zone d'écoulement faible dans le reste de la colonne [Ghodrati et al., 1999], [Lamy et al., 2009].

Si l'on suppose que la bimodalité est due à l'existence de deux zones d'écoulement, de récentes études ont montré que pour ajuster aux mieux les courbes de percée expérimentales d'une colonne macroporée, l'écoulement préférentiel doit dépasser les limites physiques du macropore dans le modèle à double perméabilité. [Lamy et al., 2009] ont utilisé un modèle DPM couplé à un modèle MIM (pour les zones de faible et forte perméabilités) afin de modéliser le transport d'un traceur non réactif (NaCl) dans une colonne de sable en présence d'un macropore synthétique en condition saturée. Ils ont déterminé que les courbes de percée expérimentales obtenues à un débit de  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  n'étaient pas reproduites numériquement quand le domaine à forte perméabilité (macropore) était restreint aux dimensions réelles du macropore. En effet, la courbe de percée expérimentale montre un premier pic intense et un deuxième beaucoup plus ténu (voir Figure 1.8 (a) et (b)), tandis que le modèle propose un premier pic plus précoce et plus faible que le premier pic expérimental et un deuxième pic plus grand encore que le premier. En considérant le premier pic induit par la zone de forte perméabilité et le second par la zone de faible perméabilité, la courbe déterminée numériquement suggère que l'influence de la zone de forte perméabilité est sous-estimée dans le modèle. De plus, la précocité du premier pic modélisé devant le premier pic expérimental suggère un rapport de conductivité hydraulique (forte/faible conductivité hydraulique) trop grand dans le modèle. Les auteurs de cette étude ont émis l'hypothèse que la surface de l'écoulement préférentiel induit par le macropore était de 50% de la section totale de la colonne (au lieu d'une section réelle du macropore de 1%) et ont imposé un rapport de conductivité hydraulique de 4 entre le chemin préférentiel et la matrice poreuse. L'ajustement visible en Figure 1.8 (a) et (b) montre un comportement bimodal avec un second pic faible. La simulation du transport du traceur dans une section de la colonne (visible en Figure 1.8 (c)) montre que le traceur passe majoritairement dans le chemin préférentiel et que le second pic correspond au traceur progressant dans la matrice poreuse non influencée par le macropore. Sur la base de ces remarques, ils en ont conclu que l'écoulement préférentiel induit par le macropore n'est pas restreint aux limites du macropore mais qu'il a lieu également dans le voisinage de celui-ci, dans la matrice poreuse environnante, grâce à un écoulement préférentiel dans une zone dépassant nettement l'emprise géométrique du macropore.

[Ghodrati et al., 1999] montrent expérimentalement par l'injection d'un colorant dans un milieu poreux qu'il existe trois zones à écoulement distinct dans un milieu macroporé. Le premier écoulement dans le macropore au débit le plus rapide, un écoulement renforcé dans la microporosité autour du macropore et un troisième écoulement dans la microporosité loin du macropore dont l'écoulement est identique à celui qui serait présent dans le même milieu sans macropore. On constate sur la Figure 1.9 sur la zone en 'amont' et 'aval' du créneau d'injection (respectivement en bas et en haut de la progression du colorant) que le traceur avance plus rapidement dans la microporosité à écoulement renforcé que dans la microporosité loin du macropore. De plus [Lassabatere et al., 2011], ont confirmé expérimentalement par tomographie synchrotron à l'aide de l'injection d'ions iodure dans une colonne de sable que celui-ci s'étend dans une zone de la microporosité bien plus large

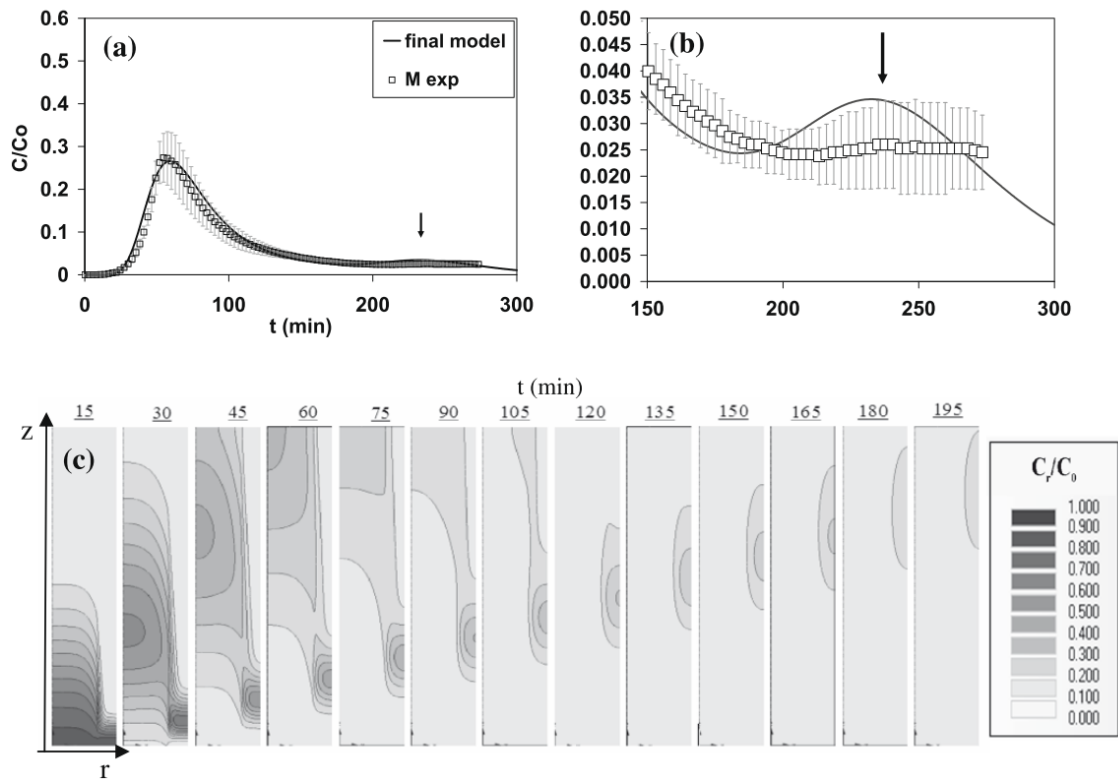


FIGURE 1.8: (a) Ajustement d'un modèle DPM sur les courbes de percée expérimentales dans une colonne de sable saturée en présence d'un macropore synthétique. (b) Zoom sur le deuxième pic. (c) Schéma du transport de soluté modélisé dans une section du modèle. La zone d'écoulement préférentiel induite par le macropore est étendue à 50% de la section de la colonne et le rapport de conductivité hydraulique (macropore/matrice poreuse) est imposé à 4 [Lamy et al., 2009].

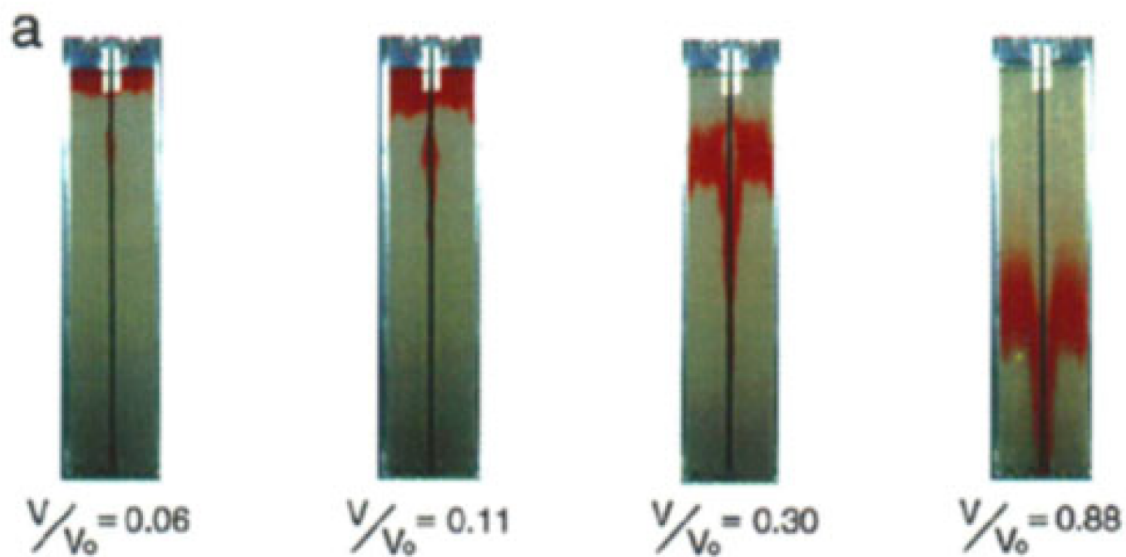


FIGURE 1.9: Progression d'un colorant (Rouge allura AC) dans une colonne de sable de silice macroporée. Débit d'injection  $9, 3.10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$  [Ghodrati et al., 1999].

que le macropore ce qui peut également suggérer un renforcement de l'écoulement dans la microporosité autour du macropore.

Les conclusions expérimentales de [Ghodrati et al., 1999] et numériques de [Lamy et al., 2009] illustrent le problème du modèle à double perméabilité, pour lequel l'écoulement dans le macropore (et par extension, dans le chemin préférentiel) est modélisé par l'équation de Darcy, alors que le macropore agit comme un tube avec des frontières perméables sur la matrice poreuse. Il paraît donc plus pertinent de modéliser l'écoulement dans le macropore à l'aide d'une loi de type Poiseuille avec des limites déformées (par rapport à l'écoulement de Poiseuille dans un tube parfaitement cylindrique). Les modèles DPM alternatifs sont a priori plus à même de représenter l'écoulement dans le macropore grâce à l'utilisation de la loi de Poiseuille pour la zone d'écoulement préférentiel.

Cependant, le problème des conditions aux limites se pose toujours car les bornes du macropore délimitent l'écoulement de Poiseuille dans ces modèles, et l'écoulement de Darcy est appliqué au-delà des bornes du macropore. [Beavers and Joseph, 1967] ont montré expérimentalement qu'il existe une zone dans la microporosité influencée par l'écoulement du macropore. L'écoulement dans cette zone dépasse la vitesse de Darcy présente dans le reste de la microporosité. Ils montrent en effet qu'une contrainte visqueuse pénètre dans la matrice poreuse avec une forme similaire à la Figure 1.10. L'écoulement dans le macropore se transmet dans la matrice poreuse par transmission de cisaillement à travers cette zone. [Beavers and Joseph, 1967] ont mis en évidence la vitesse d'écoulement (ou vitesse de glissement) sur la frontière du macropore qui dépend de la taille du macropore  $h$  et de la perméabilité  $k$  du milieu poreux. Pour un macropore suffisamment grand ( $> \sqrt{2k}$ ), la vitesse d'écoulement à la frontière du macropore est sensiblement supérieure à la vitesse de Darcy. La vitesse de glissement peut être mise en relation avec la paramètre  $\mu_e/\mu$  de l'équation de Brinkman [Martys et al., 1994]. Ces derniers auteurs propose une solution

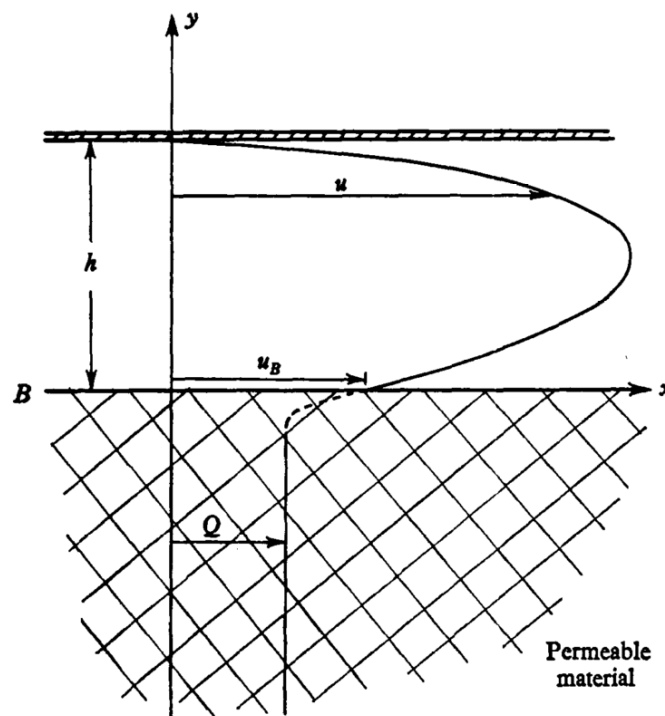


FIGURE 1.10: Profil de vitesse d'un écoulement le long d'un canal formé d'un mur impénétrable en  $y = h$ , et d'un mur perméable en  $y = 0$  [Beavers and Joseph, 1967].

générale de l'équation de Brinkman pour un écoulement provoqué par un gradient de pression dans un milieu poreux proche d'un macropore et nous donnent une longueur caractéristique  $L_M$  de la zone dans le milieu poreux influencé par l'écoulement libre :

$$L_M = \sqrt{\frac{k\mu_e}{\mu}}. \quad (1.40)$$

#### 1.4 Simulation numérique de l'écoulement à l'échelle des pores : méthode de Boltzmann sur réseau

Comme évoqué dans les parties précédentes, de nombreux modèles effectifs permettent de modéliser l'écoulement et le transport en milieu poreux. Néanmoins, ces modèles sont parfois incapables de reproduire certaines observations expérimentales ou bien reposent sur des paramètres qu'il est difficile d'estimer même lorsqu'on connaît bien la géométrie du milieu poreux étudié.

Une façon de pallier aux défauts que nous venons d'évoquer consiste à simuler l'écoulement et le transport en milieu poreux à l'échelle de la taille des pores, en simulant aussi précisément que possible les différents mécanismes physiques existant à cette échelle. Une fois les résultats des simulations à l'échelle des pores obtenus, on peut en principe en déduire certaines propriétés effectives macroscopiques d'un système poreux. Par exemple, pour un soluté non réactif, la perméabilité ou encore le coefficient de dispersion (qui sont

des paramètres effectifs macroscopiques) sont uniquement fonction du champ de vitesse à l'échelle de la taille des pores et du coefficient de diffusion moléculaire du soluté [Ferreol and Rothman, 1995], [Salles et al., 1993].

Cette approche "microscopique" séduisante est néanmoins gourmande en temps de calcul quand on s'intéresse à des milieux poreux assez réalistes (comme un empilement de grains sphériques par exemple) puisqu'elle repose à minima sur la résolution des équations de l'hydrodynamique à l'échelle de la taille des pores. Lorsque le fluide saturant est newtonien (c'est le cas de l'eau), il faut donc être capable de simuler numériquement les équations de Navier-Stokes dans la géométrie complexe de l'espace poral. Les équations de Navier-Stokes pour un fluide newtonien incompressible dérivent d'un bilan de quantité de mouvement :

$$\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \vec{v} + \vec{g}, \quad (1.41)$$

avec  $\nu$  la viscosité cinématique,  $p$  la pression et  $\vec{g}$  la pesanteur. L'incompressibilité du fluide se traduit avec l'équation de continuité :

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0. \quad (1.42)$$

De nombreuses méthodes existent pour résoudre numériquement les équations de Navier-Stokes : différences finies, éléments finis, etc [Peyret and Taylor, 2012], [Ferziger and Peric, 2002]. Néanmoins, ces méthodes sont souvent difficiles à mettre en œuvre en milieu poreux, compte tenu de la complexité de la géométrie de l'espace poral.

La méthode que nous avons utilisée repose sur une connexion existant entre la dynamique d'un gaz dilué et les équations de Navier-Stokes [Chapman and Cowling, 1970].

### 1.4.1 De la théorie cinétique à la dynamique des fluides

Étant dans l'impossibilité technique de décrire la position et le comportement de l'ensemble des molécules du milieu étudié (on a typiquement un nombre de molécules de l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro ( $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), la théorie cinétique des gaz utilise une densité de probabilité ou fonction de distribution  $f$  d'un ensemble de molécules renommées particules. On peut ainsi étudier la fonction de distribution d'une particule dans l'espace des phases à 6 dimensions (3 dimensions spatiales, et 3 composantes d'un vecteur quantité de mouvement  $\vec{p}$  lié au vecteur vitesse par la relation  $\vec{p} = m\vec{v}$ ). La quantité  $dn = f d\vec{x} d\vec{p}$  est la densité de particules dont la position est comprise entre  $\vec{x}$  et  $\vec{x} + d\vec{x}$  et la quantité de mouvement entre  $\vec{p}$  et  $\vec{p} + d\vec{p}$ .

#### 1.4.1.1 Équation de Boltzmann

L'équation de Boltzmann décrit l'évolution d'un gaz peu dense hors d'équilibre à l'échelle microscopique [Cercignani, 1988], [Succi, 2001]. On peut écrire l'équation cinétique de la fonction de distribution à une particule :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\vec{p}}{m} \frac{\partial f}{\partial \vec{x}} + \vec{F} \frac{\partial f}{\partial \vec{p}} = C_{12}. \quad (1.43)$$

Le terme de gauche représente le mouvement de transport (*streaming*) des molécules le long de trajectoires associées au champ de force  $\vec{F}$ . Le terme de droite représente les effets de collisions intermoléculaires. Cette équation est aussi valable pour la description de l'évolution d'un liquide. La densité d'un liquide étant plus forte que celle d'un gaz, les particules s'entrechoquent constamment renforçant l'importance du terme de collision dans l'équation de Boltzmann.

La notion d'équilibre local est définie par la fonction de distribution à l'équilibre  $f^{\text{eq}}$  qui neutralise le terme de collision. Cela se traduit par le fait que toute collision directe est contrebalancée de manière dynamique par une collision inverse qui établit l'équilibre. La distribution de Maxwell-Boltzmann permet d'obtenir une expression de la fonction de distribution à l'équilibre [Cercignani, 1988]. L'équation de Boltzmann permet d'aborder la thermodynamique sur une échelle de temps comprise entre le temps moyen entre deux collisions successives de particules et un temps macroscopique lié aux échelles hydrodynamiques [Succi, 2001].

#### 1.4.1.2 Procédure de Chapman-Enskog

La méthode de Chapman-Enskog permet de définir la solution d'une équation de Boltzmann sous forme d'une série de fonctions de distribution (en utilisant une méthode de perturbation) en fonction d'un paramètre de perturbation qui est assimilé au nombre de Knudsen [Luo, 2000]. Ce nombre  $Kn$  est un paramètre adimensionnel permettant de déterminer le régime d'un écoulement (en terme de continuité du milieu et non de turbulence comme pour le nombre de Reynolds). À l'échelle microscopique ce nombre est lié au libre parcours moyen entre deux collisions consécutives  $l_{\text{mu}}$  et une longueur minimum à laquelle les déplacements macroscopiques peuvent être appréciés  $l_{\text{M}}$  :

$$Kn = \frac{l_{\text{mu}}}{l_{\text{M}}} \quad (1.44)$$

L'ordre 0 de la série produite avec la méthode de Chapman-Enskog donne la distribution de Maxwell-Boltzmann (la loi de probabilité qui, en physique statistique, décrit la répartition des vitesses des molécules d'un gaz dont la température est uniforme) et les équations d'Euler (caractérisant le mouvement d'un fluide parfait). À l'ordre 1, la méthode de Chapman-Enskog permet d'obtenir l'expression des flux de quantité de mouvement et des coefficients de transport (coefficient de diffusion, viscosité dynamique...). Les équations de Navier-Stokes apparaissent à cet ordre.

#### 1.4.2 Méthodes discrètes de dynamique des fluides

La méthode de Chapman-Enskog montre que les équations de Navier-Stokes sont une conséquence directe de l'équation de Boltzmann dans la limite où la taille caractéristique de l'écoulement est nettement plus grande que le libre parcours moyen entre deux collisions moléculaires. Ceci étant, d'un point de vue hydrodynamique, la fonction de distribution  $f(\vec{v}, \vec{p})$  de l'équation de Boltzmann contient beaucoup plus d'information que nécessaire. C'est la raison pour laquelle des modèles pour lesquels la distribution continue des vitesses est remplacée par quelques valeurs bien choisies, ont été proposés à partir du milieu des

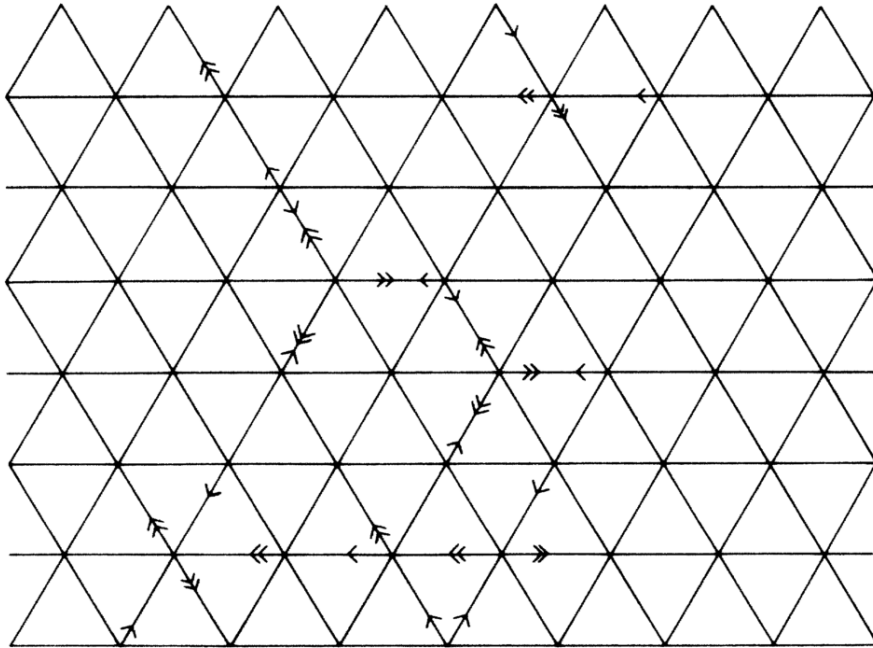


FIGURE 1.11: Maille triangulaire avec symétrie hexagonale suivant les règles de lattice gas cellular automata. Les particules aux temps  $t$  et  $t + 1$  sont représentées respectivement par des flèches simples et doubles [Frisch et al., 1986].

années 1980.

#### 1.4.2.1 Lattice gas cellular automata

En 1986 [Frisch et al., 1986] ont proposé un automate cellulaire capable d'obéir aux lois de conservation de la masse à une échelle microscopique et de reproduire des écoulements de fluides. Il s'agit d'une forme aboutie du lattice gas cellular automata (LGCA) proposé initialement avec un réseau en maille carrée par [Hardy et al., 1973] et [Hardy et al., 1976] (automate cellulaire HPP). L'avantage de l'automate de [Frisch et al., 1986] (nommé automate cellulaire FHP) est sa maille en hexagone dont la symétrie permet de simuler les équations de Navier-Stokes.

Un automate cellulaire est une grille dont chacun des sites (cellules, noeuds ou 'lattice') peuvent occuper un nombre d'états qui peuvent évoluer dans le temps. L'état d'un site à un temps  $t + 1$  est dépendant de l'état de celui-ci au temps  $t$  ainsi que de l'état de ses voisins. L'automate FHP utilise une maille hexagonale régulière et symétrique de telle sorte que chaque site dispose de 6 sites voisins reliés par les vecteurs  $\vec{c}_i$  (avec  $i = 1, \dots, 6$ ). Chacun de ces vecteurs est associé à une particule avec une vitesse unitaire dans la direction du vecteur (voir Figure 1.11). Il peut donc y avoir 6 particules avec des vitesses strictements différentes dans un même site. Les règles établissant les échanges de vitesses entre sites sont les suivantes :

- Chaque particule dispose de la même masse  $m = 1$
- Les particules se déplacent uniquement le long de l'axe vers le site voisin défini

par leur vecteur vitesse (ou déplacement avec vitesse unitaire)  $c_i$ . Les particules ne peuvent pas se déplacer sur des distances plus courte ou plus longue que la distance unitaire entre deux noeuds voisins.

- Deux particules dans le même noeud ne peuvent pas avoir le même déplacement (principe d'exclusion).

Suivant le principe de fonction de distribution de la théorie cinétique, sur la maille discrétisée on définit le nombre d'occupation  $n_i(\vec{x}, t)$  :

$$n_i(\vec{x}, t) = 0 \text{ absence de particule au site } \vec{x} \text{ au temps } t \quad (1.45)$$

$$n_i(\vec{x}, t) = 1 \text{ présence de particule au site } \vec{x} \text{ au temps } t. \quad (1.46)$$

la variable booléenne  $n_i(\vec{x}, t)$  décrit la présence ou l'absence d'une particule au temps  $t$  qui a un vecteur vitesse dans la direction  $i$  pour tout site de la maille. Deux processus élémentaires régissent l'évolution des nombres d'occupation  $n_i(\vec{x}, t)$  : le transport libre et la collision.

Le transport libre consiste en le déplacement simple d'une particule d'un site vers le site voisin dans la direction du vecteur vitesse associé  $\vec{c}_i$ . Ainsi une particule au noeud  $\vec{x}$  au temps  $t$  avec la vitesse  $\vec{c}_i$  se déplacera vers le site  $\vec{x} + \vec{c}_i$  au temps  $t+1$ .

$$n_i(\vec{x} + \vec{c}_i, t + 1) = n_i(\vec{x}, t). \quad (1.47)$$

Simultanément après ce déplacement les particules subissent la règle de collision. Elles interagissent entre elles par l'échange des vitesses en respectant la symétrie et la conservation. Le deuxième mécanisme élémentaire, la collision, obéit à deux règles :

- Chaque site conserve le même nombre de particule d'avant l'étape de collision.
- La quantité de mouvement totale de chaque site doit être conservée.

Son effet  $C_i$  sur les nombres d'occupation avant  $n_i$  et après la collision  $n_i^*$  sur un même site est :

$$n_i^* - n_i = C_i. \quad (1.48)$$

L'opérateur de collision  $C_i$  est défini de telle sorte qu'il obéit aux deux règles de collisions en respectant les deux principes de conservations de masse et de quantité de mouvement. Cela nous amène à l'expression de la méthode LGCA sur le déplacement des particules :

$$n_i(\vec{x} + \vec{c}_i, t + 1) = n_i(\vec{x}, t) + C_i \quad (1.49)$$

On peut ensuite récupérer la densité locale  $\rho$  et le vecteur vitesse de chacun des sites  $\vec{u}$  :

$$\rho = \sum_i n_i \quad (1.50)$$

$$\rho \vec{u} = \sum_i n_i \vec{c}_i. \quad (1.51)$$



Les principaux défauts de cette méthode comme approximation discrète des équations de Navier-Stokes sont un manque d'invariance Galiléenne (dépendance des équations avec le repère galiléen choisi) ou la présence de bruits statistiques intrinsèques au système. De plus la viscosité des modèles LGCA est dépendante du paramètre de collision. Il est, ainsi, difficile d'augmenter le nombre de Reynolds  $Re$  à cause de la borne inférieure de la viscosité. Enfin, il existe des quantités (non physiques) parasites du fait de la simplification de la dynamique spatio-temporelle des systèmes LGCA. Un moyen de résoudre ces défauts est de complexifier les modèles en ajoutant plus de vitesses discrètes [Luo, 2000]. Un autre moyen est l'utilisation de la méthode de Boltzmann sur réseau.

#### 1.4.2.2 Méthode de Boltzmann sur réseau

L'équation de lattice Boltzmann a initialement été proposée par [McNamara and Zanetti, 1988], afin de palier le problème de bruit statistique de LGCA. Il apparaîtra rapidement que cette nouvelle méthode permet de se débarrasser de tous les autres défauts de LGCA. Cette méthode peut être dérivée de la discrétisation de l'équation de Boltzmann [He et al., 1997]. la méthode de Boltzmann sur réseau fournit une approximation discrète de la solution des équations de Navier-Stokes, basée sur la théorie cinétique plutôt que l'approche continue classique [Pan et al., 2006].

Elle s'applique uniquement dans les systèmes à faible nombre de Mach. En effet, la fonction de distribution à l'équilibre est dérivée de l'équation de Boltzmann avec l'approximation du faible nombre de Mach [He and Luo, 1997b]. Le nombre de Mach est le rapport entre la vitesse typique  $V$  de l'écoulement et la vitesse du son  $c_s$  dans le fluide considéré :

$$Ma = \frac{V}{c_s}, \quad (1.52)$$

L'écoulement peut être considéré comme incompressible lorsque le nombre de Mach est sensiblement plus petit que 1.

Le principe de la méthode de Boltzmann sur réseau consiste à remplacer la variable booléenne discrète de la méthode LGCA  $n_i$  par une population de particules moyennée :

$$f_i = \langle n_i \rangle \quad (1.53)$$

La dynamique repose sur deux mécanismes : le transport libre qui consiste en un échange de vitesses discrètes de noeuds à noeuds selon la direction des vitesses discrètes et un mécanisme de collision qui consiste en une redistribution des populations de chaque noeud.

Cette technique de simulation non conventionnelle permet de simuler des écoulements multiphasiques en deux ou trois dimensions [Zhang, 2012] dans des milieux à géométrie complexe reconstitués par tomographie [Ferreol and Rothman, 1995]. Cette méthode présente trois grands avantages : elle est assez facile à programmer, elle permet de simuler des écoulements dans des milieux à géométrie complexe et elle peut être parallélisée [Pan et al., 2006].

Dans la littérature, la méthode de Boltzmann sur réseau la plus utilisée est basée sur l'opérateur de collision Bhatnagar-Gross-Krook (BGK) [Bhatnagar et al., 1954], [Qian et al., 1992]) qui utilise un seul temps de relaxation caractérisant le temps que met la fonction de distribution à atteindre l'équilibre  $f_i^{\text{eq}}$ .

## 1.5 Synthèse des données bibliographiques et motivations

Les écoulements dans les milieux poreux hétérogènes ont été souvent étudiés et notamment les hétérogénéités macroporales que l'on peut retrouver sous forme de fissures dans les sols et qui sont propices à des écoulements préférentiels, et ainsi à un transport accéléré de polluants dans les sols associé à une diminution des effets d'adsorption et de rétention avec le sol. Les modèles les plus couramment utilisés dans la littérature considèrent l'hydrodynamique des écoulements dans de tels sols comme séparée en deux sous-domaines hydrodynamiques avec des perméabilités différentes associées à un paramètre d'échange hydraulique et/ou massique entre les deux milieux. [Lamy et al., 2009] ont proposé un modèle à double perméabilité dans de tels milieux, en modifiant la zone de forte perméabilité (initialement associée uniquement au macropore) en l'étendant dans la matrice poreuse, et en choisissant le rapport de conductivité hydraulique entre le milieu poreux et le macropore le plus à même de faire correspondre les courbes de percée expérimentales. Il en ressort que les dimensions du macropore doivent être étendues par un facteur 10 dans la porosité environnante, avec un facteur 4 de rapport de conductivité hydraulique macropore/matrice poreuse, pour obtenir le meilleur ajustement. Néanmoins, on peut noter que considérer l'écoulement comme darcéen dans le macropore (à la fois pour l'écoulement et le transport) n'est pas physiquement justifié.

Les études expérimentales [Ghodrati et al., 1999] et menées sur les modèles d'écoulements couplés entre écoulement darcéen et écoulement libre [Beavers and Joseph, 1967] et [Martys et al., 1994] ont montré qu'il existe une zone dans la matrice poreuse à la perméabilité plus forte que dans le cœur de la matrice poreuse qui n'est soumis à aucune influence de l'écoulement dans le macropore. De plus les écoulements libres dans un macropore se rapprochent plus d'un écoulement de type Poiseuille que d'un écoulement darcéen. L'enjeu est donc de bien connaître le champ de vitesse dans le macropore et dans la matrice poreuse environnante, ainsi que la taille de la zone influencée dans la matrice poreuse.



# Chapitre 2

## Méthodologie expérimentale sur colonne

### Sommaire

---

<b>2.1 Milieu poreux et solutions utilisées</b> . . . . .	<b>40</b>
2.1.1 Milieux poreux . . . . .	40
2.1.2 Solutions utilisées . . . . .	42
2.1.3 Mesures des interactions entre phase solide et solutés . . . . .	42
<b>2.2 Expérimentations de traçage sur colonnes modèles</b> . . . . .	<b>44</b>
2.2.1 Dispositif d'injection . . . . .	44
2.2.2 Protocole d'injection . . . . .	45
2.2.3 Techniques de mesures . . . . .	46
<b>2.3 Caractérisation de l'écoulement et du transport</b> . . . . .	<b>47</b>
2.3.1 Méthode des moments . . . . .	47
2.3.2 Modélisation de l'écoulement et du transport sur HYDRUS-1D . . . . .	49
2.3.3 Nombres adimensionnels caractéristiques . . . . .	52
<b>2.4 Mesures RMN et imagerie IRM</b> . . . . .	<b>53</b>
2.4.1 Principes physiques de la RMN . . . . .	53
2.4.2 Principe des mesures RMN . . . . .	55
2.4.3 Apport de la RMN à l'étude . . . . .	58
2.4.4 Méthodologie expérimentale RMN . . . . .	58

---

Ce chapitre décrit les protocoles expérimentaux utilisés pour deux grands types de mesures. Premièrement, nous présentons le protocole d'injection et de mesure pour l'obtention de courbes de percée après injection d'un traceur dans des colonnes expérimentales en condition saturée. Les courbes sont utilisées pour obtenir des paramètres hydrodispersifs à l'aide des modèles CDE et MIM. Enfin, la technique d'imagerie IRM est décrite. Celle-ci a pour but l'obtention de la cartographie de la concentration d'un traceur paramagnétique au sein des colonnes.

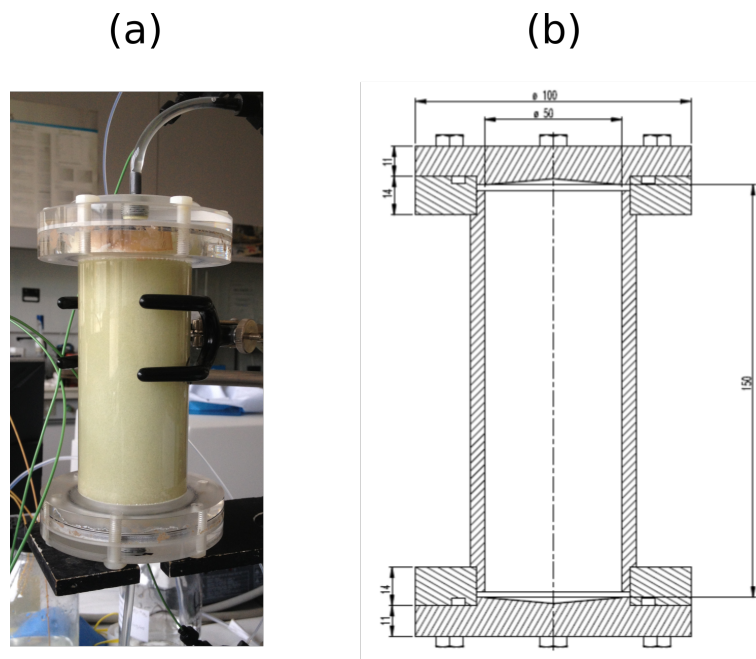


FIGURE 2.1: (a) Colonne expérimentale dans son tube en plexiglas. (b) Tube plexiglas (les dimensions sont exprimées en millimètres).

## 2.1 Milieux poreux et solutions utilisés pour les essais en laboratoire

### 2.1.1 Milieux poreux

Nous avons choisi d'utiliser des milieux poreux constitués d'assemblages consolidés de billes de verre submillimétriques. Ces milieux poreux synthétiques peuvent être facilement construits, et ce de manière reproductible, une fois le procédé de fabrication défini. De plus, de tels milieux peuvent être considérés comme des sols modèles et sont fréquemment rencontrés dans la littérature [De Smedt and Wierenga, 1984], [Koch and Flühler, 1993], [Matsubayashi et al., 1997].

Deux colonnes poreuses, de 14,50 cm de hauteur et de 5,0 cm de diamètre, ont été construites au laboratoire Navier, à Champs-sur-Marne, pour mener cette étude. La première colonne est constituée d'un milieu poreux homogène, tandis que la seconde comporte un macropore cylindrique de 3 mm de diamètre le long de son axe. Toutes deux sont enchâssées dans un tube en plexiglas (figure 2.1 (a)) et des joints placés aux extrémités des colonnes permettent d'assurer l'étanchéité de l'ensemble. Chaque colonne présente également deux raccords en PVC (entrée/sortie) de diamètre intérieur égal à 3 mm.

La construction des colonnes s'est déroulée de la manière suivante. L'intérieur des tubes en plexiglas a préalablement été enduit d'une petite quantité de graisse afin d'éviter l'apparition d'un écoulement préférentiel à l'interface entre le milieu poreux et le cylindre. Pour construire la colonne homogène (figure 2.2 (a)), 440 g de billes de verre, dont le diamètre est uniformément réparti entre 425 et 800  $\mu\text{m}$ , ont été mises en contact avec une quantité

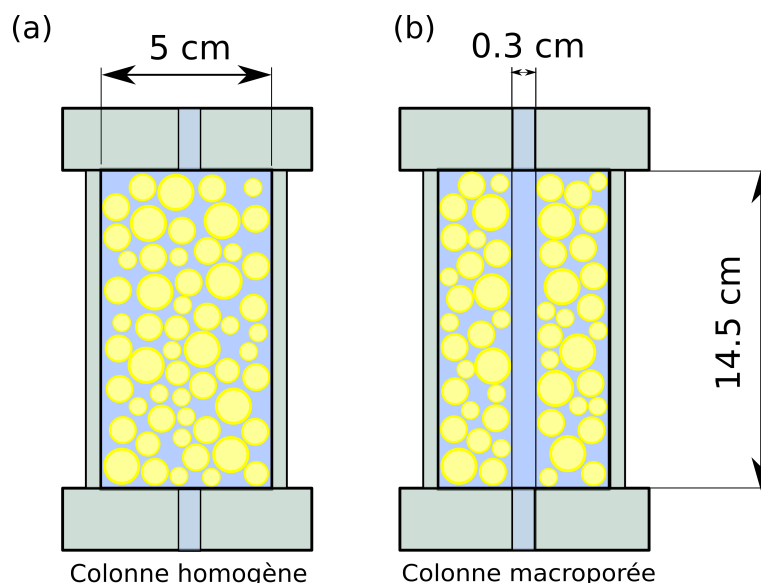


FIGURE 2.2: Schéma des deux colonnes expérimentales de sol modèle. (a) Colonne homogène. (b) Colonne macroporée.

de colle Araldite (6,89 g de résine époxyde et 2,33 g de durcisseur) théoriquement suffisante pour enduire toutes les surfaces des billes. En pratique, nous avons constaté que la colle est présente de manière inégale sur les grains. En effet, lors de manipulations du milieu poreux, on a pu constater la présence d'amas centimétriques de billes plus difficiles à désolidariser que le reste de la matrice poreuse. Le mélange billes-colle a ensuite été placé dans le tube en plexiglas et une légère pression a été appliquée afin de compacter l'ensemble. La consolidation du milieu par durcissement de la colle s'est faite à température ambiante. Lors de la conception de la colonne macroporée (figure 2.2 (b)), avant l'insertion de 480 g de billes de verre<sup>1</sup> enduites de colle (préparée avec 7,26 g de résine époxyde et 2,61 g de durcisseur) dans le tube en plexiglas, une tige en Téflon, cylindrique et rigide, de 0,3 cm de diamètre, a été placée dans l'axe du cylindre et retirée après consolidation partielle du milieu poreux. Quelques grains collés à cette tige ont pu être arrachés durant cette dernière étape. On considérera que le diamètre moyen du macropore est égal à 0,36 cm (diamètre de la tige plus diamètre moyen d'une bille de verre). Le volume du macropore créé par le seul effet d'exclusion stérique de la tige (cylindre de 0,3 cm de diamètre et de 14,5 cm de long) est égal à 1,0 mL. Le volume réel du macropore est quant à lui égal à 1,5 mL (le diamètre moyen du macropore vaut 0,36 cm et sa longueur est de 14,5 cm).

La mesure de la porosité de la colonne homogène s'est faite par pesée de la colonne, sèche puis saturée en eau ultrapure. Le volume poreux de cette colonne est égal à 105,7 mL et sa porosité est égale à 37,1%<sup>2</sup>. Le volume de la colonne macroporée est quant à lui égal à 103,5 mL.

1. Il peut paraître étonnant que la colonne macroporée comporte une masse de billes plus importante que la colonne homogène. Nous verrons par la suite que la colonne homogène présente un petit défaut de fabrication qui explique cette différence.

2. Cette valeur est cohérente avec la gamme de porosité d'un sol sableux ou limoneux [Bear, 1972]. Le diamètre moyen des grains, égal à 0,6 mm, correspond à celui d'un sable fin limoneux ou encore à un sable graveleux [Bear, 1972].

### 2.1.2 Solutions utilisées

Dans le cadre de cette étude, deux traceurs ont été utilisés pour étudier le transport non réactif dans les milieux poreux décrits précédemment : le bromure de potassium (KBr de marque Merck KgaA) et le gadopentétate de diméglumine (Gd-DTPA de marque Sigma-Aldrich). Le bromure de potassium est souvent utilisé dans la littérature comme traceur dans les sols [Allaire-Leung et al., 1999], [Ghodrati et al., 1999], [Ersahin et al., 2002], [Haws et al., 2004], [Haws et al., 2005], [Johnson et al., 2003], [Lamy et al., 2009], [Hanna et al., 2012]. En effet l'ion bromure est non réactif, non toxique et il présente l'avantage d'être facilement quantifiable par des mesures de conductivité électrique, par chromatographie ionique ou par spectrométrie de masse.

Le Gd-DTPA est quant à lui un complexe fréquemment employé en imagerie par résonance magnétique (IRM) dans le domaine médical. Il s'agit d'un complexe dans lequel l'ion  $Gd^{3+}$  est chélaté par le DTPA. À ce titre, il peut être considéré comme un polluant émergent en tant que sous-produit de certaines activités médicales : il contribue notamment à la pollution médicamenteuse des eaux et des sols [Petelet-Giraud et al., 2009]. La concentration en Gd-DTPA peut dans certains cas être mesurée par conductivité électrique. Des mesures plus précises peuvent être effectuées par spectrométrie de masse ou RMN. Nous reviendrons plus précisément sur les raisons qui ont présidé au choix de ce traceur dans la section 2.4.4.2.

Pour chacune des espèces chimiques utilisées, nous disposons de deux solutions de concentrations différentes : la solution de conditionnement (ou solution neutre) qui assure la saturation de la colonne et la stabilisation chimique du milieu en mettant la phase solide du milieu poreux en contact avec des espèces chimiques chargées. On veut de cette manière atténuer le relargage éventuel d'espèces ioniques pouvant être présentes sur la phase solide lors de l'injection de la solution traçante. La concentration de la solution de conditionnement de KBr est de  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  et celle du Gd-DTPA de  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution traçante est dix fois plus concentrée que la solution de conditionnement (soient  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour le KBr (ordre de grandeur utilisé par [Lamy et al., 2013]) et  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour le Gd-DTPA (ordre de grandeur utilisé par [Habert-Pohlmeier et al., 2010])). Toutes les solutions préparées sont ultrasonées avant injection dans les colonnes modèles.

### 2.1.3 Mesures des interactions entre phase solide et solutés

Des interactions physico-chimiques peuvent causer de l'adsorption du soluté sur la matrice poreuse. Ce phénomène, combiné à de la désorption, peut être la cause d'un retard de percée pour un soluté.

Nous avons établi deux courbes pour mesurer les effets de sorption entre les solutés étudiés (KBr et GD-DTPA) et la phase solide à l'aide de batchs d'adsorption. Une première mesure permet d'établir la variation de quantité de traceur adsorbée par la phase solide en fonction du temps (courbe de cinétique d'adsorption) et une deuxième mesure montre la relation entre la quantité de soluté adsorbée et la concentration initiale du traceur dans

la solution (isotherme d'adsorption).

Nous disposons d'un mélange cohésif billes-colle constituant le milieu poreux des colonnes modèles n'ayant jamais été mis en contact avec une solution aqueuse. Cet assemblage a été déconsolidé par un broyage manuel dans un mortier en porcelaine, afin de séparer chaque bille tout en conservant la résine époxyde les entourant. De la résine se détache des billes lors du broyage alors que dans les conditions des colonnes expérimentales, du fait de la conception de l'assemblage des grains, la solution dans le milieu poreux est essentiellement en contact avec la résine époxyde.

Les solutions traçantes (KBr et Gd-DTPA) sont conservées dans un tube en polypropylène (chimiquement inerte). Une partie de ces solutions est utilisée pour la mise en contact avec la phase solide et l'autre est conservée pour mesurer les concentrations initiales.

Le protocole expérimental comprend les étapes suivantes : le milieu poreux et la solution traçante sont mis en contact dans un tube, en polypropylène également. Le mélange est constamment brassé à l'aide d'un agitateur magnétique à 400 tours par minute, à température constante (de 25°C à 27°C). Après un certain temps de contact, l'agitation est coupée et la solution repose 1 heure afin de laisser la matière solide (colle détachée des billes) décanter. Nous avons choisi de ne pas filtrer les batchs car la colle décanter très bien. Ensuite 1 mL de surnageant est récupéré à l'aide d'une pipette pour les analyses. Les concentrations en Br<sup>-</sup> et en élément Gd sont mesurées respectivement par chromatographie ionique et par spectrométrie de masse (ICP-MS). Le calcul de la quantité de masse adsorbée  $S$  par le sol est effectué comme suit :

$$S = \frac{V}{m}(c_0 - c_{\text{éq}}) \quad (2.1)$$

avec  $V$  le volume de solution et  $m$  la masse de solide dans le batch,  $c_0$  et  $c_{\text{éq}}$ , respectivement, les concentrations massiques initiale et après contact avec la matière solide. Pour cette analyse, on impose un rapport phase liquide sur phase solide (L/S) de 2, soit 20,00 mL de solution traçante pour 10,00 g de sol pesé à l'aide d'une balance de précision (Mettler).

Pour les courbes de cinétique d'adsorption, la concentration identique pour tout les batchs a été établie à  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour le KBr et  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  pour le Gd-DTPA (soient les concentrations utilisées dans les solutions traçantes pour chaque traceur). L'agitation des batchs a été stoppée à des temps différents (de 30 min à 3 jours) :  $t = 30, 60, 120, 360, 1440$  et  $4320$  min. Un batch blanc a été effectué sur une durée de 4320 min de contact, afin de quantifier les possibles effets d'adsorption du tube ou de l'agitateur magnétique.

Pour les isothermes d'adsorption, tous les batchs ont été stoppés après 24 heures d'agitation. La fourchette des concentrations testées englobe les concentrations des solutions de conditionnement et traçante de chaque traceur, soient pour le KBr :  $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-5}, 5,0 \cdot 10^{-4}, 1,3 \cdot 10^{-3}, 2,5 \cdot 10^{-3}, 3,1 \cdot 10^{-3}$  et  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et pour le Gd-DTPA :  $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-5},$



$1, 0.10^{-4}$ ,  $2, 5.10^{-4}$ ,  $5, 0.10^{-4}$ ,  $6, 3.10^{-4}$  et  $1, 0.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Les incertitudes des mesures sont obtenues avec les erreurs relatives des appareils (balance de précision et chromatographe ionique). Nous ne disposons pas des incertitudes de mesures du spectromètre de masse pour les substances considérées.

## 2.2 Expérimentations de traçage sur colonnes modèles

### 2.2.1 Dispositif d'injection

Pour notre étude nous avons utilisé l'appareil *Äktaprime* (GE Healthcare Bio-Sciences). Il s'agit d'un appareil de chromatographie liquide permettant de gérer par commande informatique l'injection, les mesures et l'échantillonnage. Il permet la mesure en continu en sortie de colonne de différentes grandeurs : le pH, la conductivité électrique, la température et l'absorbance UV. Nous avons connecté une pompe péristaltique (Ismatec type ISM834A IDEX) dans le circuit d'injection. En effet, elle est moins sensible aux microbulles d'air qui peuvent apparaître dans la solution que la pompe à membrane du système *Äktaprime*.

Nous avons choisi la mesure de la conductivité électrique comme indication de l'évolution de la concentration en élément traceur ionique. Cette technique de mesure est couramment utilisée pour la détermination des courbes de percée [Huang et al., 1995], [Vanderborght et al., 2000], [Pohlmeier et al., 2009].

Un schéma du principe de fonctionnement du circuit de mesure est visible en Figure 2.3. La pompe injecte le débit choisi dans la colonne saturée en eau du bas vers le haut, afin d'optimiser la saturation du milieu. Le dispositif d'injection du traceur se situe entre la pompe et l'entrée de la colonne. On appelle volume mort, le volume des tuyaux entre le dispositif d'injection et l'entrée de la colonne, ainsi que le volume de tuyau entre la sortie de la colonne et la cellule de conductivité électrique (ou la sortie du collecteur de fractions). Ces volumes sont déterminés à partir du rayon et de la longueur des tuyaux. Le volume mort entre la valve d'injection et la colonne est de  $V_{\text{mort}}^{\text{avant}} = 0,88$  mL. Le volume mort après la colonne jusqu'à la cellule de mesure de conductivité électrique est de  $V_{\text{mort}}^{\text{après1}} = 1,64$  mL, et le volume mort de la sortie de la colonne jusqu'à la sortie de la collecte de fractions est  $V_{\text{mort}}^{\text{après2}} = 2,04$  mL. On notera  $V_{\text{p}}^{\text{tot}}$  le volume poreux total comprenant le volume poreux de la colonne  $V_0$  et les volumes morts  $V_{\text{mort}} = V_{\text{mort}}^{\text{avant}} + V_{\text{mort}}^{\text{après}}$ .

Le dispositif d'injection du traceur est une boucle d'injection située sur une valve d'injection entre la pompe et l'entrée de la colonne. Cette boucle d'injection d'un volume de 5,0 mL permet l'entrée dans le circuit hydraulique d'un créneau de solution traçante, sans interruption du débit, car celui-ci pousse le contenu de la boucle une fois la commande de la boucle d'injection activée. Ce dispositif garantit l'entrée d'un créneau sans gradient de concentration (autre que provoqué par les effets de la diffusion) dans le circuit d'injection. Avant utilisation, il est nécessaire de saturer cinq fois la boucle d'injection par son propre volume pour être sûr que celle-ci est entièrement remplie de solution traçante à chaque nouvelle expérience.

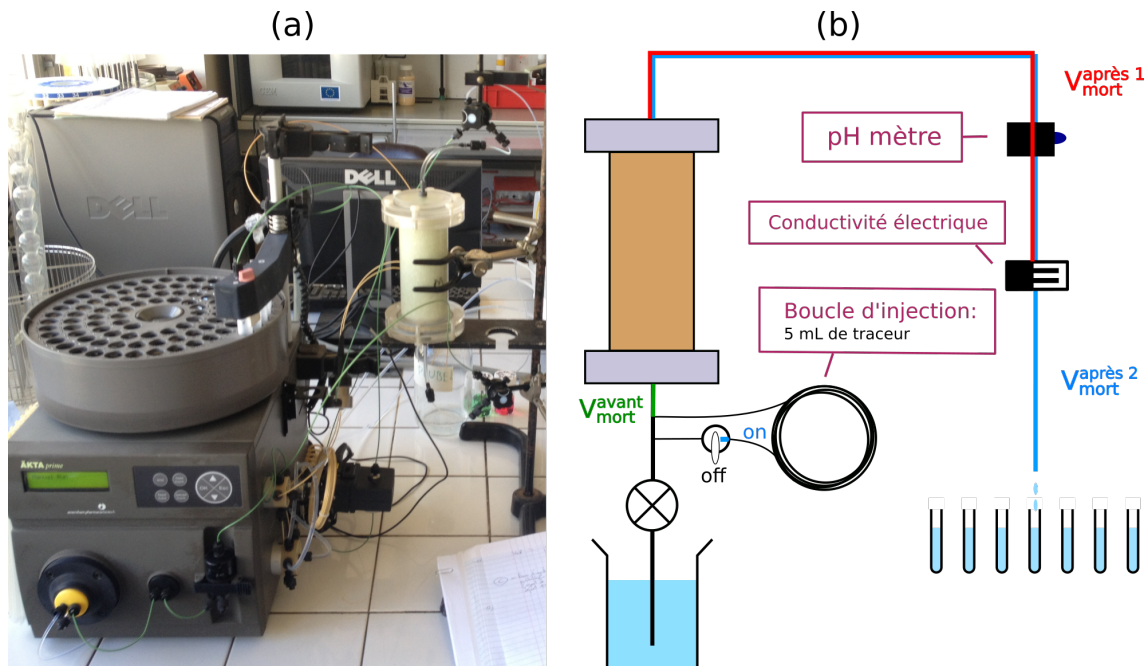


FIGURE 2.3: (a) Dispositif expérimental. (b) Schéma du circuit d'injection et de mesure dans la colonne en condition saturée.

Un autre dispositif d'injection de l'Äkta prime permet d'injecter un volume plus conséquent de solution traçante. L'entrée de la solution se fait dans ce cas par une valve située avant la pompe et permet l'injection de la solution traçante avec la possibilité d'un gradient choisi. Ce dispositif a été utilisé une seule fois, et ce pour une expérience validant la mesure de la conductivité électrique.

Un collecteur de fractions intégré à l'appareil Äkta prime permet la collecte d'échantillons pour les mesures analytiques de concentrations. De plus, la vérification et la mesure précise des débits d'injection se fait par la mesure des masses des fractions prélevées.

### 2.2.2 Protocole d'injection

Les colonnes ont été préalablement saturées en eau ultrapure puis avec la solution de conditionnement avec l'équivalent de  $10 V_0$  chacun, afin de s'assurer de la saturation du milieu poreux.

Avant chaque injection de solution traçante dans les colonnes, deux à trois  $V_0$  de solution de conditionnement sont injectés dans celle-ci afin d'établir une ligne de base de mesure en conductivité électrique. De la même manière, après l'injection de la solution traçante dans le circuit, deux à cinq  $V_0$  (dépendamment de la colonne) sont injectés dans celle-ci afin de s'assurer de la sortie complète de la solution traçante. On doit retrouver une ligne de base constante et identique à celle précédant l'injection du traceur.

À chaque série de mesures, des échantillons de solution sont prélevés sur le collecteur

de fractions afin d'effectuer des mesures analytiques ponctuelles de concentration pour confirmer les mesures de conductivité électrique et déterminer pour chaque série de mesures le débit véritablement injecté dans le système par la pesée de chacune des fractions.

### 2.2.3 Mesures de la conductivité électrique, mesures analytiques complémentaires et précision des mesures

Pour comparer les données de différentes séries de mesures, on normalise l'abscisse correspondant au volume d'eau injecté ( $V/V_0$ ) par  $V_0$ , le volume poreux de la colonne, et l'ordonnée correspondant à la conductivité mesurée ou à la concentration  $C/C_0$ . La quantité  $V/V_0$  est parfois appelée nombre de volumes de pore.

En effet, les valeurs de conductivité d'un milieu de concentration connue pouvant varier en fonction de la température, de la calibration des cellules de mesure ou de la dilution de la solution traçante, une mesure récurrente de la conductivité électrique de la solution traçante dans un court-circuit a été effectuée. Celle-ci consiste à mesurer la valeur maximum de conductivité de la solution traçante en injectant un créneau de 5,0 mL de solution traçante dans un court-circuit de volume  $V_{cc} = 2,8$  mL (mesure du plateau de conductivité électrique atteint à chaque nouvelle série de mesures). La conductivité électrique de ce plateau est notée  $\sigma_{\max}$ . Ainsi la normalisation de la conductivité se fait comme suit :

$$\sigma/\sigma_0 = \frac{\sigma(t) - \sigma_{\min}}{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}. \quad (2.2)$$

Pour confirmer les mesures de conductivité électrique comme indicateur de l'évolution de la concentration du traceur, des mesures analytiques complémentaires ont été effectuées sur quelques injections afin de comparer les jeux de données. Il s'agit (selon l'élément étudié) de mesures de chromatographie ionique (Br), de spectrométrie de masse (Br et Gd) et de spectrométrie RMN (Gd). Ces mesures analytiques sont faites sur les fractions prélevées en sortie de colonne. Pour ces mesures analytiques, on dispose d'un échantillon de solution traçante nous donnant ainsi la concentration  $C_{\max}$  et un échantillon de la solution de conditionnement nous donnant  $C_{\min}$ . On trouve ainsi  $C/C_0$  de cette manière :

$$C/C_0(t) = \frac{C(t) - C_{\min}}{C_{\max} - C_{\min}}. \quad (2.3)$$

On peut voir sur la Figure 2.4 un exemple illustrant les avantages de la normalisation : on se soustrait des différences possibles de concentrations des solutions de conditionnement et traçante entre chaque expérience et on trace la concentration normalisée en fonction du nombre de volumes de pore  $V/V_0$ , quantité intrinsèque au milieu poreux.

Les mesures de conductivité électrique sont effectuées chacune par trois réplicats afin de s'assurer de leur répétabilité et pour quantifier les écarts-types des mesures. Pour ce faire, une interpolation cubique est effectuée sur chaque jeu de données. Les moyennes sont calculées avec les valeurs des trois réplicats sur tous les points. Les variations des mesures dépendent de l'écart-type  $\sigma$  et si on suppose que les grandeurs considérées suivent une distribution normale, l'incertitude de la mesure avec un intervalle de confiance de 95% vaut :

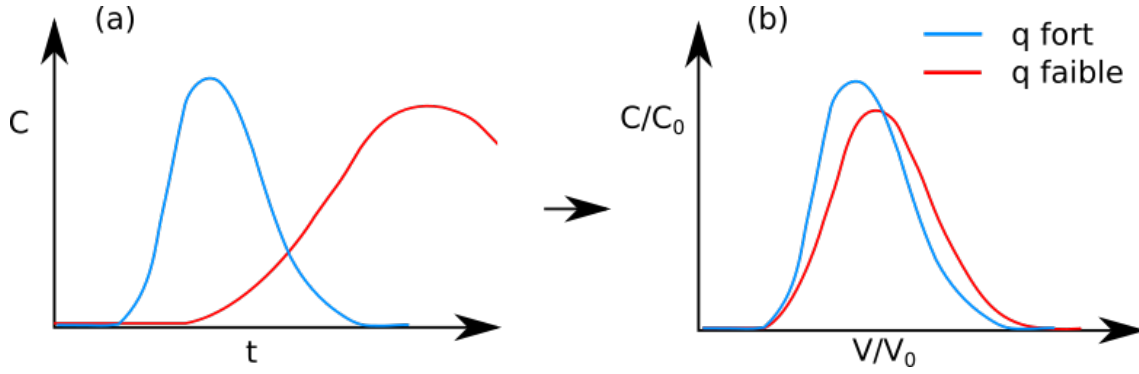


FIGURE 2.4: Illustration du processus de normalisation pour deux percées obtenues à deux débits différents, sur la colonne macroporée. (a) Courbes de percée brutes. (b) Courbes de percée normalisées.

$$\Delta(C/C_0)^{\text{cond}} = 2 \frac{\sigma}{\sqrt{N}}, \quad (2.4)$$

avec  $\sigma$  l'écart-type de la dispersion des mesures autour de la valeur moyenne.

Le coefficient de variation des mesures en bromure par chromatographie ionique est déterminé par les contrôles qualité interne de l'appareil et vaut  $CV^{\text{chrom}} = 5,62 \%$ . L'incertitude relative se détermine en prenant  $2CV$  de chaque mesure. Après normalisation des courbes de percée, la méthode des dérivées partielles nous donne l'incertitude absolue des mesures  $\Delta(C/C_0)$  [AFNOR, 1999] :

$$\Delta(C/C_0)^{\text{chrom}} = 4 \frac{CV^{\text{chrom}} C(t)}{C_{\text{max}} - C_{\text{min}}}. \quad (2.5)$$

En revanche, faute de connaître le coefficient de variation affectant les mesures de concentration des éléments Br et Gd par spectrométrie de masse, nous n'avons pas pu évaluer les incertitudes sur ces mesures.

## 2.3 Caractérisation de l'écoulement et du transport

Les courbes de percée mesurées permettent d'obtenir des informations sur les propriétés hydrodispersives des colonnes. Ainsi, l'analyse des données avec la méthode des moments et la modélisation avec différents modèles (CDE et MIM) permet de déduire les paramètres hydrodispersifs pour l'écoulement et le transport. Par ailleurs, à l'échelle de la taille des pores, l'écoulement et le transport peuvent être caractérisés par des nombres adimensionnels exprimant l'importance relative de différents mécanismes.

### 2.3.1 Méthode des moments

Cette méthode est basée sur le calcul et la comparaison des moments temporels associés aux courbes de percée. On définit le moment d'ordre  $n$   $\mu_n$  [Sardin et al., 1991], [Leij and Dane, 1992], [Das and Kluitenberg, 1996] :

$$\mu_n = \int_0^{+\infty} \frac{C(t)}{C_{\max}} t^n dt. \quad (2.6)$$

Le moment d'ordre 0 est l'intégrale de  $C(t)$  et permet donc d'obtenir l'aire sous la courbe qui correspond à la masse de traceur récupéré en sortie de colonne. La concentration étant normalisée,  $\mu_0$  est compris entre 0 et  $\delta t$ , ce dernier étant la durée du créneau d'injection du traceur dans le circuit. Les moments d'ordre 0 et 1 s'expriment ainsi :

$$\mu_0 = \int_0^{+\infty} \frac{C(t)}{C_{\max}} dt \quad (2.7)$$

$$\mu_1 = \int_0^{+\infty} t \frac{C(t)}{C_{\max}} dt \quad (2.8)$$

On obtient le bilan de masse  $BM$  correspondant au rapport entre la masse récupérée et celle injectée par la relation :

$$BM = \frac{\mu_0}{\delta t} \quad (2.9)$$

Le facteur de retard  $R$  est défini comme le rapport entre le temps de séjour moyen du soluté  $t_s$  dans le système et le temps de séjour théorique moyen  $\tau_{s,\text{eau}}$  d'une molécule d'un traceur non réactif (une molécule d'eau par exemple) :

$$R = \frac{t_s}{\tau_{s,\text{eau}}} = \frac{\frac{\mu_1}{\mu_0} - \frac{\delta t}{2}}{\frac{L_{\text{éq}} \theta_{\text{tot}}}{q}} \quad (2.10)$$

$\theta_{\text{tot}}$  est la teneur en eau totale de la colonne,  $q$  la vitesse de Darcy et  $L_{\text{éq}}$  la longueur équivalente du milieu poreux, qui prend en compte la présence des volumes des tubes (ou volume mort ici)  $V_m$  avant et après la colonne de longueur  $L$ , entre l'entrée du traceur dans le circuit et la cellule de mesure nous donnant les courbes de percée. La longueur équivalente s'exprime ainsi :

$$L_{\text{éq}} = L \frac{(V_0 + V_m)}{V_0}. \quad (2.11)$$

Le facteur de retard peut être identifié à la proportion d'eau visitée par le traceur. En effet, un facteur  $R$  de 1 est valable pour un traceur parfait de l'eau, celui-ci aura visité toute l'eau et se sera comporté comme n'importe quelle molécule d'eau dans le milieu. Un facteur de retard supérieur à 1 peut impliquer que le traceur voit son mouvement ralentir par rapport à l'eau dans le milieu, par des phénomènes d'adsorption/désorption. De plus, la présence de volumes d'eau non impliqués dans l'écoulement où le traceur sera entré par diffusion simple (gradient de concentration) peut aussi expliquer le ralentissement du transport. A contrario, un facteur de retard inférieur à 1 implique que le traceur a un déplacement plus rapide que l'eau et qu'il ne visite pas tout le volume d'eau du milieu (du fait d'un phénomène d'exclusion ionique par exemple). Un facteur de retard inférieur à 1 peut aussi être dû à la présence de volumes d'eau non impliqués dans l'écoulement et totalement isolés de l'eau active pour le transport dans la matrice poreuse.

Les codes de calculs scriptés en Scilab pour déterminer  $BM$  et  $R$  procèdent à la transformation des courbes de percée par une interpolation cubique afin de les rendre intégrables.

### 2.3.2 Modélisation de l'écoulement et du transport sur HYDRUS-1D

Les données expérimentales obtenues peuvent être inversées et calées sur des modèles conceptuels couramment utilisés comme CDE ou MIM afin d'obtenir les paramètres hydrodispersifs de l'écoulement et du transport. Le choix a été fait d'utiliser le modèle CDE qui est un modèle d'écoulement et de transport homogène qui devrait correctement modéliser les courbes de percée de la colonne homogène. Nous avons également choisi d'utiliser le modèle MIM qui ajoute le concept d'eau immobile pour le transport. Nous faisons ici l'hypothèse que dans la colonne macroporée, l'écoulement est majoritairement présent dans le macropore, ainsi que dans une fraction de la matrice poreuse au voisinage du macropore. Ainsi, on peut considérer que l'écoulement présent dans le reste de la matrice poreuse est négligeable vis-à-vis de l'écoulement dans le macropore et son voisinage. Cette partie de la matrice poreuse est la part d'eau immobile.

Le logiciel de simulation HYDRUS-1D [Simunek et al., 2005], [Simunek et al., 2008] permet d'inverser les données de courbes de percée grâce à différents modèles hydrauliques et de transport de soluté à l'équilibre ou non, dans un milieu à une dimension. Pour notre étude, nous avons choisi de modéliser l'écoulement en utilisant les deux modèles de transport de soluté CDE et MIM. Pour les modèles CDE et MIM, on utilise le modèle de porosité de van Genuchten – Mualem [van Genuchten, 1980], [Mualem, 1976] en ajustant le paramètre teneur en eau du sol visitée par le soluté  $\theta_{\text{visité}}$ .

HYDRUS-1D utilise un schéma aux éléments finis de Galerkin pour la discrétisation spatiale et un schéma de Crank-Nicholson pour la discrétisation temporelle des équations régissant le problème simulé. Durant la procédure d'inversion, les paramètres inconnus sont optimisés par la minimisation d'une fonction objectif définie dans [Jacques et al., 2002].

À une dimension, on peut schématiser les processus d'écoulement et de transport envisagés avec les modèles CDE et MIM en Figure 2.5. Pour le modèle CDE, on dispose uniquement d'une teneur en eau visitée par le traceur avec une vitesse de déplacement uniforme dans le macropore et dans la matrice poreuse environnante. Dans le cas du modèle MIM, la fraction d'eau mobile comprend le macropore plus un petit volume de la matrice poreuse proche du macropore. La vitesse dans le macropore est identique à celle dans la zone mobile de la matrice poreuse. En revanche, il y a également une fraction d'eau immobile que l'on suppose présente au-delà de la zone mobile.

#### 2.3.2.1 Équation de convection-dispersion (CDE) pour un milieu homogène

Ce modèle s'applique pour les milieux homogènes avec une part d'eau impliquée dans le transport proche de la teneur eau. Pour la colonne macroporée, on suppose avec ce modèle un mélange latéral complet du soluté dans la solution de conditionnement dont la colonne

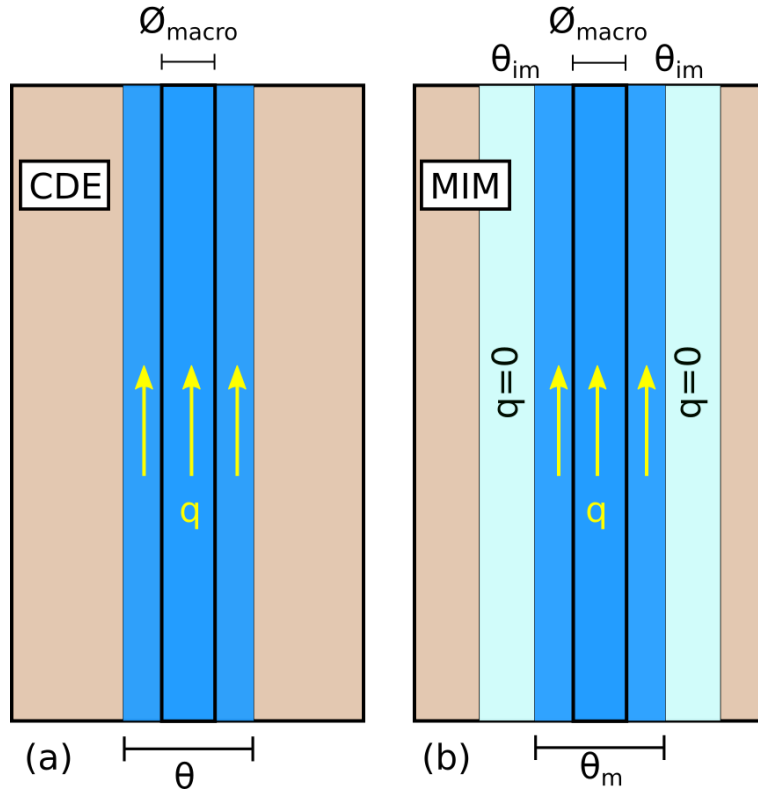


FIGURE 2.5: Zones d'écoulement envisagées pour les modèles (a) CDE et (b) MIM pour le cas d'un milieu macroporé.

est saturée. Le modèle CDE utilisé repose sur l'équation d'advection-dispersion (Equation 1.28) exprimée à une dimension en supposant constants la teneur en eau, la vitesse de Darcy et le coefficient de dispersion :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} = -q \frac{\partial C}{\partial z} + \theta D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

Pour cette étude, on ajuste deux paramètres hydrodispersifs : la teneur en eau impliquée dans le transport  $\theta^{CDE}$  et le coefficient de dispersivité  $\lambda^{CDE}$ . On associe à ces paramètres deux temps caractéristiques : l'un lié à la convection  $t_{conv}$  et l'autre lié à la dispersion  $t_d$ . On les détermine par analogie avec ce qui est proposé par [Sardin et al., 1991] :

$$t_{conv} = \frac{L\theta^{CDE}}{q} \quad (2.12)$$

$$t_d = \frac{\lambda\theta^{CDE}}{q} \quad (2.13)$$

On peut en déduire l'importance relative de la convection et de la dispersion dans le transport.

### 2.3.2.2 Modèle eau mobile/eau immobile (MIM) pour un milieu hétérogène

L'ajout d'une hétérogénéité de type macroporale ou fissurale provoque en condition saturée l'apparition d'un écoulement préférentiel menant à une situation de non-équilibre pour la concentration de soluté entre l'hétérogénéité et son environnement. Pour modéliser le transport dans les milieux hétérogènes dont les mécanismes physiques ne peuvent pas, de fait, être bien décrits uniquement par une seule équation d'advection-dispersion dans tout le volume poreux, la teneur en eau visitée  $\theta^{MIM}$  dans le modèle MIM est la somme des teneurs en eau mobile et immobile ( $\theta^{MIM} = \theta_m + \theta_{im}$ ).

Pour le modèle MIM, HYDRUS-1D utilise les équations 2.15 exprimées à une dimension en supposant constants les teneurs en eau des fractions mobile et immobile, la vitesse de Darcy et le coefficient de dispersion :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} - q \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (2.14)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (2.15)$$

Les paramètres hydrodispersifs à ajuster pour notre étude sont la teneur en eau visitée  $\theta^{MIM}$ , la teneur en eau immobile  $\theta_{im}$ , le coefficient de transfert de masse entre l'eau mobile et immobile  $\alpha$  et la dispersivité dans la fraction mobile  $\lambda^{MIM}$ . On rappelle que cette dernière est liée à la dispersion hydrodynamique et à la vitesse de pore  $v_p$  par la relation  $D = \lambda^{MIM} v_p$ .

On peut déduire des deux premiers paramètres le volume d'eau visité  $V^{MIM}$  et les volumes d'eau mobile et immobile impliqués dans le transport,  $V_m$  et  $V_{im}$  respectivement. De plus, on peut exprimer trois temps caractéristiques à partir de ces paramètres : le temps caractéristique de la contribution de la convection  $t_{conv}$ , le temps caractéristique du transfert de masse entre la phase mobile et immobile de l'eau  $t_\alpha$  et le temps caractéristique de la contribution de la dispersion  $t_d$ , par analogie avec les temps caractéristiques proposés par [Sardin et al., 1991] :

$$t_{conv} = \frac{L\theta_m}{q} \quad (2.16)$$

$$t_\alpha = \frac{\theta_{im}}{\alpha} \quad (2.17)$$

$$t_d = \frac{\lambda\theta_m}{q} \quad (2.18)$$



### 2.3.3 Paramètres adimensionnels caractérisant l'écoulement et le transport

À l'échelle de la taille des pores (et non plus à une échelle macroscopique effective comme celle utilisée pour les modèles CDE ou MIM), deux nombres adimensionnels sont utiles pour comprendre la physique des écoulements et du transport dans les colonnes modèles : le nombre de Reynolds et le nombre de Péclet.

Le nombre de Reynolds permet d'évaluer l'importance relative des forces d'inertie sur les forces visqueuses au sein de l'écoulement. On le définit de la manière suivante :

$$\text{Re} = \frac{VL}{\nu}, \quad (2.19)$$

avec  $V$  une vitesse caractéristique de l'écoulement,  $L$  une dimension caractéristique de l'écoulement et  $\nu$  la viscosité cinématique du fluide égale à  $\nu = \mu/\rho$ , avec  $\rho$  la masse volumique du fluide et  $\mu$  la viscosité dynamique du fluide. Il permet d'estimer le régime d'écoulement dans le milieu considéré. On distingue quatre régimes d'écoulement principaux : le régime de Stokes, le régime laminaire, le régime transitoire et le régime turbulent [Guyon et al., 2001].

L'écoulement de Stokes correspond à des valeurs du nombre de Reynolds inférieures à 1. Les forces d'inerties liées aux vitesses d'écoulement sont négligeables devant les forces visqueuses. Ensuite, le régime laminaire correspond à des valeurs du nombre de Reynolds de 1 à quelques milliers. Dans ce régime, les lignes de courant sont bien identifiées et l'effet de la viscosité diminue à mesure que l'on s'éloigne des parois solides. Après un certain nombre de Reynolds, on entre dans un régime transitoire faisant apparaître des instabilités dues à l'augmentation des perturbations. Enfin les perturbations causées par les forces inertielles deviennent tellement fortes que l'écoulement devient chaotique, c'est le régime turbulent [Bear, 1972]. Les valeurs de  $\text{Re}$  délimitant chaque régime dépendent fortement du milieu étudié et du type d'écoulement considéré.

L'autre nombre adimensionnel estime la part des effets advectifs sur les effets diffusifs pour le transport de masse en solution : il s'agit du nombre de Péclet. Il est défini ainsi :

$$\text{Pe} = \frac{LV}{D_0}, \quad (2.20)$$

avec  $L$  une longueur caractéristique,  $V$  une vitesse caractéristique et  $D_0$  le coefficient de diffusion moléculaire. Ce nombre est le rapport entre un temps caractéristique lié au transport par convection et un temps caractéristique lié au transport par diffusion moléculaire. Dans la limite  $\text{Pe} \rightarrow 0$ , le transport de masse est dominé par la diffusion moléculaire, tandis que dans la limite  $\text{Pe} \rightarrow +\infty$ , il est complètement dominé par la convection [Guyon et al., 2001].

Les valeurs des longueurs et vitesses caractéristiques pour le nombre de Reynolds et de Péclet sont des ordres de grandeur et doivent donc être choisies et justifiées. La vitesse caractéristique de l'écoulement est celle existant dans les pores, donc on peut choisir la

vitesse de pores  $v_p$  (au moins pour un milieu poreux homogène). Une longueur caractéristique possible est celle de la taille typique des pores. Dans les milieux granulaires, [Collins, 1976] utilise  $L = \sqrt{\frac{k}{\phi}}$ , avec  $k$  la perméabilité et  $\phi$  la porosité du milieu. Il est cependant courant d'utiliser comme longueur caractéristique la valeur moyenne du diamètres des grains [Bear, 1972].

## 2.4 Mesures RMN et imagerie IRM

Nous présentons dans cette section le principe de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et de l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [Kastler and Vetter, 2011], puis nous décrivons le dispositif et les séquences de mesures utilisées pour cette thèse.

### 2.4.1 Principes physiques de la RMN

#### 2.4.1.1 Spin des particules

La résonance magnétique nucléaire repose sur l'existence de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire. Ces noyaux ont un spin dont la valeur dépend du nombre de protons et de neutrons de l'isotope considéré. Ce spin est responsable de la création d'un dipôle magnétique (à l'image d'un aimant) et d'un quadripôle électrique. Le dipôle magnétique  $\vec{\mu}$ , pour un spin non nul, est proportionnel au vecteur spin  $\vec{S}$  :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{S}, \quad (2.21)$$

avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique qui est une constante physique dépendant de l'isotope considéré. Il peut être positif ou négatif. Dans un milieu non soumis à un champ magnétique, ces dipôles magnétiques sont tous orientés dans des directions aléatoires et évoluent avec l'agitation thermique. Il en résulte une aimantation nulle. Dans un champ magnétique intense  $\vec{B}$ , les dipôles magnétiques interagissent avec ce dernier et subissent l'action d'un champ magnétique en étant soumis à un couple  $\vec{T}$  :

$$\vec{T} = \vec{\mu} \wedge \vec{B}(r). \quad (2.22)$$

Chacun de ces dipôles a ainsi tendance à s'aligner avec le champ magnétique  $\vec{B}$ , c'est la polarisation. La théorie utilisée ici s'apparente à la mécanique classique car elle est valable pour les conditions étudiées et pour un ensemble de particules au nombre très élevé. Les spins sont ainsi considérés comme des moments cinétiques de particules solides. Cependant, pour l'étude d'une seule particule, la mécanique quantique est la seule valable.

#### 2.4.1.2 Précession

Lorsqu'un spin est soumis à un champ magnétique homogène  $\vec{B}_0$ , celui-ci exerce sur le moment magnétique un couple qui impose un mouvement de rotation du spin autour d'un axe correspondant à la direction du champ magnétique : c'est le mouvement de précession du spin. Cette précession se produit à une fréquence dépendante de l'isotope, dite de Larmor :

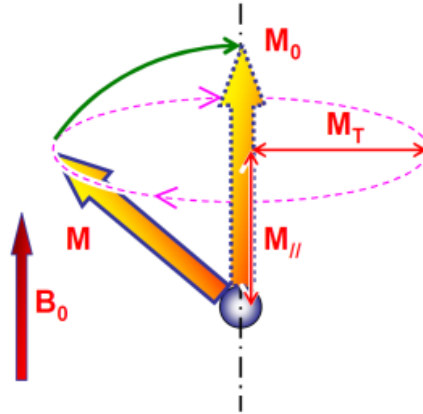


FIGURE 2.6: Moment magnétique  $\vec{M}$  précessant autour d'un champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Les composantes  $M_{//}$  et  $M_{\perp}$  correspondent respectivement aux relaxations spin-réseau et spin-spin (cours de S. Rodts).

$$\omega = \gamma B_0. \quad (2.23)$$

Le plus souvent, les fréquences de Larmor sont autour de la dizaine ou la centaine de MHz, soit l'intervalle des ondes de fréquence radio. En considérant que la précession des spins est transmise à l'aimantation macroscopique  $\vec{M}$ , on peut dire, selon l'hypothèse de la mécanique classique, que hors équilibre l'aimantation macroscopique précesse de la même manière qu'un spin autour de  $\vec{B}_0$  à la fréquence de Larmor.

### 2.4.1.3 Excitation

Pour exciter l'échantillon, on applique un champ magnétique transitoire  $\vec{B}_1$  orthogonal à  $\vec{B}_0$  oscillant à la fréquence de Larmor (c'est la résonance). À ce moment, il y a transfert d'énergie avec une mise en phase des spins et des moments magnétiques. En effet, les moments magnétiques quittent leur position d'équilibre et l'aimantation bascule d'un angle de 0 à 180° en fonction de la puissance de l'excitation.

### 2.4.1.4 Relaxation

Lorsque l'on arrête le champ magnétique oscillant, les moments magnétiques qui continuent à précesser tendent à revenir dans la direction du champ  $\vec{B}_0$ . C'est la relaxation et ce phénomène est provoqué par des échanges d'énergie entre les spins et leur environnement ou bien entre les spins eux-mêmes. On sépare ce phénomène en deux relaxations : la relaxation spin-réseau (relaxation longitudinale vers  $M_0$ ) et la relaxation spin-spin (relaxation transversale vers 0) (Figure 2.6).

À chacune de ces relaxations est associé un temps caractéristique ( $T_1$  et  $T_2$ ).  $T_1$  correspond au temps caractéristique de la relaxation spin-réseau (longitudinale) et apparaît dans l'équation d'évolution de l'aimantation longitudinale :

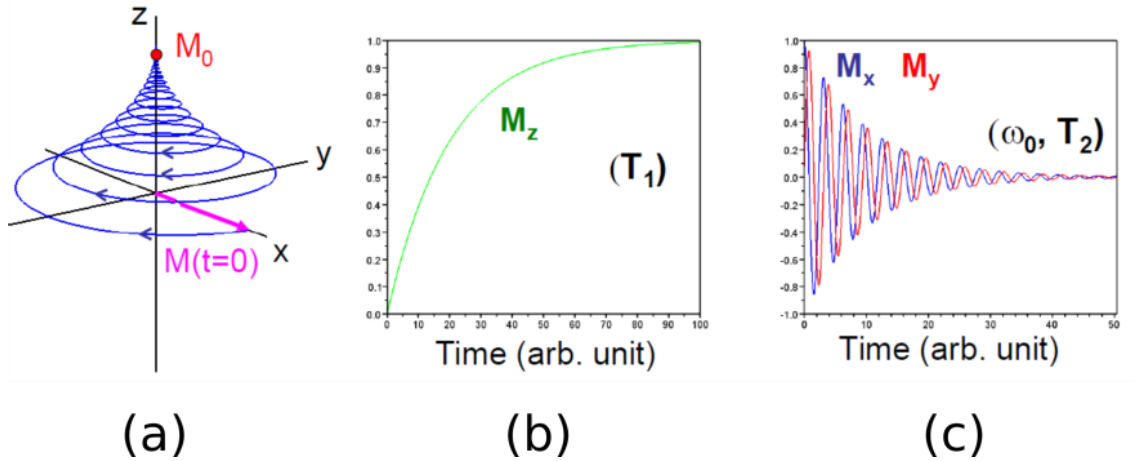


FIGURE 2.7: (a) Evolution temporelle d'une aimantation vers l'équilibre  $M_0$ . (b) Évolution de type exponentiel de la composante longitudinale de l'aimantation avec un temps de relaxation  $T_1$ . (c) Évolution des deux composantes transversales avec une oscillation de fréquence  $\omega_0$  et une enveloppe de diminution exponentielle avec un temps de relaxation  $T_2$ . (Cours de S. Rodts).

$$M_{//} = M_0 - c_{//}e^{-t/T_1}. \quad (2.24)$$

avec  $c_{//}$  qui dépend des conditions initiales. On considère que la relaxation longitudinale est complète après  $5 T_1$ .  $T_2$ , quant à lui, correspond au temps caractéristique de relaxation spin-spin (transversal) et apparaît dans l'équation d'évolution de l'aimantation transversale :

$$M_{\perp} = M_0 c_{\perp} e^{-t/T_2}. \quad (2.25)$$

$c_{\perp}$  dépend des conditions initiales. Comme pour la relaxation longitudinale, on considère également que la relaxation transversale est complète après  $5 T_2$ .

Une description phénoménologique de la relaxation et de la précession de l'aimantation macroscopique a été développée par Felix Bloch et permet d'obtenir l'évolution de l'aimantation suivant les trois axes du repère cartésien en fonction des temps  $T_1$  et  $T_2$  et de la fréquence de Larmor. Comme on vient de l'évoquer, on remarque que les composantes longitudinale (Figure 2.7 (b)) et transversale (Figure 2.7 (c)) se comportent de manière différente à l'échelle macroscopique, d'où des temps  $T_1$  et  $T_2$  différents.

## 2.4.2 Principe des mesures RMN

### 2.4.2.1 Excitation et détection du signal

La RMN consiste à appliquer une perturbation magnétique oscillante à la fréquence de Larmor des noyaux que l'on veut étudier. Ceux-ci se retrouvent écartés du champ  $\vec{B}_0$  et oscillent en précessant autour de celui-ci. La rotation des moments magnétiques crée un signal oscillant à la même fréquence que l'onde excitatrice. C'est ce signal que l'on mesure en RMN et en IRM. Pour recevoir une réponse liée à la relaxation de l'aimantation de

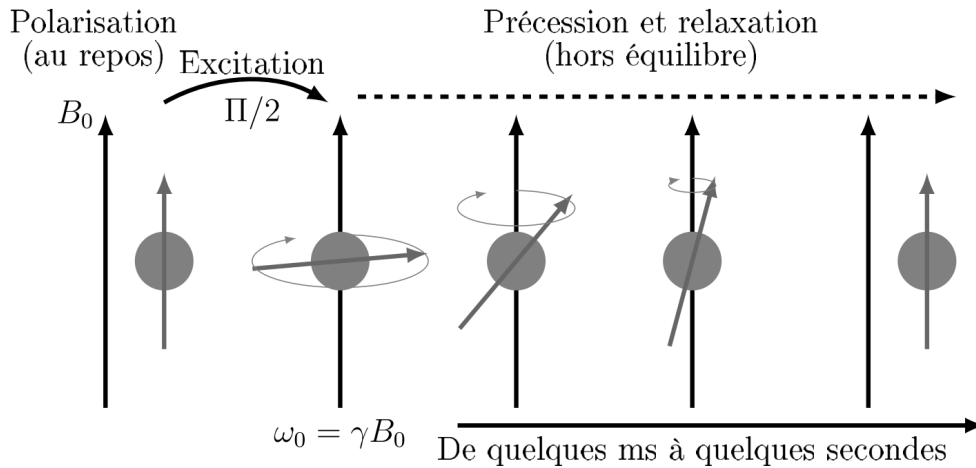


FIGURE 2.8: Aimantation d'une particule initialement polarisée dans un champ  $\vec{B}_0$ . L'impulsion se produit durant un temps  $\Pi/2$ , s'ensuit une rotation du spin qui précesse autour de l'axe du champ  $\vec{B}_0$  et revient à sa position initiale à la fin de la relaxation en un temps de quelques millisecondes à secondes [Chevalier, 2013].

l'échantillon, on envoie une impulsion magnétique  $\vec{B}_1$  qui perturbe l'aimantation à l'équilibre de l'échantillon. Cette impulsion est produite par l'antenne radio-fréquence (la bobine RF).  $\vec{B}_1$  est perpendiculaire au champ ambiant  $\vec{B}_0$  et oscille à une fréquence  $\omega_1$  autour de l'axe du champ  $\vec{B}_0$ . L'aimantation des spins de l'échantillon se place ainsi entre l'axe du champ  $\vec{B}_0$  et le plan transverse puis précesse dans la direction de la somme des deux champs  $\vec{B}_0 + \vec{B}_1$ . Cette impulsion a pour effet la bascule des spins d'un angle  $\alpha$ . En général on choisit un temps d'impulsion correspondant à un angle de bascule de  $\pi$  ou  $\frac{\pi}{2}$ . Dans le cas où l'aimantation  $\vec{B}_0$  est orientée suivant  $z$ , l'impulsion  $\vec{B}_1$  est dans le plan  $(Oxy)$ , ainsi pour une impulsion de  $\pi/2$ , l'aimantation devient perpendiculaire à  $\vec{B}_0$  et pour une impulsion de  $\pi$ , l'aimantation est opposée à  $\vec{B}_0$ . Un résumé schématique de l'évolution de l'aimantation après une impulsion est montré en Figure 2.8.

Les bobines de gradients permettent d'appliquer des gradients de champ magnétique  $\vec{G}$  suivant les trois directions spatiales, modifiant l'intensité et la direction du champ magnétique  $\vec{B}_0$  suivant les trois directions spatiales selon la séquence de gradients choisie :

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{G} \cdot \vec{r}. \quad (2.26)$$

Ainsi, la fréquence de Larmor varie linéairement avec la position  $\vec{r}$  et devient  $\omega(\vec{r}) = \omega_0 + \gamma \vec{G} \cdot \vec{r}$ . Grâce à ce gradient, on peut définir la position et l'épaisseur de la section de l'objet à étudier.

L'évolution de l'aimantation précessant et relaxant autour du champ magnétique  $\vec{B}_0$  peut se mesurer, car l'aimantation crée un champ magnétique à l'extérieur de l'échantillon analysé. Le champ induit par l'aimantation de l'échantillon est très faible par rapport au champ magnétique terrestre et surtout au champ magnétique permanent  $\vec{B}_0$  mais il précesse à la fréquence de Larmor. C'est cette variation du champ magnétique qui est mesurée par l'antenne RF. En effet, la variation du champ magnétique sur la bobine de l'antenne

crée un courant électrique induit à la même pulsation : c'est le signal RMN.

Le signal mesuré par l'antenne RF s'appelle le signal de précession libre ou FID (pour *Free Induction Decay*) : il s'agit d'un signal complexe ressemblant à une sinusoïde amortie. L'amortissement est dû au processus de relaxation et la décroissance de l'enveloppe de la FID peut en première approximation être décrite par les équations 2.24 et 2.25. Le temps de relaxation transversal  $T_2$  observé n'est en général pas intrinsèque et est affecté par diverses inhomogénéités (géométriques et magnétiques notamment).

### 2.4.2.2 Séquences d'imagerie

Les séquences d'imagerie consistent en l'application coordonnée d'impulsions et de gradients électromagnétiques pour obtenir des informations précises.

L'utilisation des gradients permet d'obtenir des profils ou des images selon les séquences. Les gradients permettent de localiser le signal reçu par la sélection d'une coupe de l'objet étudié et d'obtenir ainsi des informations spatialisées. En effet, par l'ajout d'un gradient dans la direction du champ magnétique permanent  $\vec{B}_0$ , notée  $Oz$ , la pulsation  $\omega$  varie selon cet axe :  $\omega(z) = \gamma(B_0 + G_z z)$ . L'épaisseur de la coupe est liée à la valeur du gradient.

*Séquences écho de spin et double écho de spin* : Le champ magnétique  $\vec{B}_0$  n'est pas parfaitement homogène dans la zone de mesure, ainsi lorsqu'une impulsion est appliquée pour exciter les spins, ils se défocalisent. L'application d'une impulsion  $\pi/2$  suivie d'une impulsion  $\pi$  après un temps  $\tau$  permet de refocaliser le signal au bout de  $2\tau = T_E$  : c'est l'écho de spin. C'est au temps  $T_E$  (temps d'écho) que les mesures sont effectuées car on supprime le décalage de phase dû aux problèmes d'inhomogénéité de  $\vec{B}_0$ . Après un temps de répétition  $T_R$ , on peut répéter la séquence d'impulsions précédemment décrite afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. En combinant ce type de séquences à des gradients de champ magnétique, on peut coder l'espace et obtenir des profils 1D ou des images IRM (imagerie par résonance magnétique) 2D ou 3D. En supposant que  $\vec{B}_0$  est orienté suivant  $(Oz)$ , la position suivant l'axe  $(Oz)$  est codée en fréquence et la position dans le plan transversal  $(Oxy)$  est codée en phase dans le signal mesuré. Un schéma de la séquence d'émission et d'acquisition d'une image en 2D est visible sur la Figure 2.9.

*Pondération* : En faisant varier le temps de répétition  $T_R$  entre deux débuts d'excitation pour chaque temps d'écho  $T_E$ , on peut modifier la pondération d'une image IRM. Les images obtenues peuvent ainsi être pondérées en densité de protons ( $T_R > 5T_1$  et  $T_E < T_2$ ), en  $T_1$  ( $T_R < 3T_1$  et  $T_E < T_2$ ) ou en  $T_2$  ( $T_R > 5T_1$  et  $T_E < 2T_2$ ).

### 2.4.2.3 Agent de contraste

En IRM, les agents de contraste sont des substances présentant des propriétés magnétiques particulières permettant d'augmenter le contraste des images obtenues. De nombreux agents de contraste comportent un élément métallique paramagnétique (cet élément acquiert une aimantation lorsqu'il est soumis à un champ magnétique extérieur et la perd une fois le champ coupé) du fait de la présence d'électrons célibataires. En solu-

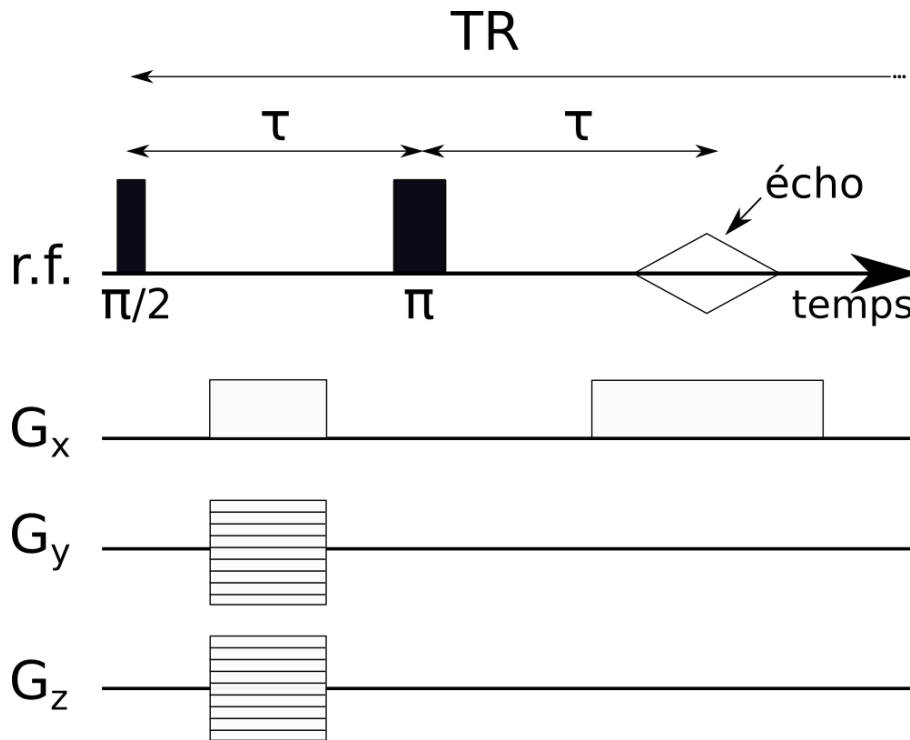


FIGURE 2.9: Séquence d'impulsions RF et de gradients pour l'acquisition d'une image 3D.  $T_E = 2\tau$ .

tion aqueuse, une substance paramagnétique diminue les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  des molécules d'eau environnantes et modifie donc le signal produit par ces molécules, permettant ainsi de détecter la substance. Ainsi, une image IRM convenablement contrastée en  $T_1$  fournit une cartographie au moins qualitative de la présence de l'agent de contraste au sein de l'échantillon étudié.

### 2.4.3 Apport de la RMN à l'étude

L'objectif des mesures IRM-RMN est de caractériser l'écoulement préférentiel dans la colonne macroporee par l'identification et la visualisation d'une zone de transport préférentiel de traceur autour du macropore. Pour cela, une technique d'imagerie non destructive est nécessaire. L'IRM permet de caractériser la présence d'un traceur paramagnétique à l'intérieur d'objets opaques, par la mesure des temps de relaxation  $T_1$  des spins des protons  $^1\text{H}$  présents dans l'eau. L'intensité de chaque pixel de l'image obtenue n'évolue pas linéairement avec la concentration en traceur, mais suit une relation strictement monotone.

## 2.4.4 Méthodologie expérimentale RMN

### 2.4.4.1 Appareils

**Imageur par résonance magnétique du proton (MAGNEX SCIENTIFIC)** L'imageur utilisé pour les expériences IRM-RMN se trouve au laboratoire Navier, à Noisy-le-Grand. Cet appareil (Figure 2.10 (a)) est un outil de mesure non médical à visée scientifique

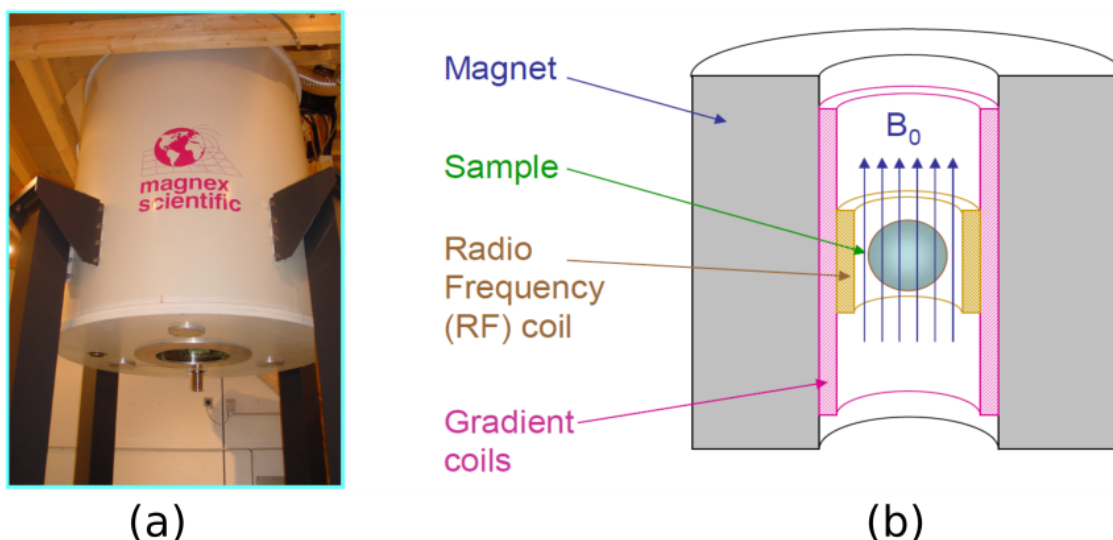


FIGURE 2.10: (a) Appareil IRM placé dans une cage Faraday au laboratoire Navier. (b) Schéma des éléments d'un appareil IRM : bobine produisant le champ magnétique  $\vec{B}_0$  auto-entretenu, antenne radiofréquence et bobines de gradients (cours de S. Rodts).

permettant de procéder à tout un éventail d'expériences sur différents systèmes (mesures rhéométriques, mesures de teneur en eau, suivi de l'injection d'un traceur dans une colonne ...). L'appareil est installé dans une cage de Faraday (approximativement  $3 \text{ m} \times 3 \text{ m}$  sur  $4 \text{ m}$  de haut) pour protéger le dispositif des ondes électromagnétiques extérieures et pour isoler le matériel électronique et/ou métallique nécessaire au bon fonctionnement de l'appareil installé à l'extérieur. En effet, le champ magnétique de l'électro-aimant (fonctionnant de manière continue) est approximativement de  $0,5 \text{ T}$  (le champ magnétique terrestre ambiant est de  $50 \text{ nT}$ ). L'appareil IRM est placé verticalement à environ  $1,5 \text{ m}$  du sol ; il repose sur quatre supports métalliques fixés au sol.

L'électro-aimant est une bobine supraconductrice générant un champ magnétique  $\vec{B}_0$  auto-entretenu. Il est composé d'un élément ferromagnétique (c'est-à-dire générant une aimantation lorsqu'il est soumis à un champ électrique et gardant une partie de cette aimantation lorsque ce champ électrique est stoppé) rendu supraconducteur par immersion dans une cuve d'hélium liquide (à  $-269^\circ\text{C}$ ), elle-même entourée d'une cuve d'azote liquide (à  $-196^\circ\text{C}$ ) afin de limiter son évaporation. Cette bobine fournit le champ magnétique  $\vec{B}_0$ , vertical et uniforme sur une zone d'une hauteur d'environ  $20 \text{ cm}$  (zone dans laquelle les colonnes expérimentales sont placées).

L'appareil dispose aussi d'une antenne radiofréquence (antenne RF), qui sert à la fois d'excitateur en envoyant un signal électromagnétique et de récepteur (Figure 2.10 (b)). La présence de bobines de gradients permet d'appliquer des gradients de champ magnétique dans une ou plusieurs directions de l'espace. L'antenne RF et les bobines sont utilisées dans l'application de séquences dont divers paramètres (temps d'impulsion RF, nombre d'applications de gradients...) permettent d'obtenir diverses informations comme une image ou des profils.



Les mesures globales ( $T_1$  et  $T_2$ ) et les séquences profils sont faites avec le logiciel XWIN-NMR, à l'aide de séquences programmées par l'équipe en charge de l'IRM. Le traitement des données est effectué à l'aide de programmes Fortran ou Scilab écrits par la même équipe. Les images sont faites via le logiciel Paravision, avec des séquences Bruker, ou avec des séquences modifiées par l'équipe. Le paramétrage est optimisé pour chaque type d'échantillon.

**Minispec mq20 (Bruker)** Les minispecs sont une gamme d'appareils RMN de « paillasse » à bas champ magnétique de type aimant permanent, permettant des mesures RMN. On peut par exemple mesurer le temps de relaxation  $T_1$  d'échantillons de petite taille. Cette technique de spectroscopie RMN permet par exemple de mesurer la concentration en certains éléments paramagnétiques.

### 2.4.4.2 Traceurs potentiels utilisables en RMN

L'utilisation de deux grands types de substances traçantes peut être envisagée en IRM-RMN du proton : celles qui affectent les propriétés magnétiques des protons du système (agents de contraste) et celles qui sont invisibles en RMN  $^1\text{H}$  (comme l'eau lourde).

Le gadolinium, lanthanide de numéro atomique 64, est un métal présentant des propriétés paramagnétiques particulièrement intéressantes : l'ion  $\text{Gd}^{3+}$  comporte sept électrons célibataires et est de fait largement utilisé dans les produits de contraste utilisés dans le domaine médical. Néanmoins, le gadolinium libre est toxique pour l'homme. Pour neutraliser sa toxicité, on complexe  $\text{Gd}^{3+}$  par des ligands (comme le DTPA par exemple). Plusieurs produits de contraste à base de gadolinium existent sur le marché : l'un des plus utilisés est le gadopentétate de diméglumine (Gd-DTPA), commercialisé sous le nom de Magnevist depuis 1988 en France et aux Etats-Unis. Ce complexe a déjà été utilisé pour le suivi IRM d'expériences de traçage dans des colonnes [Irwin et al., 1999] [Habert-Pohlmeier et al., 2010] [Menahem et al., 2016].

On peut également utiliser une substance invisible en RMN du proton comme l'eau lourde  $\text{D}_2\text{O}$ . L'eau lourde est constituée des mêmes éléments que l'eau ordinaire, à ceci près que ses atomes d'hydrogène sont du deutérium (un noyau de deutérium compte un neutron et un proton). Le deutérium a un spin égal à 1 et son rapport gyromagnétique est différent de celui du proton ce qui rend cet isotope invisible en RMN  $^1\text{H}$ . Les propriétés physiques de l'eau lourde sont proches de celles de l'eau ordinaire ce qui suggère que cette molécule pourrait être un bon traceur de l'eau. De plus, les profils ou les images pondérées en densité de protons en présence d'eau lourde dans le système présentent l'avantage d'être quantitatifs puisque le signal mesuré est proportionnel à la teneur en eau ordinaire.

Dans le cadre du volet RMN de ce travail, nous avons cherché à trouver une substance détectable par résonance magnétique nucléaire et se comportant comme un bon traceur de l'eau. Deux agents de contraste ont été testés : l'oxyde de gadolinium  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dilué dans 2 à 3% d'acide nitrique (Merck KGaA) et le gadopentétate de diméglumine Gd-DTPA (Sigma-Aldrich). Nous avons également procédé à des injections d'eau lourde (pure

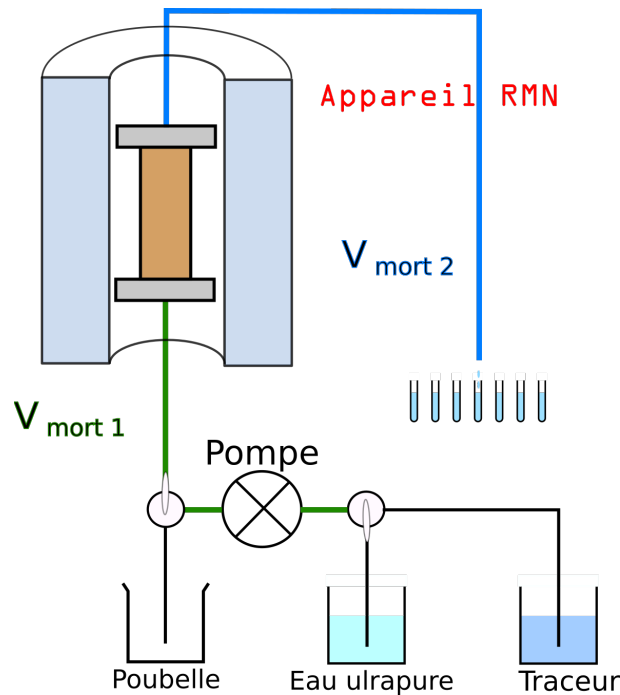


FIGURE 2.11: Protocole expérimental d'injection de la solution de conditionnement (eau ultrapure) et de la solution traçante. La solution traçante est injectée en tournant manuellement un robinet.

à 99,9%, Sigma-Aldrich). Les résultats de ces tests sont présentés dans la section 4.2.

#### 2.4.4.3 Préparation du dispositif expérimental

Avant toute expérience de traçage, la colonne que l'on souhaite imager est placée sur un porte-échantillon en plexiglas. Ce porte-échantillon est ensuite inséré dans l'imageur au niveau de la zone où le champ magnétique permanent est bien homogène.

Les injections de soluté se font à l'aide d'une pompe Ismatec, en condition saturée, selon le protocole décrit sur la Figure 2.11. La solution de conditionnement est de l'eau ultrapure. L'injection du traceur dans le circuit se fait à l'aide d'un robinet à trois voies suivant ce protocole : avant toute mesure, le tuyau d'injection de traceur est saturé en solution traçante de la bouteille jusqu'à la poubelle se situant entre la pompe et la colonne. Cette solution ne rentre donc pas dans la colonne. Ensuite, le robinet est tourné sur la bouteille contenant la solution de conditionnement et laisse la solution de conditionnement s'écouler jusqu'à la poubelle, afin de retirer le traceur dans le circuit entre les deux robinets. Après cela, l'injection de la solution traçante et l'acquisition des données peuvent commencer. En fin de colonne, des fractions peuvent aussi être collectées pour des mesures ultérieures de concentration.

Pour injecter un volume donné de solution traçante, il faut mesurer précisément le débit de la pompe et en déduire la durée nécessaire pour atteindre ce volume et ainsi remettre le robinet sur la solution de conditionnement. Vu les contraintes de disposition de l'appareil

IRM et l'éloignement de sécurité minimum des dispositifs métalliques, nous avons un volume de tuyaux du circuit non négligeable. La prise en compte des volumes morts de notre circuit est essentielle. Les tuyaux dépassent largement le mètre avant et après la colonne. Ainsi, entre la pompe et l'entrée de la colonne, nous avons  $191,0 \pm 1,0$  cm de tuyaux de 4,0 mm de diamètre. Le volume mort avant la colonne est ainsi de  $24,0 \pm 0,1$  mL. Pour le tuyau en sortie de colonne jusqu'au collecteur de fractions, nous avons  $641,0 \pm 1,0$  cm, soit un volume mort après la colonne de  $80,5 \pm 0,1$  mL. Ces volumes morts sont comparables aux volumes poreux des colonnes modèles (un peu supérieurs à 100 mL).

# Chapitre 3

## Transport de bromure dans les colonnes modèles

### Sommaire

---

<b>3.1 Mesures préliminaires</b> . . . . .	<b>64</b>
3.1.1 Quantification des phénomènes d'adsorption . . . . .	64
3.1.2 Validation des mesures de conductivité électrique . . . . .	64
<b>3.2 Partition de l'écoulement dans la colonne macroporée</b> . . . . .	<b>67</b>
<b>3.3 Influence du débit sur la percée (KBr)</b> . . . . .	<b>69</b>
3.3.1 Courbes de percée de la colonne homogène (KBr) . . . . .	69
3.3.2 Courbes de percée de la colonne macroporée (KBr) . . . . .	73
<b>3.4 Paramètres hydrodispersifs</b> . . . . .	<b>77</b>
3.4.1 Modèles CDE et MIM . . . . .	77
<b>3.5 Modification des modalités de transport du KBr</b> . . . . .	<b>87</b>
3.5.1 Modification du coefficient de diffusion du KBr dans la colonne .	87
3.5.2 Traçage au bromure dans un tube simulant le macropore . . . . .	90
3.5.3 Interprétation des courbes de percée obtenues avec le tube . . . . .	93
<b>3.6 Conclusion</b> . . . . .	<b>97</b>
3.6.1 Déplacement du bromure par diffusion moléculaire . . . . .	97
3.6.2 À propos du champ de vitesse dans la colonne macroporée . . . . .	97

---

Nous présentons dans ce chapitre les expériences de traçage au bromure. Nous avons commencé par vérifier que l'ion bromure ne réagissait pas avec la phase solide des milieux poreux utilisés et que les mesures en continu de la conductivité électrique en sortie de colonne étaient bien corrélées à la concentration en traceur mesurée par chromatographie ionique ou spectrométrie de masse. Après avoir cherché à nous faire une première idée de la structure de l'écoulement dans la colonne macroporée, nous avons étudié l'influence du débit d'injection sur les courbes de percée obtenues pour la colonne homogène et pour la colonne macroporée. Ces courbes de percée nous ont permis de déterminer par inversion numérique les paramètres hydrodispersifs CDE et MIM du transport. Nous avons également procédé à des expériences de traçage au bromure lorsque le fluide saturant la colonne macroporée est constitué d'un mélange eau-glycérol. Enfin, nous avons effectué des expériences de traçage au sein d'un tube cylindrique ayant les mêmes dimensions que le macropore de la colonne macroporée. Le rôle de la diffusion moléculaire du traceur apparaît central pour expliquer l'allure des courbes de percée obtenues pour la colonne macroporée.

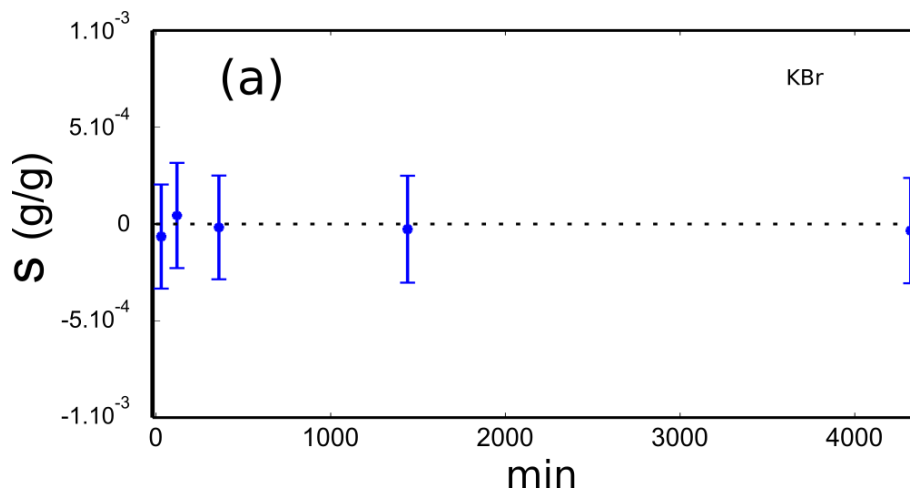


FIGURE 3.1: Cinétique d'adsorption du bromure sur la matrice solide utilisée dans les colonnes.

### 3.1 Mesures préliminaires

#### 3.1.1 Quantification des phénomènes d'adsorption

Des batchs d'adsorption ont été effectués afin de quantifier un possible phénomène d'adsorption des ions bromure sur la phase solide. En effet, de l'adsorption, combinée à de la désorption, peut retarder la percée du traceur et augmenter le facteur de retard. Les protocoles utilisés sont présentés en section 2.1.3.

Les courbes de cinétique d'adsorption du  $\text{Br}^-$  permettent d'établir la capacité d'adsorption du bromure sur la phase solide en fonction du temps d'exposition. Le temps maximum (72 heures) correspond au temps maximum de contact entre le bromure et la phase solide dans le cadre d'expérimentations sur colonnes. La courbe de cinétique d'adsorption en Figure 3.1 montre la masse de  $\text{Br}^-$  adsorbée par gramme de phase solide. La quantité de bromure adsorbée est très faible. De plus, un temps d'exposition plus long ne modifie pas les résultats.

Les isothermes d'adsorption représentent l'évolution de la quantité de  $\text{Br}^-$  adsorbée sur la phase solide en fonction de la concentration initiale de la solution. L'isotherme d'adsorption du bromure est visible en Figure 3.2. Celle-ci montre, comme pour la courbe de cinétique, que la quantité de soluté adsorbé est faible  $10^{-5}$ g/g. La concentration n'influe donc pas non plus sur la quantité de soluté adsorbée.

#### 3.1.2 Validation des mesures de conductivité électrique par comparaison avec des techniques de chimie analytique

Après saturation des colonnes macroporée et homogène à l'eau ultrapure, la conductivité électrique de l'éluat a été mesurée par la cellule de mesure de l'Äktaprime. La conductivité électrique de l'eau ultrapure à  $20^\circ\text{C}$  est de  $0,014 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Après injection de 500 mL (soit environ  $5 V_0$ ) d'eau ultrapure à un débit de  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  dans la colonne macroporée,

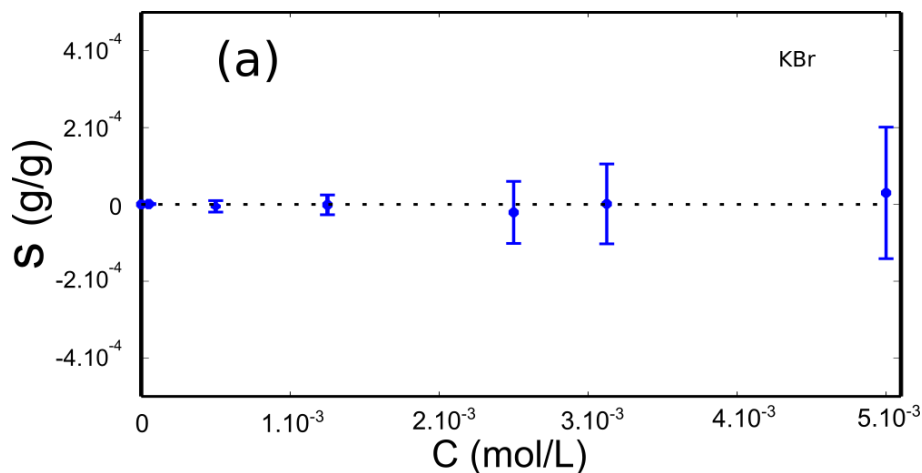


FIGURE 3.2: Isotherme d'adsorption du bromure sur une gamme de concentrations obtenues dans les colonnes expérimentales.

la conductivité électrique est de  $0,02 \text{ mS.cm}^{-1}$ . De même, après injection d'environ  $10 V_0$  d'eau ultrapure dans la colonne homogène, la conductivité électrique en sortie de colonne est de  $0,08 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Il existe ainsi une légère différence de conductivité électrique pouvant indiquer un relargage faible d'espèces ioniques. Il est possible que la présence de la graisse placée sur la face intérieure de la colonne en plexiglas afin d'éviter des écoulements préférentiels, ainsi que la colle présente autour des grains, relarguent des espèces chargées non identifiées.

Des mesures de conductivité électrique des solutions de conditionnement et traçante sur une cellule de conductivité CDM210 (Radiometer Analytical) nous donnent respectivement les valeurs suivantes :  $\sigma_{\text{cond}} = 0,08 \text{ mS.cm}^{-1}$  et  $\sigma_{\text{traç}} = 0,69 \text{ mS.cm}^{-1}$ . La valeur de la conductivité électrique de la solution de conditionnement est du même ordre de grandeur que celle de l'eau ultrapure percolant dans les deux colonnes. De plus, le pH des solutions de conditionnement et traçante est respectivement de 5,9 et 5,5, valeurs caractéristiques du pH d'une eau en équilibre avec le  $\text{CO}_2$  atmosphérique.

Compte tenu de relargage potentiel de substances chargées, et afin de s'assurer que la conductivité électrique est représentative de la concentration en ions bromure, des mesures analytiques ont été faites par chromatographie ionique ou par spectrométrie de masse, à différents débits, pour les deux colonnes, sur des séries d'échantillons prélevés après la mesure de conductivité électrique. Un calcul de la corrélation  $r$  est effectué pour chaque traçage :

$$r = \frac{\text{Cov}(\sigma/\sigma_0, C/C_0)}{\sqrt{\text{var}(\sigma/\sigma_0)}\sqrt{\text{var}(C/C_0)}}, \quad (3.1)$$

avec  $\sigma/\sigma_0$  et  $C/C_0$  qui désignent respectivement la conductivité électrique normalisée et la concentration normalisée mesurée par chromatographie ionique ou spectrométrie de masse.

Les protocoles de mesures sur les appareils (étalonnage, incertitudes de mesure) ainsi que

Tableau 3.1: Comparaison des jeux de données de conductivité électrique et de chromatographie ionique (Chrom) ou spectrométrie de masse (ICP-MS) sur les colonnes macroporée (M) et homogène (H) après injection de 5 mL de solution de KBr. Les coefficients de corrélation  $r$ , les coefficients directeurs  $a$  et les ordonnées à l'origine  $b$  sont déterminés par régression linéaire des nuages de points, et les bilans de masse sont déterminés par la méthode des moments à partir des mesures de conductivité électrique  $BM_\sigma$  et à partir des mesures analytiques  $BM_{an}$ .

Colonne	Q (mL.min <sup>-1</sup> )	Mesure <sub>an</sub>	r	a	b	BM <sub>σ</sub>	BM <sub>an</sub>
M	5,0	Chrom	0,99	0,96	-0,01	1,01	0,80
	0,20	Chrom	0,98	0,84	-0,002	0,75	0,52
	0,10	Chrom	0,94	0,69	-0,002	0,73	0,45
H	2,00	ICP-MS	0,99	0,89	0,001	0,92	0,86
	0,50	ICP-MS	0,99	1,00	0,0004	0,95	0,92
	0,10	ICP-MS	0,99	1,03	-0,005	1,2	0,93

la comparaison des données pour les deux colonnes sont présentés en Annexe B pour la chromatographie ionique et pour la spectrométrie de masse. Les résultats de corrélation entre les jeux de données (conductivité électrique vs mesures analytiques de concentration en bromure), les bilans de masse déduits par la méthode des moments pour les mesures de conductivité électrique  $BM_\sigma$  et les mesures de concentration de chaque échantillon  $BM_{an}$ , ainsi que les coefficients directeurs  $a$  et les ordonnées à l'origine  $b$  des régressions linéaires entre les mesures analytiques ( $C/C_0$ ) et la conductivité électrique ( $\sigma/\sigma_0$ ), pour lesquelles  $C/C_0 = a(\sigma/\sigma_0) + b$ , sont présentés dans le Tableau 3.1.

On constate que pour tous les débits, les coefficients de corrélation pour les colonnes macroporée et homogène sont supérieurs à 0,94. Si la mesure de conductivité électrique normalisée représente uniquement la concentration normalisée en ions bromure, le coefficient directeur  $a$  doit s'approcher de l'unité. Or, on constate sur le Tableau 3.1 que ce coefficient directeur est plutôt satisfaisant pour la colonne homogène. En revanche, pour la colonne macroporée, ce coefficient diminue avec le débit. Cela indique que dans ce cas, la conductivité électrique normalisée est sensiblement supérieure à la concentration normalisée à mesure que le débit diminue.

Dans le cas de la colonne macroporée, les bilans de masse déduits des mesures analytiques sont nettement inférieurs à 1 et inférieurs aux bilans de masse déduits de la conductivité électrique. Les concentrations mesurées par chromatographie ionique sont inférieures aux valeurs obtenues par mesure de la conductivité électrique. Pour la colonne homogène, les bilans de masse déduits de la conductivité électrique et des mesures analytiques sont cohérents ont une valeur proche de 1. Il est possible qu'une erreur de mesure de la concentration en  $Br^-$  par chromatographie ionique de la solution traçante initiale perturbe les résultats pour la colonne macroporée.

### 3.2 Partition de l'écoulement dans la colonne macroporée

En toute première approximation, on peut supposer que l'écoulement dans la colonne macroporée résulte de la juxtaposition de deux écoulements darcéens indépendants (le premier dans le macropore et le second dans la matrice poreuse). Cette approximation permet de calculer quelques ordres de grandeur pour l'écoulement au sein de la colonne macroporée. Lorsque l'écoulement est permanent (comme c'est le cas dans nos expériences), le gradient de charge hydraulique est le même pour la matrice poreuse et le macropore. En écrivant la loi de Darcy à la fois pour le macropore (considéré comme un cylindre de diamètre  $D_{\text{macro}} = 3$  mm) et la matrice poreuse (considérée comme un cylindre creux de diamètre intérieur  $D_{\text{macro}}$  et de diamètre extérieur  $D_{\text{col}} = 50$  mm), on obtient :

$$\frac{Q_{\text{macro}}}{Q_{\text{mat}}} = \frac{k_{\text{macro}} D_{\text{macro}}^2}{k_{\text{mat}} (D_{\text{col}}^2 - D_{\text{macro}}^2)} \simeq \frac{k_{\text{macro}} D_{\text{macro}}^2}{k_{\text{mat}} D_{\text{col}}^2}. \quad (3.2)$$

La dernière égalité vient de ce que  $D_{\text{macro}} \ll D_{\text{col}}$  pour la colonne macroporée.

On peut estimer analytiquement le rapport de perméabilité entre le macropore et la matrice poreuse. En effet, en supposant que l'écoulement est de type Poiseuille dans le macropore de diamètre  $D_{\text{macro}}$ , la perméabilité du macropore vaut [Guyon et al., 2001] :

$$k_{\text{macro}} = \frac{D_{\text{macro}}^2}{32}. \quad (3.3)$$

On a une perméabilité du macropore  $k_{\text{macro}} = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2$ . La perméabilité de la matrice poreuse peut être estimée en utilisant la formule d'Ergun appliquée pour un assemblage aléatoire de grains sphériques de diamètre moyen  $d = 0,6$  mm avec une porosité  $\phi = 37,1\%$  (cf. 1.14) :

$$k_{\text{mat}} = \frac{d^2 \phi^3}{150(1 - \phi^2)}. \quad (3.4)$$

On obtient une perméabilité de la matrice poreuse  $k_{\text{mat}} = 1,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$ . Le rapport des perméabilités est donc de  $k_{\text{macro}}/k_{\text{mat}} \simeq 2 \times 10^3$ . Par application de l'équation 3.2, on obtient un rapport de débit  $Q_{\text{macro}}/Q_{\text{mat}} \simeq 7$ . Le débit total  $Q_{\text{tot}}$  est la somme des débits dans le macropore et dans la matrice poreuse,  $Q_{\text{tot}} = Q_{\text{macro}} + Q_{\text{mat}}$ , ce qui implique qu'environ 90% du débit total passe par le macropore (et donc environ 10% par la matrice poreuse).

Dans la matrice poreuse, la vitesse de Darcy vaut :

$$q = \frac{Q_{\text{mat}}}{S - s} \simeq \frac{Q_{\text{mat}}}{S}, \quad (3.5)$$

$S = \pi D_{\text{col}}^2/4$  désignant la section de la colonne et  $s = \pi D_{\text{macro}}^2/4$  étant la section du macropore. On rappelle que  $D_{\text{macro}} \ll D_{\text{col}}$  pour la colonne macroporée, ce qui implique que  $S - s \simeq S$ . On en déduit la vitesse de pore dans la matrice poreuse :

$$v_{\text{mat}} = \frac{Q_{\text{mat}}}{S\phi}. \quad (3.6)$$



Soit une vitesse de pore  $v_{\text{mat}} \simeq 7.10^{-4}$  cm.min<sup>-1</sup> pour un débit total imposé  $Q_{\text{tot}} = 5.10^{-2}$  mL.min<sup>-1</sup> et une vitesse de pore  $v_{\text{mat}} \simeq 7.10^{-2}$  cm.min<sup>-1</sup> pour un débit total imposé  $Q_{\text{tot}} = 5$  mL.min<sup>-1</sup>. Pour comparaison, la vitesse moyenne de l'écoulement dans le macropore se détermine par :

$$v_{\text{macro}} = \frac{Q_{\text{macro}}}{s}. \quad (3.7)$$

$v_{\text{macro}}$  vaut environ  $6.10^{-1}$  cm.min<sup>-1</sup> pour un débit total imposé  $Q_{\text{tot}} = 5.10^{-2}$  mL.min<sup>-1</sup> et environ  $61$  cm.min<sup>-1</sup> pour un débit total imposé  $Q_{\text{tot}} = 5$  mL.min<sup>-1</sup> (ces deux débits imposés sont respectivement le plus petit et le plus grand testés dans les colonnes expérimentales). Dans le cadre de cette modélisation darcéenne, la vitesse moyenne de l'écoulement dans le macropore est environ 900 fois plus grande que la vitesse de pore dans la matrice poreuse.

Afin de confirmer expérimentalement la valeur du rapport entre le débit passant par le macropore et le débit total, nous avons injecté en continu la solution traçante de bromure de potassium dans la colonne macroporée (échelon de concentration). Pour cela, il convient d'injecter le traceur à un débit élevé pour limiter les déplacements du traceur causés par la diffusion entre le macropore et la matrice poreuse, afin que le transport ne soit sensible qu'au seul écoulement de l'eau. Si on suppose que l'écoulement dans la colonne macroporée résulte de la juxtaposition de deux écoulements darcéens indépendants, dans le macropore et dans la matrice poreuse, la concentration normalisée représentée sur la courbe de percée devrait très rapidement atteindre un premier plateau  $C/C_0 = Q_{\text{macro}}/Q_{\text{tot}}$  correspondant au soluté transporté dans le macropore (compartiment dans lequel la vitesse moyenne de l'eau est la plus élevée), puis atteindre  $C/C_0 = 1$  lorsque le traceur transporté dans la matrice poreuse sort aussi de la colonne. Dans le cadre de la modélisation double darcéenne évoquée, la valeur du premier plateau de la concentration normalisée fournit une estimation du rapport  $Q_{\text{macro}}/Q_{\text{tot}}$ .

L'essai décrit a été effectué en injectant plusieurs volumes poreux dans la colonne macroporée (environ  $17 V_0$ ) à un débit de  $3,27$  mL.min<sup>-1</sup> (débit maximum possible de la pompe Ismatec). La mesure de la concentration normalisée est déduite de la conductivité électrique normalisée de la solution. La courbe de percée est visible en Figure 3.3.

On ne distingue pas réellement de plateau pour la concentration normalisée. En effet, après une rapide augmentation, la concentration normalisée augmente lentement sans atteindre sa valeur maximale, égale à 1. La colonne macroporée n'était donc pas encore complètement saturée en solution traçante à la fin des mesures. Cependant, il était impossible d'injecter plus de 2 L de solution traçante sans interruption de la pompe d'injection. La stricte croissance de la concentration normalisée est peut-être causée par du transport diffusif de soluté entre le macropore et la matrice poreuse ou bien par le caractère approximatif du modèle hydraulique utilisé dans cette section. Cependant, la valeur de la concentration normalisée atteint très rapidement une valeur proche de 0,90 qui n'évolue ensuite que lentement. En première approximation, on peut considérer que cette valeur fournit une estimation expérimentale du rapport  $Q_{\text{macro}}/Q_{\text{tot}}$ . Cette estimation est cohé-

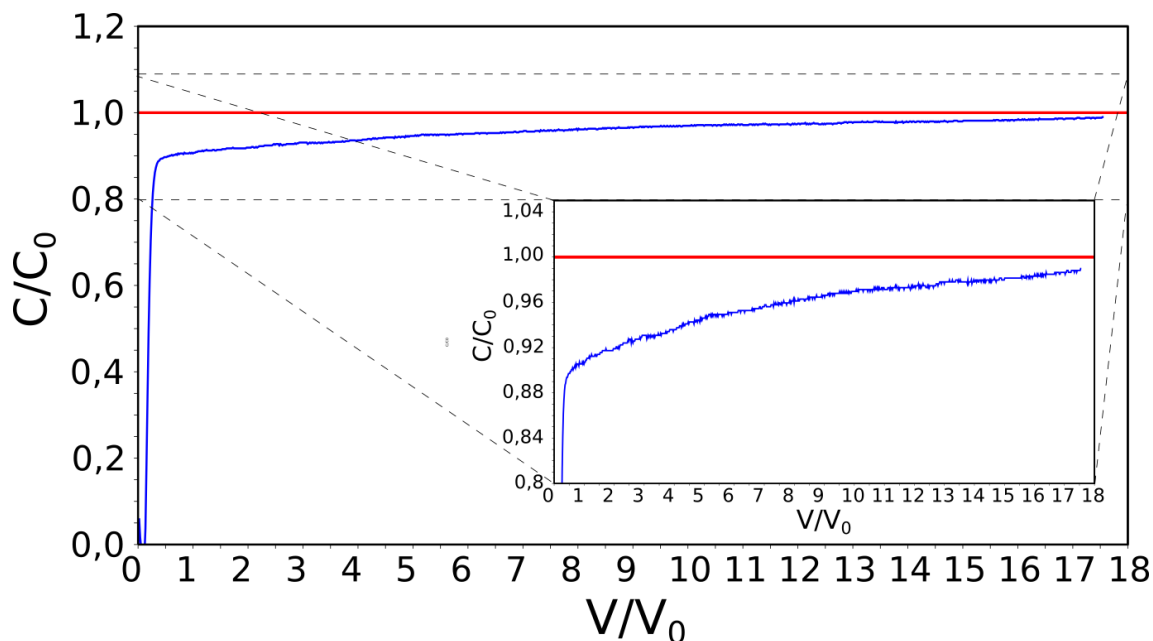


FIGURE 3.3: Courbe de percée (en bleu) pour la colonne macroporée obtenue par injection en continu d'une solution traçante de KBr à un débit de  $3,27 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

rente avec le rapport calculé analytiquement.

### 3.3 Influence du débit sur la percée (KBr)

L'objet de cette section est d'étudier l'influence du débit d'entrée sur la percée du traceur KBr dans les deux colonnes. Pour cela, les expériences ont été menées pour des débits sur deux ordres de grandeur :  $Q = 0,05; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; \text{ et } 5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La surface de la section des colonnes étant égale à  $19,6 \text{ cm}^2$ , on en déduit les vitesses de Darcy correspondantes :  $q = 2,5 \cdot 10^{-3}; 5,1 \cdot 10^{-3}; 1,0 \cdot 10^{-2}; 2,5 \cdot 10^{-2}; 5,1 \cdot 10^{-2}; 1,0 \cdot 10^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 3.3.1 Courbes de percée de la colonne homogène (KBr)

Pendant les expériences de traçage, nous avons constaté la présence d'un vide à proximité de l'extrémité de la colonne homogène dans lequel aucun grain n'est présent et qui est dans nos conditions d'expérience saturé d'eau. Ce "réservoir" est dû à un manque de grains après le tassage du milieu poreux (ce qui peut expliquer la différence de 40 g de billes de verre en moins dans la colonne homogène comparé à la colonne macroporée). Le volume approximatif de cette zone réservoir est de 10 mL. La présence du réservoir à une extrémité de la colonne homogène nous a incité à étudier son influence éventuelle sur le transport de solutés en effectuant des traçages pour les deux dispositions possibles de la colonne (réservoir en sortie et réservoir en entrée de colonne). Nous commençons par présenter les percées avec le réservoir placé en sortie de colonne (en haut), puis les percées avec le réservoir placé en entrée de colonne (en bas).

### 3.3. INFLUENCE DU DÉBIT SUR LA PERCÉE (KBR)

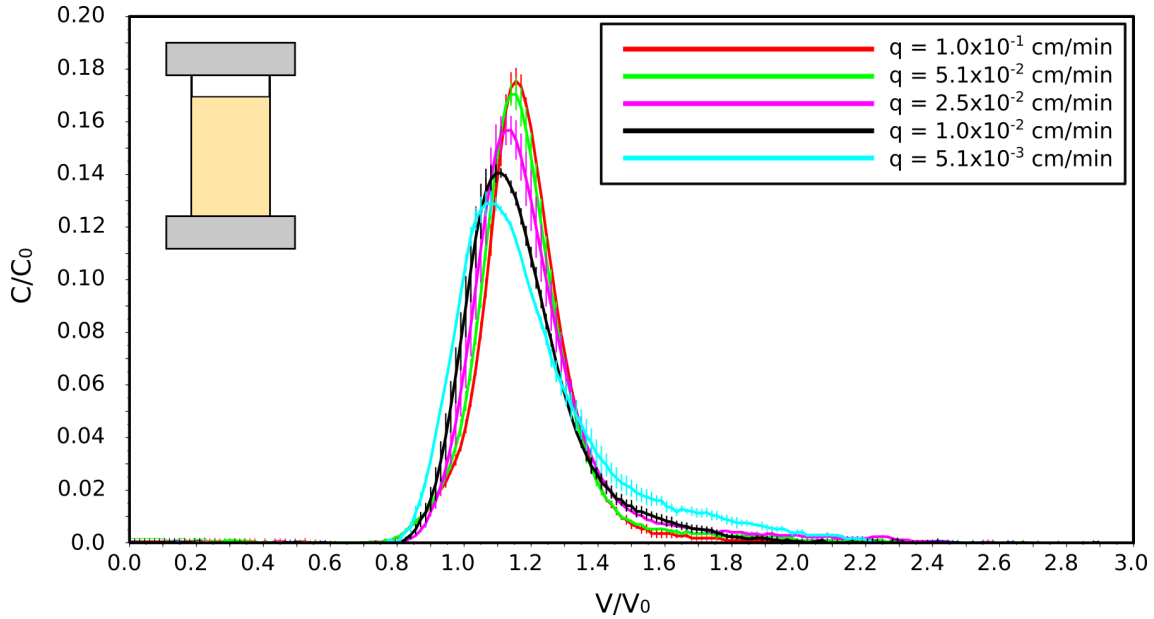


FIGURE 3.4: Influence du débit d'injection sur les courbes de percée mesurées par conductivité électrique pour la colonne homogène après injection de 5,0 mL de KBr. Le réservoir d'eau de la colonne est placé à proximité de la sortie.

#### 3.3.1.1 Colonne avec réservoir en sortie

On peut voir sur la Figure 3.4, le traçage effectué sur la colonne homogène, représentant l'évolution normalisée de la conductivité électrique en fonction du nombre de volumes de pore  $V/V_0$ , c'est-à-dire du volume injecté divisé par le volume poreux, à différents débits, après injection de KBr. Les courbes de percée au débit de  $2,5 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  ne sont pas présentées car des fuites sont apparues dans le système pour le débit correspondant.

Les percées présentent toutes une certaine symétrie entre la montée et la descente. Les débuts des percées pour tous les débits se situent autour de  $0,8 V_0$  et les maximums se situent autour de  $1,1 V_0 - 1,2 V_0$ . La position de la valeur du maximum indique que tout le volume poreux est impliqué dans le transport. Tout le traceur est évacué après l'injection d'environ  $2 V_0$ . L'influence du débit est légèrement visible avec plusieurs variations notables : à mesure que le débit faiblit, l'asymétrie de la courbe de percée est de plus en plus visible (avec une traînée plus longue), indiquant la présence d'un volume d'eau immobile. De plus, à faible débit, la montée de la percée se fait plus rapidement pour un volume d'eau injecté donné et le maximum de la percée est plus petit. Cela peut être expliqué comme précédemment par un volume mobile plus petit causant une répartition des vitesses sur un volume plus petit et qui "accélère" le transport du traceur pour un volume injecté donné.

Un premier traitement des données de percée effectué avec la méthode des moments nous donne les bilans de masse et les facteurs de retard (Tableau 3.2). Ces derniers nous indiquent la part de volume poreux impliquée dans le transport. On la détermine en multipliant le facteur de retard avec le volume poreux total  $V_p^{\text{tot}}$  et en soustrayant les volumes morts  $V_{\text{mort}}$ . Les valeurs obtenues sont la moyenne de trois réplicats. Les bilans de masse

Tableau 3.2: Bilans de masse (BM) et facteurs de retard ( $R$ ) déterminés à partir des courbes de percée du KBr dans la colonne homogène (réservoir situé en sortie) avec la méthode des moments.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0
$q$ (cm.min <sup>-1</sup> )	$5, 1.10^{-3}$	$1, 0.10^{-2}$	$2, 5.10^{-2}$	$5, 1.10^{-2}$	$1, 0.10^{-1}$
BM	1,06	0,99	1,00	1,00	0,99
$R$	1,18	1,16	1,18	1,14	1,14
$V_{\text{visité}}$ (mL)	121	118	121	117	117

de 1 montrent que tout le traceur est évacué de la colonne et les facteurs de retard supérieurs à 1 indiquent un retard possible du traceur possiblement dû à un volume poreux (ou un volume mort) plus grand que prévu. En effet, les volumes visités  $V_{\text{visité}}$  sont un peu plus élevés que le volume poreux de la colonne homogène.

### 3.3.1.2 Colonne avec réservoir en entrée

Après avoir retourné la colonne de telle sorte que le réservoir d'eau se trouve à l'entrée de la colonne (en bas), on peut voir sur la Figure 3.5 le même type de courbes de percée qu'obtenues précédemment dans la même colonne. Les courbes de percée au débit de  $2, 5.10^{-1}$  cm.min<sup>-1</sup> n'ont pas pu être obtenues dans cette expérience pour les mêmes raisons que précédemment. De plus, nous ne disposons dans ce cas que d'un réplicat par débit testé. Les percées pour tous les débits débutent à  $0,8 V_0$  avec un maximum vers  $1,1 - 1,2 V_0$  comme précédemment. L'influence du débit sur les courbes de percée est plus marquée que dans le cas précédent (réservoir en sortie) et est particulièrement visible sur la portion décroissante des courbes. Contrairement au cas précédent, on peut voir une courbe quasiment symétrique pour un débit faible (une petite traînée reste néanmoins visible) tandis que pour un débit élevé, la courbe devient de plus en plus asymétrique avec une traînée de plus en plus marquée, suggérant la présence d'un volume immobile impliqué dans le transport de plus en plus important. La totalité du traceur est évacuée autour de  $3 V_0$ .

Dans un milieu poreux homogène avec pas ou très peu d'adsorption du traceur sur la phase solide et pour lequel le transport peut être modélisé par une équation d'advection-dispersion, les courbes de percée devraient présenter une allure quasi-gaussienne avec un pic en  $V/V_0 = 1$  [Villermoux, 1985]. Nos données montrent que la présence du réservoir d'eau en entrée de la colonne modifie grandement le transport.

De la même manière que précédemment, on peut obtenir avec la méthode des moments les bilans de masse et les facteurs de retard (Tableau 3.3). Les bilans de masse évoluent avec le débit, ils dépassent légèrement 1 pour un débit faible et sont légèrement inférieurs à 1 pour les débits élevés. Les facteurs de retard sont ici nettement supérieurs à 1 et sont de plus en plus grands à mesure que le débit augmente. Le retard du traceur pour un débit élevé (visible sur les courbes de percée avec une plus longue traînée, Figure 3.5),

### 3.3. INFLUENCE DU DÉBIT SUR LA PERCÉE (KBR)

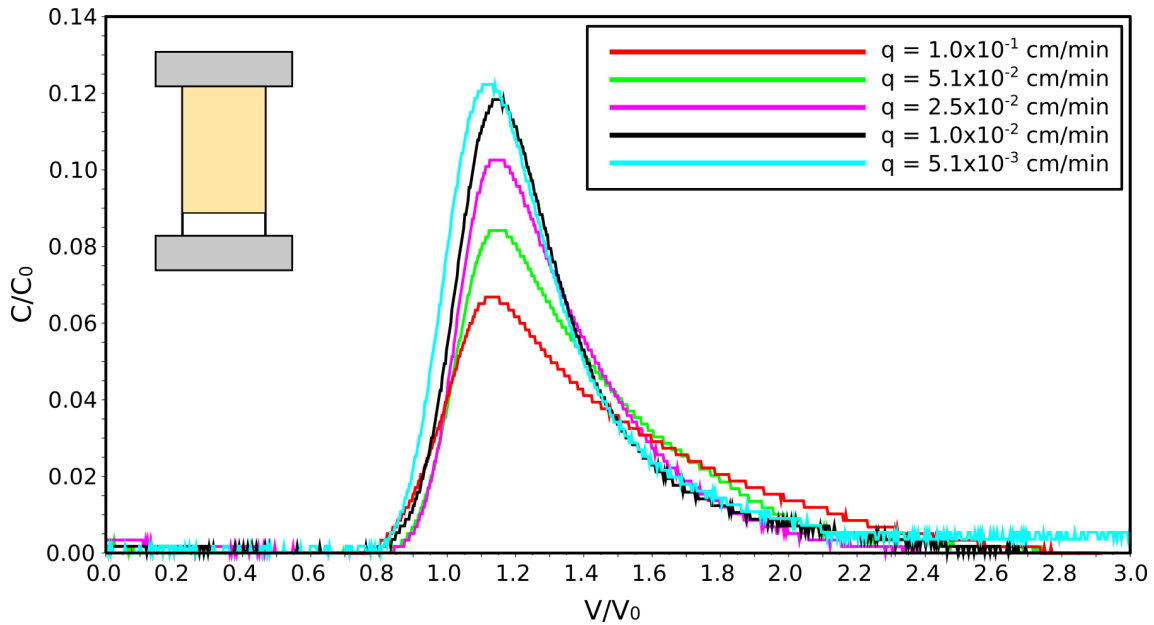


FIGURE 3.5: Influence du débit d'injection sur les courbes de percée mesurées par conductivité électrique pour la colonne homogène après injection de 5,0 mL de KBr. Le réservoir d'eau de la colonne est placé à proximité de l'entrée.

et contrairement au cas où le réservoir se situe en sortie de colonne, indique que celui-ci influe sur la percée en la retardant.

Compte tenu de la présence du réservoir d'eau en entrée de colonne et de la différence de diamètre entre le raccord d'injection (3 mm) et le diamètre du tube en plexiglas contenant le milieu poreux (50 mm), il est possible que des recirculations d'eau apparaissent dans le réservoir en entrée de colonne lorsque le débit d'injection devient suffisamment élevé [Guyon et al., 2001]. On peut représenter schématiquement ces mouvements pour la colonne homogène avec le réservoir situé en bas, c'est-à-dire en entrée (Figure 3.6). À débit faible, les lignes de courant provenant d'une source localisée se répartissent sur la section de la colonne. En revanche, lorsque le débit augmente, des recirculations sont susceptibles d'apparaître. On s'attend à ce que la taille caractéristique des zones de recirculation augmente avec le nombre de Reynolds (et donc avec le débit) comme observé en régime laminaire lorsqu'un cylindre est placé dans un écoulement uniforme [Guyon et al., 2001]. Ces recirculations peuvent piéger une partie du traceur qui tarde ainsi à entrer dans la matrice poreuse. Un tel mécanisme pourrait expliquer l'asymétrie croissante avec le débit des courbes de percée obtenues lorsque le réservoir est en entrée de colonne. Lorsque le réservoir est situé à proximité de la sortie de la colonne, la situation est inversée au niveau de la zone réservoir puisque l'écoulement provient alors de la totalité de la section du tube contenant le milieu poreux et suit les lignes de courant jusqu'à la sortie de petit diamètre du tube [Durst and Loy, 1985]. Des recirculations sont susceptibles d'apparaître en amont et en aval de la contraction, mais à nombre de Reynolds et donc à débit fixé, leur taille caractéristique est moindre que lorsque le réservoir est situé en entrée de colonne. Cette différence de comportement en fonction de l'emplacement du réservoir (entrée ou sortie) n'est cependant possible que lorsque le nombre de Reynolds n'est pas trop petit devant 1

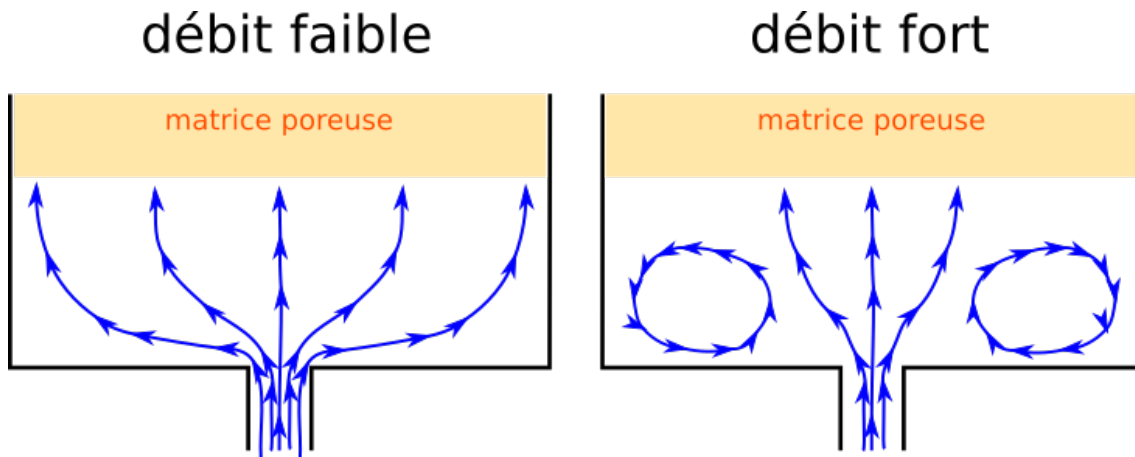


FIGURE 3.6: Schématisation des lignes de courant dans le réservoir de la colonne homogène en fonction du débit injecté. Le réservoir est situé en entrée de colonne.

Tableau 3.3: Bilans de masse (BM) et facteurs de retard ( $R$ ) déterminés à partir des courbes de percée du KBr dans la colonne homogène (réservoir situé en entrée) avec la méthode des moments.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0
$q$ (cm.min <sup>-1</sup> )	$5, 1.10^{-3}$	$1, 0.10^{-2}$	$2, 5.10^{-2}$	$5, 1.10^{-2}$	$1, 0.10^{-1}$
BM	1,12	1,11	0,96	0,98	0,92
$R$	1,27	1,31	1,32	1,38	1,42
$V_{\text{visité}}$ (mL)	130	134	136	141	147

(hors régime de Stokes donc) : en effet, pour  $Re \ll 1$ , l'écoulement est réversible et on s'attend dans ce cas à ce que l'orientation de la colonne n'ait aucun impact sur le champ d'écoulement et n'affecte donc pas les courbes de percée [Guyon et al., 2001]. L'absence de recirculations (ou au moins leur taille plus petite par rapport à la situation où le réservoir est en entrée de colonne) permet d'expliquer le caractère beaucoup plus symétrique des courbes de percée obtenues pour la colonne homogène avec le réservoir en sortie par rapport aux percées mesurées lorsque la colonne est retournée.

### 3.3.2 Courbes de percée de la colonne macroporée (KBr)

On obtient de la même manière les conductivités électriques normalisées pour différents débits avec la colonne macroporée sur la Figure 3.7. Dans ce cas-ci, la percée est beaucoup plus précoce que pour la colonne homogène pour tous les débits testés (autour de  $0,05 V_0$ ). Par ailleurs, et de manière plus évidente que pour la colonne homogène, les profils de percée présentent une importante asymétrie entre la montée et la descente, avec une montée rapide et une descente plus lente. De plus, les valeurs maximums de conductivité électrique normalisée sont fonction du débit : environ  $0,8 C_0$  pour le débit le plus élevé et  $0,2 C_0$  pour le débit le plus faible. Enfin, la quasi-totalité du traceur semble être évacuée autour de  $0,5 V_0$  pour chacune des courbes de percée.

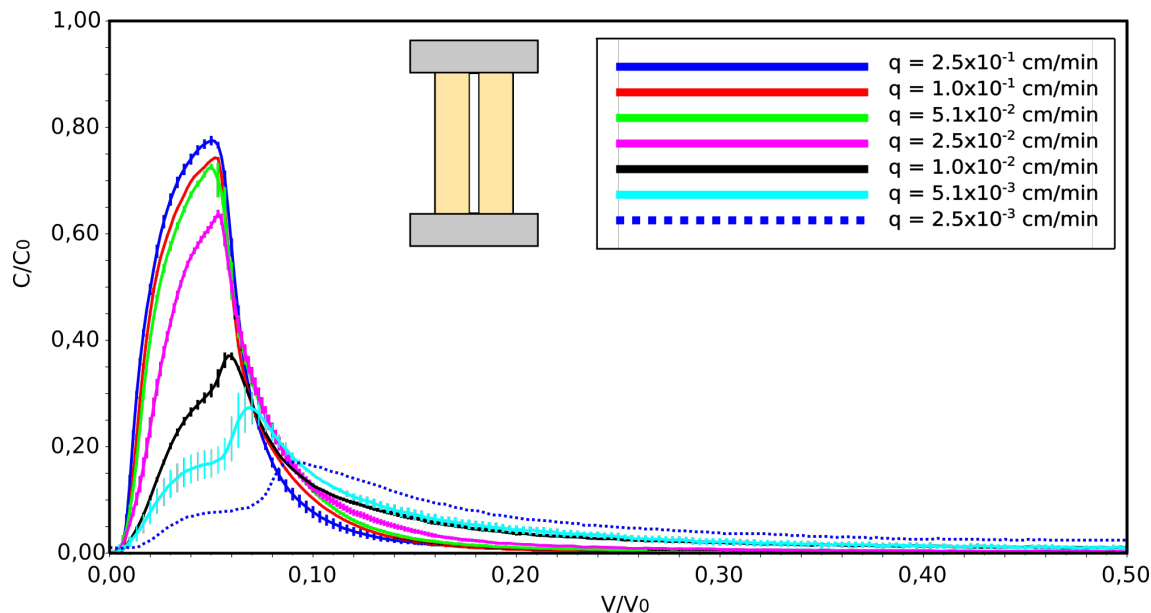


FIGURE 3.7: Influence du débit d'injection sur les courbes de percée mesurées par conductivité électrique pour la colonne macroporée après injection de 5,0 mL de KBr. L'écart-type de la moyenne des trois réplicats est également représenté.

On constate une forte évolution du comportement de la percée en fonction du débit d'injection : pour un débit élevé (entre  $2,5 \cdot 10^{-2}$  cm.min $^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-1}$  cm.min $^{-1}$ ), la percée est monomodale avec une grande quantité de soluté évacuée avant  $0,1 V_0$ . En revanche, pour un débit suffisamment faible ( $q < 1,0 \cdot 10^{-2}$  cm.min $^{-1}$ ), on remarque l'apparition d'un inflexionnement (nous parlerons par la suite d'épaule) sur la partie croissante des courbes de percée. Cet épaule s'accroît (pour finalement prendre la forme d'un plateau) et la valeur maximum atteinte par la concentration normalisée diminue à mesure que le débit diminue. Cet épaule suggère que la percée devient bimodale lorsque le débit est inférieur à une valeur comprise entre  $2,5 \cdot 10^{-2}$  cm.min $^{-1}$  et  $1,0 \cdot 10^{-2}$  cm.min $^{-1}$ . Enfin, les courbes de percée présentent une traînée de plus en plus marquée à mesure que le débit diminue.

La méthode des moments nous donne les bilans de masse et les facteurs de retard regroupés dans le Tableau 3.4. Ces derniers nous indiquent la part de volume poreux impliquée dans le transport. Les valeurs obtenues sont la moyenne de trois réplicats. Les bilans de masse sont toujours autour de 0,83-0,93, excepté pour le débit  $q = 5,1 \cdot 10^{-3}$  cm.min $^{-1}$  à 0,65. Ces bilans de masse dépendent de la précision des mesures de conductivité électrique et à mesure que le débit baisse, les mesures de conductivité électrique deviennent plus irrégulières. Le facteur de retard et le volume visité augmentent à mesure que le débit diminue. On voit qu'à fort débit  $2,5 \cdot 10^{-1}$  cm.min $^{-1}$ , le traceur visite un volume du même ordre de grandeur que le volume du macropore  $V_{\text{macro}} = 1,5$  mL, et qu'à mesure que le débit diminue, le volume visité augmente. Le traceur visite ainsi de plus en plus de volume poreux. Cette remarque est à mettre en parallèle avec la Figure 3.7 qui montre que plus le débit diminue, plus le pic de percée se décale vers la droite, indi-

Tableau 3.4: Bilans de masse (BM) et facteurs de retard ( $R$ ) déterminés à partir des courbes de percée du KBr dans la colonne macroporee avec la méthode des moments.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	5,0
$q$ (cm.min <sup>-1</sup> )	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
BM	0,87	0,65	0,80	0,83	0,90	0,86	0,93
$R$	0,40	0,14	0,19	0,08	0,08	0,052	0,07
$V_{\text{visité}}$ (mL)	39,8	12,6	17,3	6,7	6,0	3,5	5,3

quant qu'un volume d'eau immobile de plus en plus important est impliqué dans la percée.

À ce stade, il est difficile de déterminer avec certitude les mécanismes responsables de l'apparition de l'épaulement sur les courbes de percée de la colonne macroporee à faible débit. Le débit joue un rôle majeur. Deux hypothèses distinctes peuvent être mises en avant pour expliquer l'apparition de l'épaulement à débit faible : i) une modification du champ d'écoulement en fonction du débit d'injection (se traduisant par une partition de l'écoulement fonction du débit d'injection entre d'une part le macropore et son environnement proche et d'autre part, la matrice poreuse, comme dans la thèse d'E. Lamy [Lamy, 2008]; ii) l'importance croissante du transport diffusif, en particulier entre le macropore et la matrice poreuse, lorsque le débit diminue. La section 3.2 montre en effet que le débit injecté transite essentiellement par le macropore, ce qui implique qu'en l'absence de diffusion moléculaire, le traceur, qui est injecté dans le milieu poreux par l'intermédiaire d'un raccord situé au droit de l'entrée du macropore, devrait majoritairement être transporté par ce dernier. Or, les percées et les facteurs de retard calculés montrent clairement un ralentissement du transport du traceur lorsque le débit diminue, suggérant qu'une proportion non négligeable du traceur, qui aurait été transportée par le macropore en l'absence de diffusion moléculaire, le quitte et passe en moyenne de plus en plus de temps dans la matrice poreuse lorsque le débit diminue.

On peut représenter schématiquement les deux hypothèses conceptuelles justifiant le comportement de la percée du bromure dans la colonne macroporee en Figure 3.8. L'hypothèse i) (Figure 3.8 (a)) suppose que l'allure des lignes de courant dépend du débit. Le soluté suit les lignes de courant et à faible débit se retrouve ainsi déplacé par effet convectif dans la matrice poreuse où la vitesse de l'eau est beaucoup plus faible que le macropore. Le soluté est ainsi transporté à deux vitesses différentes et la fraction de soluté transportée à chacune des deux vitesses dépend du débit total. L'hypothèse ii) (Figure 3.8 (b)) suppose que l'allure des lignes de courant est la même quel que soit le débit et qu'à faible débit une molécule de traceur qui initialement se trouve sur une ligne de courant donnée, change de ligne de courant par diffusion moléculaire, notamment suivant la direction perpendiculaire à l'écoulement, et peut ainsi se retrouver dans la matrice poreuse.

Pour expliquer à l'aide de la première hypothèse (partition de l'écoulement fonction du



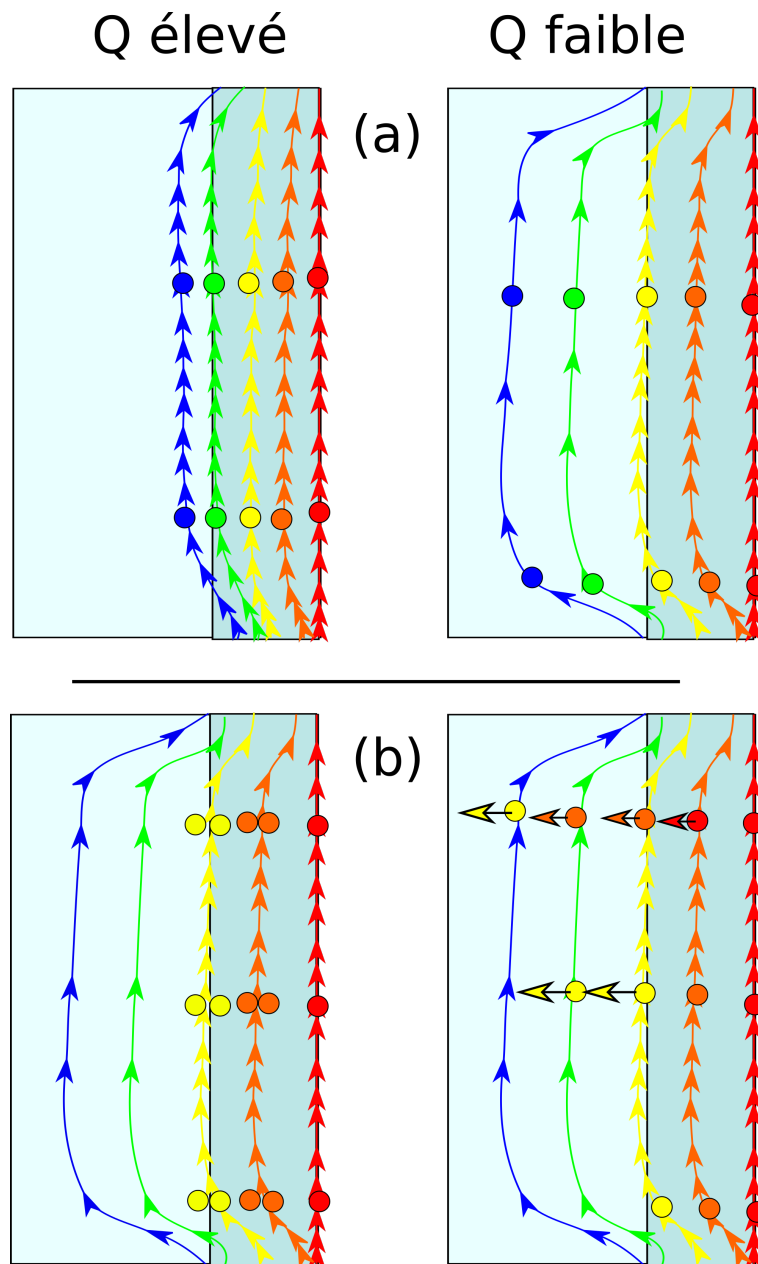


FIGURE 3.8: Schémas conceptuels de l'évolution du transport de molécules de soluté (cercles de couleur) suivant les lignes de courant en fonction du débit pour les deux hypothèses de transport. Les zones en bleu clair représentent la matrice poreuse et les zones en bleu foncé représentent le macropore. De plus les flèches horizontales représentent le déplacement diffusif du traceur. (a) Modification du champ d'écoulement en fonction du débit. À faible débit, les lignes de courant pénètrent plus profondément dans la matrice poreuse et les molécules de soluté suivent ces lignes de courant. (b) Influence de la diffusion moléculaire sur le transport sans modification du champ d'écoulement. À faible débit le soluté change de ligne de courant par transport diffusif et peut ainsi pénétrer dans la matrice poreuse.

débit) la forme des courbes de percée obtenues pour la colonne macroporee et l'apparition d'un épaulement à débit faible, nous verrons dans la section 3.6 qu'il faut supposer que plus le débit diminue, plus l'écoulement préférentiel "déborde" dans la matrice poreuse. Les expériences de traçage complémentaires de la section 3.5 et des arguments de nature hydrodynamique montreront que la seconde hypothèse (rôle du transport diffusif entre le macropore et la matrice poreuse) est plus solidement étayée.

## 3.4 Paramètres hydrodispersifs

### 3.4.1 Modèles CDE et MIM

Une fois le modèle de transport choisi, les courbes de percée mesurées peuvent être inversées numériquement pour obtenir les paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs caractérisant le transport de soluté dans les colonnes. En utilisant le modèle homogène CDE, on peut inférer la teneur en eau de sol impliquée dans le transport  $\theta^{CDE}$  et la dispersivité longitudinale  $\lambda^{CDE}$  dans l'hypothèse d'un milieu homogène. En utilisant le modèle MIM, on peut inférer la teneur en eau impliquée dans le déplacement du traceur  $\theta^{MIM}$ , la teneur en eau immobile  $\theta_{im}$ , la dispersivité longitudinale  $\lambda^{MIM}$  et le coefficient de transfert de masse  $\alpha$  entre les fractions mobile et immobile. Les résultats obtenus sont indicatifs car nous verrons que l'optimisation des paramètres hydrodispersifs ne permet pas d'obtenir des courbes modélisées proches des courbes expérimentales.

#### 3.4.1.1 CDE et MIM pour la colonne homogène

**Colonne avec réservoir en sortie** Pour la colonne homogène avec le réservoir en sortie, on obtient les résultats présentés dans le Tableau 3.5 pour quatre débits différents. Les teneurs en eau impliquées dans le transport du traceur pour les modèles CDE et MIM respectivement ( $\theta^{CDE}$  et  $\theta^{MIM}$ ) sont toutes du même ordre de grandeur (entre 0,40 et 0,42) que la valeur de la porosité de la colonne homogène ( $\phi = 0,37$ ), montrant ainsi que la totalité du volume poreux est impliquée dans le transport. Pour le modèle MIM, la dispersivité  $\lambda^{MIM}$  n'évolue pas avec le débit alors que pour le modèle CDE, la dispersivité augmente lorsque le débit décroît. Dans le cas du modèle MIM, les paramètres de teneur en eau immobile  $\theta_{im}$  et le coefficient d'échange de masse entre les deux fractions d'eau  $\alpha$  évoluent avec le débit d'injection appliqué. Ces paramètres permettent de justifier la traînée de plus en plus évidente sur la Figure 3.4 par l'implication d'un volume immobile plus important qui échange donc de plus en plus de traceur avec la phase mobile à faible débit.

En comparant les résultats d'inversion des données de percée des modèles CDE et MIM avec les données expérimentales (Figure 3.9), on constate un meilleur ajustement des modèles pour les débits faibles. On remarque que l'ajustement est meilleur pour le modèle MIM ((c) et (d)) ce qui montre qu'un volume immobile est impliqué dans le transport au sein de la colonne homogène, en particulier pour le débit faible (d). Ainsi, dans la colonne homogène, il apparaît que, même si le milieu poreux est constitué de billes sphériques non poreuses, une partie de l'eau a une vitesse de déplacement très faible voire nulle comparé

### 3.4. PARAMÈTRES HYDRODISPERSIFS

Tableau 3.5: Paramètres hydrodispersifs déduits des courbes de percée de KBr dans la colonne homogène avec le réservoir placé en sortie de la colonne.  $\theta^{\text{CDE}}$  et  $\theta^{\text{MIM}}$ , teneur en eau visitée par le traceur pour les modèles CDE et MIM respectivement et les volumes déduits respectifs  $V^{\text{CDE}}$  et  $V^{\text{MIM}}$ .  $\lambda^{\text{CDE}}$  et  $\lambda^{\text{MIM}}$  la dispersivité des modèles CDE et MIM respectivement.  $\theta_{\text{im}}$  la teneur en eau immobile du modèle MIM et le volume équivalent  $V_{\text{im}}$ ,  $V_{\text{m}}$  le volume mobile du même modèle et  $\alpha$  le coefficient d'échange de masse entre les fractions d'eau mobile et immobile.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	
$q$ (cm.min <sup>-1</sup> )	5, 1.10 <sup>-3</sup>	1, 0.10 <sup>-2</sup>	2, 5.10 <sup>-2</sup>	5, 1.10 <sup>-2</sup>	1, 0.10 <sup>-1</sup>	
CDE	$\theta^{\text{CDE}}$	0,40	0,40	0,41	0,41	0,41
	$\lambda^{\text{CDE}}$ (cm)	0,15	0,10	0,08	0,06	0,05
	$V^{\text{CDE}}$ (mL)	112	113	114	114	115
MIM	$\theta^{\text{MIM}}$	0,41	0,42	0,42	0,41	0,41
	$\lambda^{\text{MIM}}$ (cm)	0,05	0,06	0,06	0,05	0,06
	$\theta_{\text{im}}$	0,060	0,062	0,026	0,012	0,005
	$\alpha(10^{-3}\text{s}^{-1})$	0,7	0,5	0,7	1,0	1,3
	$V^{\text{MIM}}$ (mL)	116	117	118	116	115
	$V_{\text{m}}$ (mL)	99	108	111	112	114
	$V_{\text{im}}$ (mL)	17,3	9,21	7,26	3,42	1,55

à la vitesse de pore.

**Colonne avec réservoir en entrée** Pour la colonne homogène avec le réservoir en entrée, on obtient les résultats présentés dans le Tableau 3.6 pour quatre débits testés différents. Les teneurs en eau ( $\theta^{\text{CDE}}$  et  $\theta^{\text{MIM}}$ ) sont un peu plus élevées que celles obtenues avec le réservoir placé en sortie de colonne et également plus élevées que la valeur de la porosité de la colonne. Les teneurs en eau augmentent également avec le débit pour les deux modèles. De plus, les dispersivités augmentent avec le débit contrairement à ce qu'on observe lorsque le réservoir de la colonne est placé à proximité de la sortie. Les volumes impliqués dans le transport dépassent largement le volume poreux de la colonne et ceux-ci augmentent avec le débit pour les deux modèles. Les teneurs en eau immobile du modèle MIM sont plus élevées que lorsque le réservoir est placé à proximité de la sortie de la colonne et augmentent avec le débit. Les volumes immobiles sont ainsi relativement élevés et montrent que le traceur est piégé dans un volume de plus en plus grand à mesure que le débit augmente. L'existence de zones de recirculation du fluide au niveau du réservoir peut contribuer au piégeage du traceur et expliquer l'augmentation du volume immobile avec le débit.

En comparant les résultats d'inversion des données de percée des modèles CDE et MIM avec les données expérimentales (Figure 3.10), on constate (contrairement à la configu-

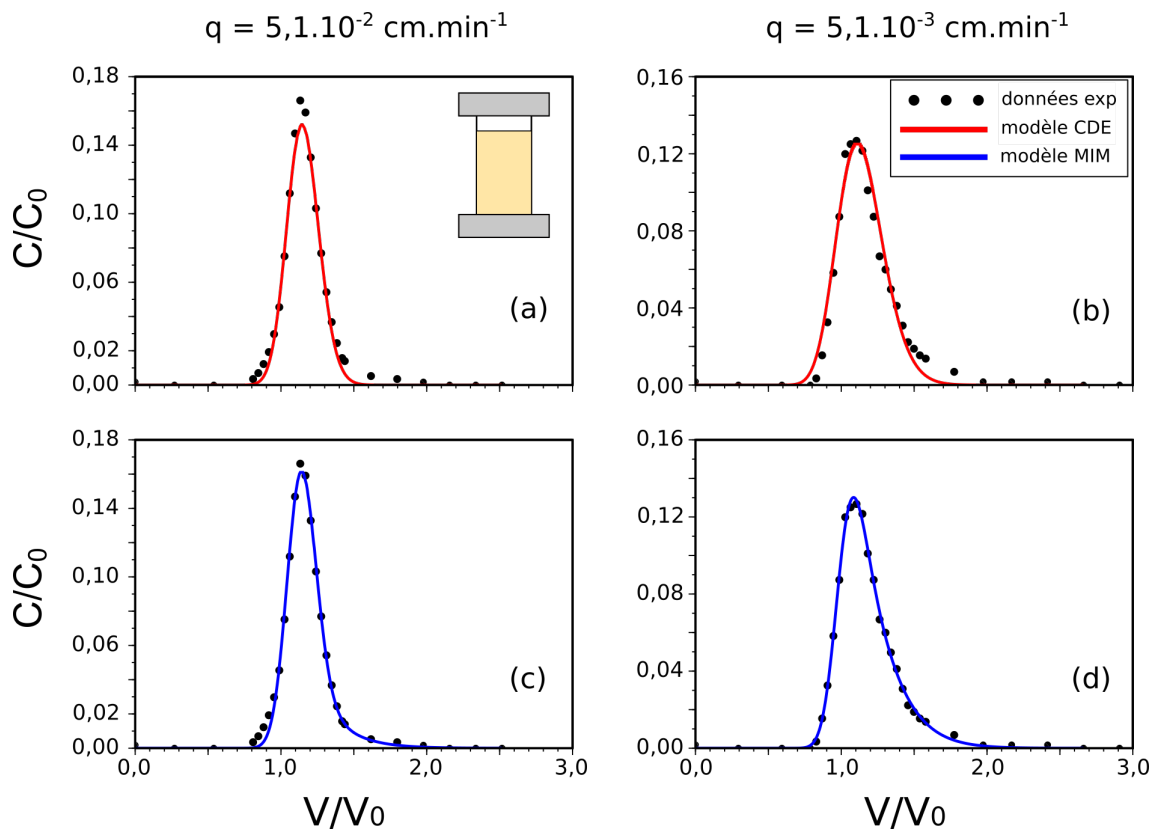


FIGURE 3.9: Résultats d'inversion des courbes de percée de la colonne homogène (réservoir à proximité de la sortie) avec les modèles CDE (a) et (b) et MIM (c) et (d) pour un débit élevé ( $q = 5,1.10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$ ) (a) et (c) et un débit faible ( $q = 5,1.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$ ) (b) et (d).

### 3.4. PARAMÈTRES HYDRODISPERSIFS

Tableau 3.6: Paramètres hydrodispersifs déduits des courbes de percée de l'injection de KBr dans la colonne homogène avec le réservoir placé en entrée de la colonne.  $\theta^{\text{CDE}}$  et  $\theta^{\text{MIM}}$ , teneur en eau visitée par le traceur pour les modèles CDE et MIM respectivement et les volumes déduits respectifs  $V^{\text{CDE}}$  et  $V^{\text{MIM}}$ .  $\lambda^{\text{CDE}}$  et  $\lambda^{\text{MIM}}$  la dispersivité des modèles CDE et MIM respectivement.  $\theta_{\text{im}}$  la teneur en eau immobile du modèle MIM et le volume équivalent  $V_{\text{im}}$ ,  $V_{\text{m}}$  le volume mobile du même modèle et  $\alpha$  le coefficient d'échange de masse entre les fractions d'eau mobile et immobile.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )		0,10	0,20	0,50	1,0	2,0
$q$ (cm.min <sup>-1</sup> )		5, 1.10 <sup>-3</sup>	1, 0.10 <sup>-2</sup>	2, 5.10 <sup>-2</sup>	5, 1.10 <sup>-2</sup>	1, 0.10 <sup>-1</sup>
CDE	$\theta^{\text{CDE}}$	0,43	0,43	0,45	0,46	0,48
	$\lambda^{\text{CDE}}$ (cm)	0,17	0,15	0,20	0,27	0,40
	$V^{\text{CDE}}$ (mL)	119	122	125	130	134
MIM	$\theta^{\text{MIM}}$	0,44	0,45	0,47	0,49	0,54
	$\lambda^{\text{MIM}}$ (cm)	0,043	0,055	0,046	0,060	0,066
	$\theta_{\text{im}}$	0,04	0,06	0,08	0,10	0,15
	$\alpha(10^{-3}\text{s}^{-1})$	0,8	1,0	2,9	0,5	12,4
	$V^{\text{MIM}}$ (mL)	123	126	132	139	150
	$V_{\text{m}}$ (mL)	112	113	109	111	109
	$V_{\text{im}}$ (mL)	11,3	13,4	23,2	27,9	41,8

ration de la colonne avec le réservoir situé en sortie de colonne) un meilleur ajustement des modèles pour les débits élevés. On remarque également que l'ajustement est meilleur pour le modèle MIM ((c) et (d)) montrant qu'un volume immobile est impliqué dans le transport, surtout pour le débit faible (d).

Par ailleurs, les courbes de percée à débit faible (Figure 3.10 (b) et (d)) et celles obtenues avec le réservoir en sortie de colonne (Figure 3.9 (b) et (d)) présentent un comportement similaire. Cette remarque est à corréliser avec les résultats des modèles CDE et principalement du modèle MIM avec le réservoir placé en sortie de colonne (Tableau 3.5) et avec le réservoir placé en entrée de colonne (Tableau 3.6) : pour les débits faibles (inférieurs à 2, 1.10<sup>-3</sup> cm.min<sup>-1</sup>), les paramètres hydrodispersifs sont sensiblement les mêmes. Cependant, pour des débits plus élevés, la teneur en eau impliquée dans le transport  $\theta^{\text{MIM}}$ , la teneur en eau immobile  $\theta_{\text{im}}$  ainsi que le taux d'échange de masse entre eau mobile et eau immobile  $\alpha$  sont plus grands lorsque le réservoir est situé en entrée de colonne, montrant l'influence du réservoir quand le débit est élevé (influence peut-être liée à l'existence de recirculations dans le réservoir ralentissant l'entrée du traceur et provoquant l'apparition d'une traînée importante sur la courbe de percée).

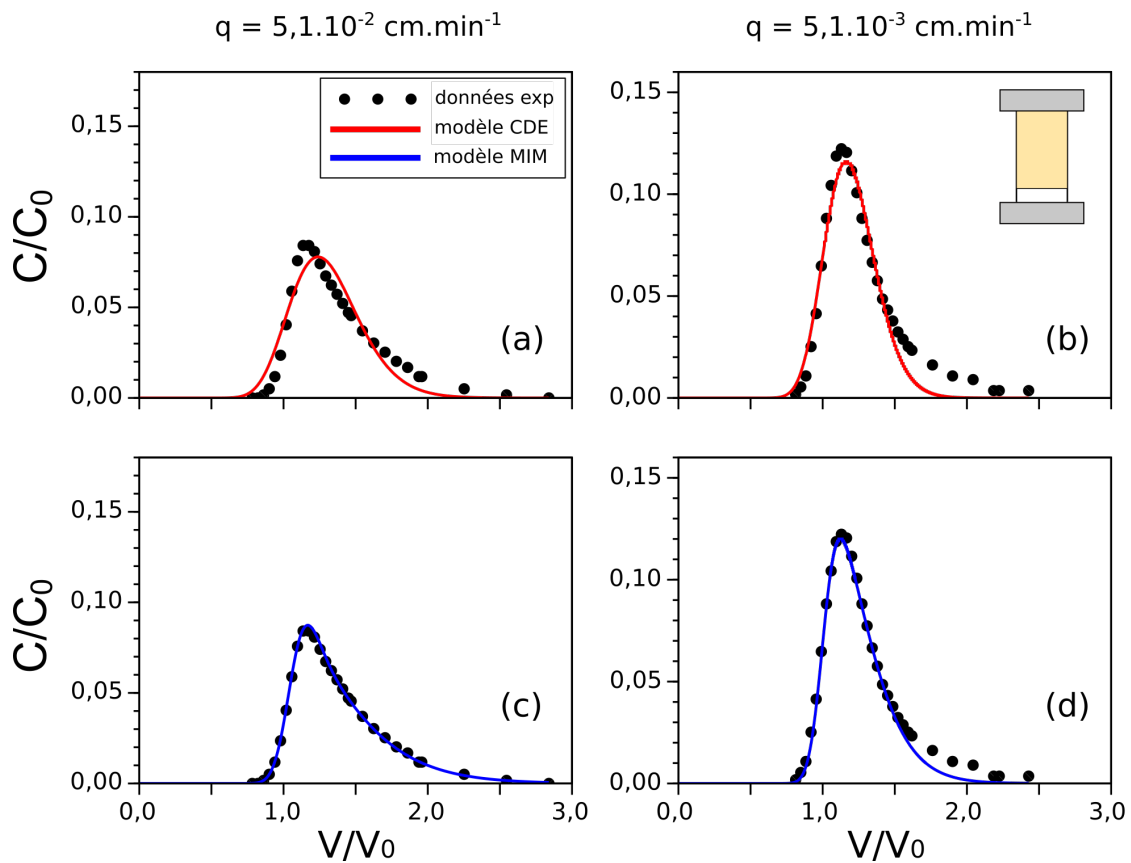


FIGURE 3.10: Résultats d'inversion des courbes de percée de la colonne homogène (réservoir à proximité de l'entrée de la colonne) avec les modèles CDE (a) et (b) et MIM (c) et (d) pour un débit élevé ( $q = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (a) et (c) et un débit faible ( $q = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (b) et (d).

Tableau 3.7: Paramètres hydrodispersifs déduits des courbes de percée de KBr dans la colonne macroporée.  $\theta^{\text{CDE}}$  et  $\theta^{\text{MIM}}$ , teneur en eau visitée par le traceur pour les modèles CDE et MIM respectivement et les volumes déduits respectifs  $V^{\text{CDE}}$  et  $V^{\text{MIM}}$ .  $\lambda^{\text{CDE}}$  et  $\lambda^{\text{MIM}}$  la dispersivité des modèles CDE et MIM respectivement.  $\theta_{\text{im}}$  la teneur en eau immobile du modèle MIM et le volume équivalent  $V_{\text{im}}$ ,  $V_{\text{m}}$  le volume mobile du même modèle et  $\alpha$  le coefficient d'échange de masse entre les fractions mobile et immobile.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )		0,05	0,10	0,20	0,50	1,0	2,0	5,0
$q$ (10 <sup>-2</sup> cm.min <sup>-1</sup> )		2,5.10 <sup>-1</sup>	5,1.10 <sup>-1</sup>	1,0	2,5	5,1	1,0.10 <sup>1</sup>	2,5.10 <sup>1</sup>
CDE	$\theta^{\text{CDE}}$	0,123	0,078	0,049	0,025	0,018	0,017	0,018
	$\lambda^{\text{CDE}}$ (cm)	20,3	22,3	8,46	4,75	3,22	3,30	1,6
	$V^{\text{CDE}}$ (mL)	33,8	17,9	11,4	4,9	2,96	2,9	2,1
MIM	$\theta^{\text{MIM}}$	0,285	0,189	0,098	0,048	0,024	0,024	0,024
	$\lambda^{\text{MIM}}$ (cm)	2,98	2,73	0,97	0,60	0,43	0,61	0,29
	$\theta_{\text{im}}$	0,223	0,152	0,074	0,031	0,010	0,012	0,009
	$\alpha$ (10 <sup>-3</sup> s <sup>-1</sup> )	0,20	0,35	0,67	1,03	2,20	3,90	7,50
	$V^{\text{MIM}}$ (mL)	77,2	51,3	25,4	11,5	4,7	4,9	4,3
	$V_{\text{m}}$ (mL)	13,6	7,8	4,3	2,6	1,9	1,7	1,6
	$V_{\text{im}}$ (mL)	63,6	43,5	21,2	8,9	2,8	3,3	2,7

### 3.4.1.2 CDE et MIM pour la colonne macroporée

Les paramètres hydrodispersifs obtenus par inversion des courbes de percée pour la colonne macroporée avec les modèles CDE et MIM sur HYDRUS-1D sont présentés dans le Tableau 3.7. Comme les facteurs de retard, les modèles CDE et MIM suggèrent une augmentation de la teneur en eau visitée par le traceur à mesure que le débit diminue. Néanmoins, pour les faibles débits, le volume visité du modèle MIM est plus de deux fois plus grand que celui déduit de CDE et celui déduit de la méthode des moments.

Les volumes d'eau impliqués dans le transport de soluté sont tous fortement inférieurs au volume poreux de la colonne macroporée contrairement à la colonne homogène qui voit la totalité de son volume poreux impliqué. Cela suggère que la présence du macropore restreint l'écoulement et le transport à une zone proche de celui-ci. Une part importante de l'eau du volume poreux n'est ainsi pas du tout visitée par le traceur.

Pour le modèle CDE, les paramètres  $\theta^{\text{CDE}}$  et  $\lambda^{\text{CDE}}$  nous donnent pour chaque percée le volume impliqué  $V^{\text{CDE}}/V_0$  et le rapport de temps caractéristiques liés à la dispersion et à la convection  $t_d/t_{\text{conv}}$  en fonction du débit d'injection.  $V^{\text{CDE}}/V_0$  et  $t_d/t_{\text{conv}}$  sont représentés sur la Figure 3.11. Le volume visité  $V^{\text{CDE}}$  augmente à mesure que le débit diminue et est de l'ordre de grandeur du volume du macropore  $V^{\text{CDE}} < 3$  mL pour un débit inférieur à  $5,1.10^{-2}$  cm.min<sup>-1</sup> et augmente jusqu'à environ 34 mL pour un faible débit. Le ratio des temps caractéristiques de la dispersion sur la convection (Figure 3.11 (b)) montre que la dispersion affecte de plus en plus le transport à mesure que le débit diminue. Ce ratio

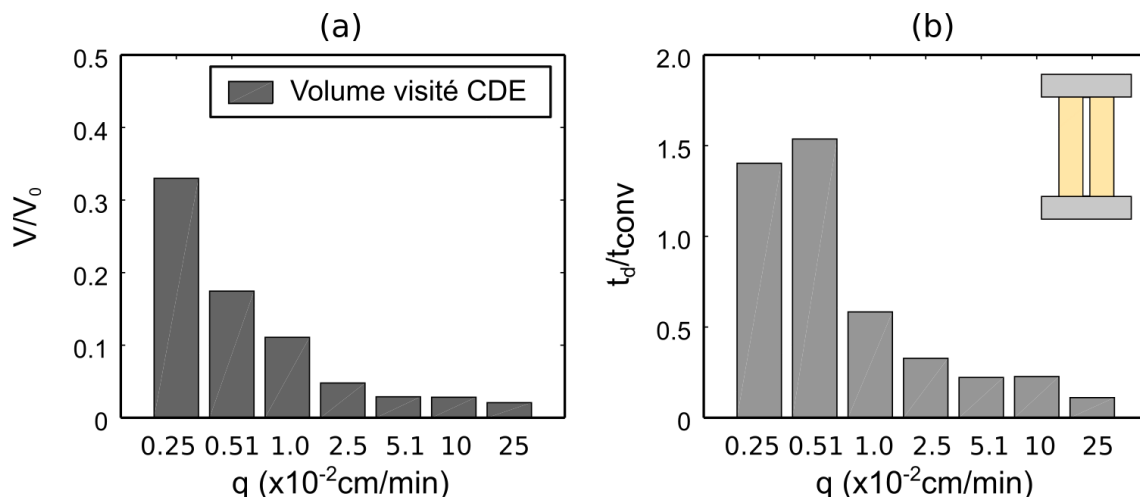


FIGURE 3.11: Valeurs déduites de l'inversion des courbes de percée par CDE pour la colonne macroporée à différents débits. (a) Volume relatif visité  $V^{CDE}/V_0$  par le traceur. (b) Ratio du temps caractéristique de dispersion du soluté sur le temps caractéristique de convection  $t_d/t_{conv}$ .

augmente vers 1 pour les plus faibles débits.

De la même manière, pour le modèle MIM, les paramètres  $\theta^{MIM}$ ,  $\theta_m$ ,  $\lambda^{MIM}$  et  $\alpha$  nous permettent d'obtenir le volume impliqué dans le transport  $V^{MIM}/V_0$ , le volume mobile  $V_m/V_0$  et les rapports entre les temps caractéristiques liés à la dispersion et à la convection  $t_d/t_{conv}$ , ainsi qu'entre les temps caractéristiques liés à l'échange diffusif entre zones et à la convection  $t_\alpha/t_{conv}$ . Sur la Figure 3.12, on note l'influence du débit d'injection sur les volumes visités par le traceur (a), le volume mobile (b) et les ratios des temps caractéristiques de la dispersion (c) et de l'échange de masse entre les domaines mobile et immobile (d) par rapport au temps caractéristique lié à la convection. Comme vu avec le modèle CDE dans le Tableau 3.7, le modèle MIM (Figure 3.12 (a)) suggère que la présence du macropore restreint l'écoulement et le transport à un volume inférieur au volume poreux total contrairement à la colonne homogène, indiquant qu'une part du volume poreux n'est pas du tout impliquée dans le transport. Les volumes visités (Figure 3.12 (a)) et mobiles (Figure 3.12 (b)) diminuent fortement pour un débit croissant, indiquant qu'à mesure que le débit croît, le soluté visite moins d'eau dans la colonne et qu'une part de plus en plus faible de l'eau transporte le traceur.

On peut statuer sur une valeur seuil (autour de  $2,5 \cdot 10^{-2}$  cm.min $^{-1}$ ) entre les débits élevés et faibles sur la valeur des volumes visités et mobiles autour de ce débit seuil. En effet, pour un débit supérieur à  $2,5 \cdot 10^{-2}$  cm.min $^{-1}$ , le volume mobile est de l'ordre de 1,6 mL à 2,6 mL, soit un volume proche de celui du macropore. À ces débits, le volume immobile est compris entre 2,6 mL et 3,3 mL, suggérant une part de diffusion entre la part mobile restreinte au macropore et une portion d'eau au voisinage de celui-ci relativement limitée. En revanche, pour un débit inférieur à la valeur seuil, le modèle MIM suggère un volume visité de plus en plus grand qui dépasse d'un facteur 7 le volume du macropore pour le plus faible débit. Ainsi, si l'on en croit ce modèle, l'écoulement n'est plus restreint au ma-



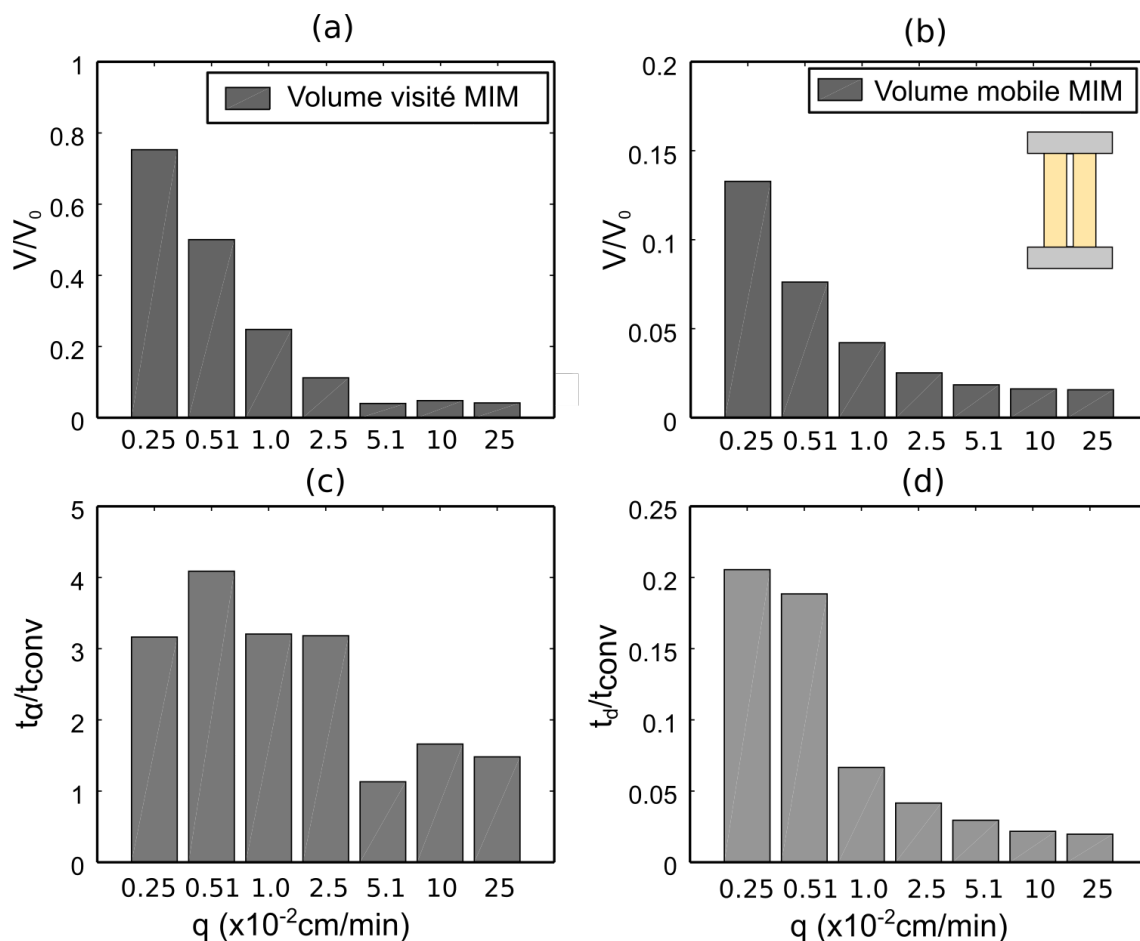


FIGURE 3.12: Valeurs déduites des courbes de percée par MIM pour la colonne macroporée à différents débits. (a) Volume relatif visité par le traceur  $V^{MIM}/V_0$ . (b) Volume relatif de l'eau mobile  $V_m/V_0$ . (c) Ratio du temps caractéristique de l'échange de masse sur le temps caractéristique de convection  $t_\alpha/t_{conv}$ . (d) Ratio du temps caractéristique de dispersion de soluté sur le temps caractéristique de convection  $t_d/t_{conv}$ .

cropore mais à une zone comprenant en plus la matrice poreuse environnante et d'après le modèle MIM, ce volume mobile matriciel augmente à mesure que le débit diminue.

Le ratio  $t_\alpha/t_{\text{conv}}$  (Figure 3.12 (c)) montre que l'eau immobile du modèle est relativement peu accessible au soluté. En effet, le temps caractéristique de l'échange entre les deux sous-domaines est supérieur ou du même ordre de grandeur que le temps caractéristique lié à la convection. Ainsi, l'équilibre des concentrations de soluté entre les fractions mobile et immobile est lent comparé au temps de résidence du soluté dans l'eau mobile. Le ratio  $t_d/t_{\text{conv}}$  (Figure 3.12 (d)) donne une indication du rôle respectif des effets dispersifs sur les effets convectifs pour le transport de soluté. À débit élevé, il est légèrement inférieur à 1 et à débit faible (inférieur à  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ), il augmente ce qui signifie que les effets dispersifs deviennent de plus en plus importants à mesure que le débit diminue. De plus, le volume mobile est de 2 à 5 fois inférieur au volume immobile pour un débit décroissant (3.7), montrant que des échanges diffusifs entre les deux fractions d'eau ont lieu et sont de plus en plus importants pour les débits faibles.

Cependant, et pour relativiser les résultats quantitatifs obtenus avec les modèles CDE et MIM, il faut remarquer que ces derniers présentent des incompatibilités d'ajustement avec les données expérimentales. En effet sur la Figure 3.13, on peut voir les ajustements du modèle CDE sur deux courbes de percée du KBr pour la colonne macroporée à deux débits différents :  $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  (a) et  $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  (b). Pour le débit élevé, la percée expérimentale est plus asymétrique que le modèle qui a une dispersion plus forte. Pour le débit faible, l'épaule n'est pas reproduit par le modèle et la traînée modélisée est beaucoup plus importante que celle observée expérimentalement.

Sur la Figure 3.14 les courbes de percée expérimentales du KBr dans la colonne macroporée et l'ajustement avec le modèle MIM aux débits de  $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  (a) et de  $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  (b) montrent également les limites du modèle MIM. Les courbes sont obtenues par optimisation des valeurs des paramètres hydrodispersifs MIM et on voit que le modèle ne s'ajuste pas parfaitement aux données expérimentales. Pour un débit élevé, autour de  $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ , le modèle MIM s'ajuste plutôt bien avec les données expérimentales excepté pour la traînée de la courbe. En revanche, à débit faible, le modèle n'est plus capable de représenter correctement l'évolution de la concentration : l'épaule visible sur les courbes expérimentales n'est pas reproduit par le modèle, cependant la traînée modélisée reproduit bien les données expérimentales. De manière générale, le modèle MIM n'est pas en mesure de reproduire fidèlement une courbe de percée présentant un point d'inflexion et a fortiori un plateau. Les courbes de percée obtenues en faisant varier les paramètres MIM ont toujours une forme en cloche plus ou moins asymétrique [Sardin et al., 1991].

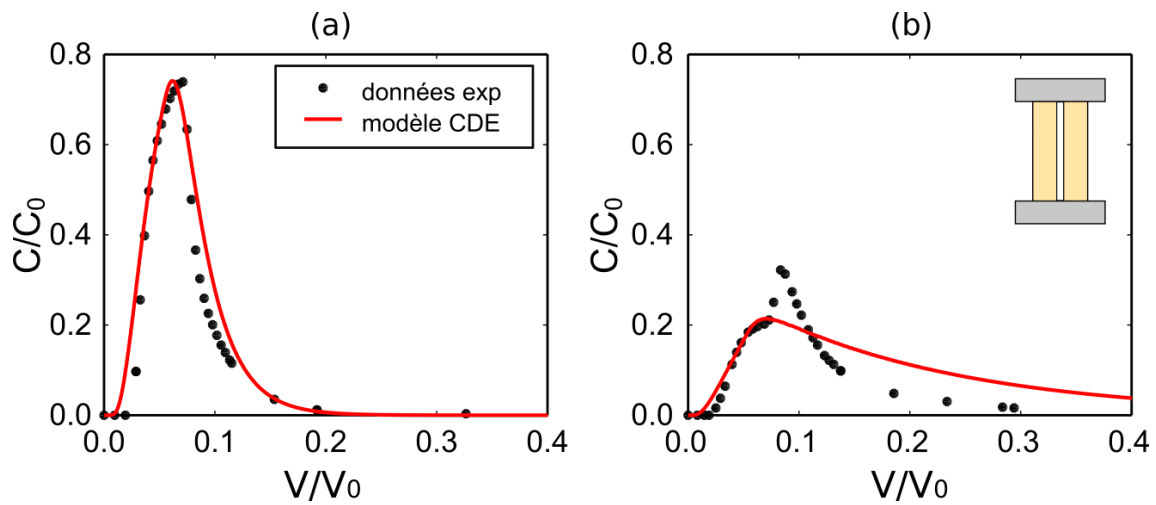


FIGURE 3.13: Courbes de percée expérimentales pour la colonne macroporée et optimisation du modèle CDE à deux débits différents : (a)  $q = 5,1.10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$  et (b)  $q = 5,1.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$ .

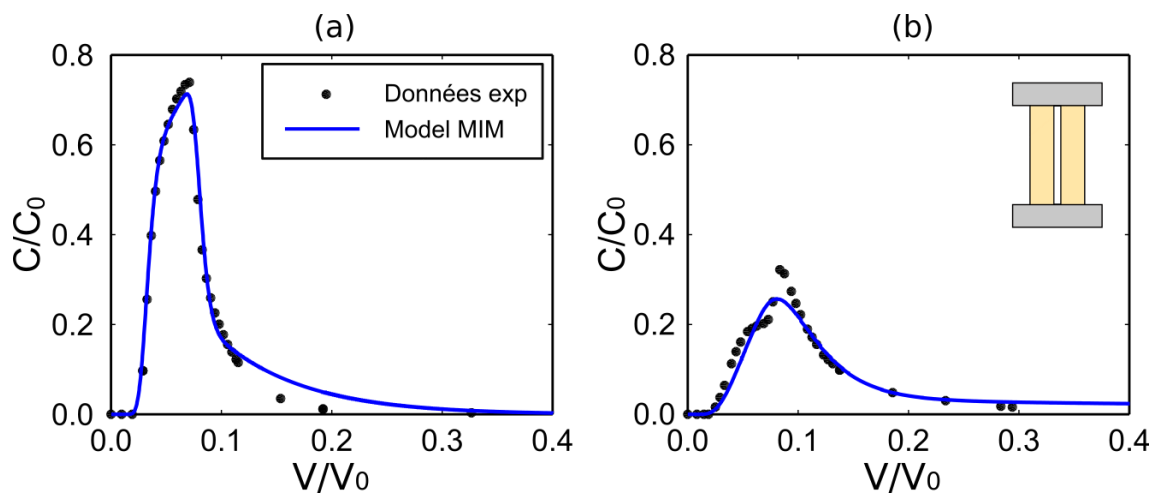


FIGURE 3.14: Courbes de percée expérimentales pour la colonne macroporée et optimisation du modèle MIM à deux débits différents : (a)  $q = 5,1.10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$  et (b)  $q = 5,1.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$ .

**Résultats importants :**

- Par l'utilisation du modèle MIM sur les données expérimentales de la colonne macroporée, on observe qu'il existe une valeur seuil de la vitesse de Darcy égale à  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  : au-dessus du seuil, le volume mobile est comparable à celui du macropore et l'échange de masse avec la fraction d'eau immobile environnante est relativement faible.
- En revanche, pour un débit inférieur à la valeur seuil, le volume mobile augmente et dépasse largement le volume du macropore (d'un facteur 10 pour le plus faible débit) confirmant les résultats de [Lamy et al., 2009].
- Le temps caractéristique de la dispersion augmente à mesure que le débit diminue, montrant que la dispersion est de plus en plus importante vis-à-vis de la convection lorsque le débit diminue.

### 3.5 Modification des modalités du transport d'un traceur entre le macropore et la matrice poreuse

À mesure que le débit diminue, le temps de séjour moyen du traceur dans la colonne macroporée (mais aussi dans la colonne homogène) devient de plus en plus grand, rendant le déplacement moyen du soluté par diffusion moléculaire au cours d'une expérience de traçage de plus en plus important.

Deux expériences permettant de modifier l'importance des échanges de soluté entre le macropore et la matrice poreuse sont présentées dans cette section. Dans la première expérience, l'eau saturant la colonne macroporée est remplacée par un mélange d'eau et de glycérol afin de diminuer le coefficient de diffusion moléculaire du traceur utilisé (l'ion bromure) et d'étudier l'influence du transport diffusif entre le macropore et la matrice poreuse sur la percée. Dans la seconde expérience, la colonne macroporée est remplacée par un tube de même diamètre et de même longueur que le macropore afin d'observer ce qui se produit lorsque le macropore est déconnecté de la matrice poreuse environnante.

#### 3.5.1 Modification du coefficient de diffusion moléculaire du bromure par ajout de glycérol

Si des échanges diffusifs latéraux ont lieu entre le macropore et la matrice poreuse, et que ces échanges sont responsables de l'épaulement observé, celui-ci devrait disparaître (ou au moins être moins visible) avec un traceur dont le coefficient de diffusion est plus faible.

L'ion bromure s'étant révélé être un bon traceur de l'eau dans les colonnes homogène et macroporée, nous avons choisi de continuer à procéder à des expériences de traçage au bromure de potassium mais en remplaçant l'eau saturant la colonne macroporée par un fluide newtonien plus visqueux. En effet, d'après la loi de Stokes-Einstein, le coefficient de diffusion d'un soluté dans une solution aqueuse est inversement proportionnel à la viscosité de celle-ci [Bockris and Reddy, 2001]. Ainsi, en augmentant la viscosité du liquide saturant la colonne, le coefficient de diffusion du soluté est réduit. Selon la loi de Stokes-Einstein

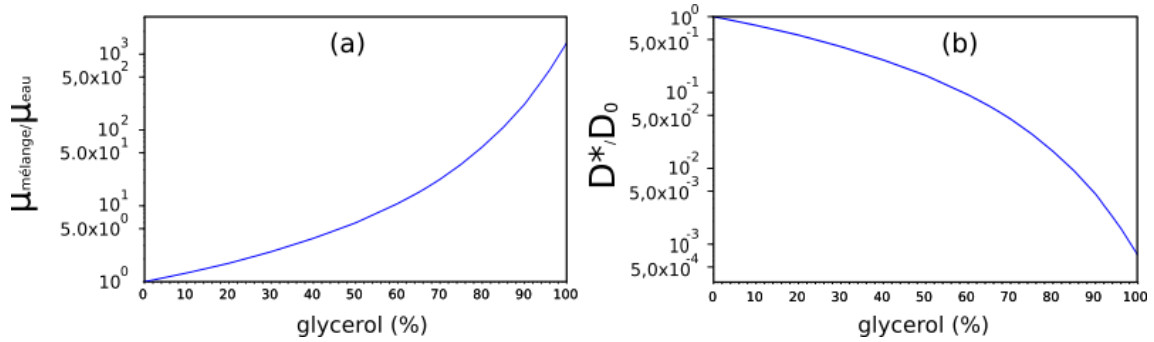


FIGURE 3.15: (a) Évolution de la viscosité (normalisée par la viscosité de l'eau) d'un mélange eau-glycérol, en fonction de la teneur en glycérol (pourcentage massique) (données de [Dorsey, 1940]). (b) Coefficient de diffusion du bromure dans un mélange eau-glycérol  $D^*$  (normalisé par le coefficient de diffusion du bromure dans l'eau  $D_0$ ) en fonction de la teneur en glycérol.  $D^*$  est déterminé à partir de la relation de Stokes-Einstein [Einstein, 1905].

[Einstein, 1905], le coefficient de diffusion d'une molécule est inversement proportionnel à la viscosité dynamique  $\mu$  :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu r}, \quad (3.8)$$

avec  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue, et  $r$  le rayon de la molécule diffusive.

Nous avons augmenté la viscosité des solutions de conditionnement et traçante en y rajoutant du glycérol (de marque Merck KGaA) qui a une viscosité plus forte que l'eau. En mélangeant de l'eau avec du glycérol, on peut obtenir une solution de viscosité choisie [Dorsey, 1940]. On peut voir l'évolution de la viscosité du mélange eau-glycérol, normalisée par la viscosité de l'eau, en fonction de la teneur en glycérol (pourcentage massique) en Figure 3.15 (a).

Le glycérol est un composé chimique constitué d'une chaîne de trois atomes de carbone de formule brute  $C_3H_8O_3$ . Il se dissout facilement grâce à ses trois groupes hydroxyles. Il présente la particularité d'avoir une viscosité dynamique très élevée :  $\mu = 1,49 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  à  $20^\circ\text{C}$ , soit plus de 1500 celle de l'eau à la même température. Sa masse molaire est de  $92,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et sa masse volumique est de  $1,26 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . À  $20^\circ\text{C}$ , on peut déterminer l'évolution du coefficient de diffusion du bromure dans le mélange eau ultrapure/glycérol en fonction de la teneur en glycérol. Le coefficient de diffusion du bromure dans l'eau ultrapure à  $20^\circ\text{C}$  vaut en effet  $D_{\text{Br}^-} = 2,080 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$  [Bockris and Reddy, 2001]; on peut donc en déduire la valeur du rayon de l'ion bromure à l'aide de la relation de Stokes-Einstein, puis la valeur du coefficient de diffusion de l'ion bromure dans un mélange eau-glycérol à l'aide de cette même relation et de l'évolution de la viscosité d'un tel mélange avec la teneur en glycérol. On a représenté l'évolution du coefficient de diffusion du bromure dans le mélange eau-glycérol, normalisé par le coefficient de diffusion du bromure dans l'eau, en fonction du pourcentage massique de la solution en glycérol, sur la

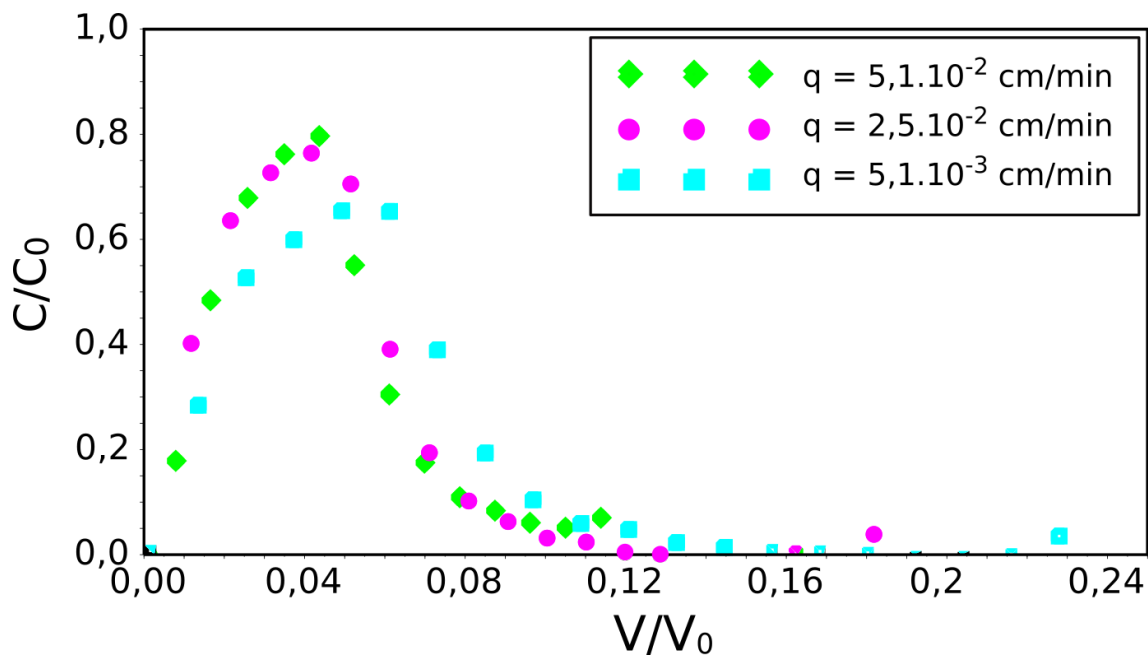


FIGURE 3.16: Courbes de percée du bromure dans un mélange eau-glycérol pour la colonne macroporée à trois débits différents. Mesures effectuées par spectrométrie de masse.

Figure 3.15 (b).

La mesure en continu de la conductivité électrique en sortie de colonne s'étant avérée plus imprécise lorsque le liquide saturant le milieu est constitué d'un mélange d'eau et de glycérol, nous avons procédé à des mesures analytiques de concentrations en ions bromure. Cependant, la présence de glycérol dans la solution nous empêche d'effectuer des mesures par chromatographie ionique pour le bromure. En effet, l'augmentation de la viscosité peut entraîner une augmentation de pression dans le circuit pouvant provoquer un arrêt préventif du système. De plus, il existe un risque important que le glycérol soit retenu dans la colonne de séparation des ions et affecte sa capacité de rétention. Une forte dilution des solutions collectées en sortie de colonne nous permettrait de pallier à ces problèmes mais les concentrations de chaque fraction diluée seraient proches de la limite de détection de l'appareil. Nous avons finalement effectué les mesures analytiques des concentrations en ions bromure par spectrométrie de masse (ICP-MS). Une nouvelle gamme d'étalonnage a été effectuée pour cet élément, qui n'avait jamais été dosé avec notre ICP-MS. La courbe d'étalonnage de  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  à  $400 \mu\text{g.L}^{-1}$  est visible en annexe B.1.2.2.

Trois débits caractéristiques ont été testés. Initialement, les mesures ont été effectuées sur deux débits élevés ( $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ cm.min}^{-1}$  et  $5,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$ ), un débit faible ( $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$ ) et un débit de transition ( $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$ ). Cependant, à débit constant, l'ajout de glycérol crée de la surpression dans le circuit ce qui a provoqué des fuites au niveau de plusieurs raccords pour le débit de  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ cm.min}^{-1}$ . Nous avons choisi de ne pas le garder. On peut voir les courbes de percée pour les trois débits en Figure 3.16.

L'influence du débit est ici moins visible qu'en Figure 3.7. Il n'apparaît pas d'épaulement

pour les débits inférieurs à  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Le transport par diffusion moléculaire, et plus précisément l'importance de l'échange latéral diffusif entre le macropore et la matrice poreuse (*cf.* discussion à la fin de la section 3.3.2), a donc un rôle important pour l'apparition de l'épaule observé sur les courbes de percée à faible débit lorsque la colonne macroporée est saturée en eau.

### 3.5.2 Traçage au bromure dans un tube simulant le macropore

Afin d'étudier les échanges de soluté entre le macropore et la matrice poreuse environnante, on peut comparer les courbes de percée de la colonne macroporée avec celles obtenues pour un tube cylindrique de dimensions identiques à celle du macropore. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence d'un macropore isolé sur l'élution du traceur  $\text{Br}^-$ , sans influence d'un milieu poreux environnant. Pour cela, un tube en PVC de même longueur et de même diamètre que le macropore dans la colonne (14,5 cm de long pour 3 mm de diamètre intérieur, soit un volume de tube  $V_{\text{tube}} = 1 \text{ mL}$ ) a été intégré dans le circuit et nous avons déterminé les courbes de percée en injectant 5,0 mL de solution de bromure de potassium et en mesurant en continu la conductivité électrique en sortie de tube.

Le tube est maintenu à ses extrémités afin de le garder rectiligne, car les déformations (torsion, angle...) peuvent modifier la percée d'un traceur. Le champ de vitesse d'un fluide newtonien s'écoulant en régime laminaire dans un tube courbé diffère de celui que l'on peut observer lorsque le tube est rectiligne (écoulement de Poiseuille) [Atwood and Golay, 1981]. Les effets des irrégularités dans les tubes ou chenaux ont été largement étudiés dans la littérature, notamment dans le domaine de la chromatographie liquide [Atwood and Golay, 1981] [Korenaga, 1989] [Koplik et al., 1993].

Dans cette partie consacrée à l'obtention de courbes de percée pour un tube, on ne raisonnera pas en terme de vitesse de Darcy mais en terme de débit volumique pour pouvoir facilement comparer les courbes de percée mesurées pour le tube et la colonne macroporée. En particulier, la normalisation de l'abscisse des courbes de percée se fait en divisant le volume injecté par le volume poreux de la colonne macroporée  $V_0$  (et non par le volume du tube).

Deux solutions de conditionnement et deux solutions de traçage ont été utilisées pour les expériences : une solution de conditionnement et une solution de traçage à base d'eau ultrapure, ainsi qu'une solution de conditionnement et une solution traçante à base d'un mélange d'eau ultrapure et de glycérol à une teneur massique de 50% (comme dans la section 3.5.1). Les concentrations en KBr dans les deux solutions de conditionnement et dans les deux solutions traçantes sont identiques à celles utilisées pour les expériences de traçage sur les colonnes homogène et macroporée (*cf.* section 2.2).

**Solution à base d'eau ultrapure :** Pour différents débits (compris entre  $0,05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $5 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), on obtient les courbes de percée normalisées représentées sur la Figure 3.17. On note l'influence du débit sur la forme de la percée du traceur. Pour un débit faible (entre  $0,05 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $0,2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ), la percée est symétrique et a la forme du

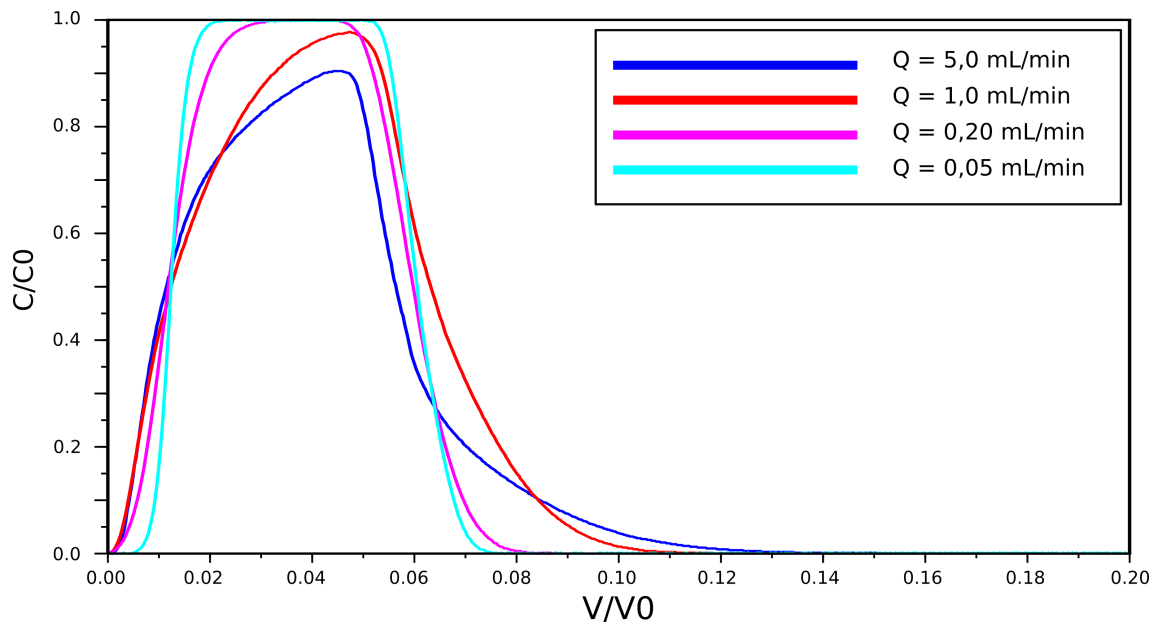


FIGURE 3.17: Courbes de percée normalisées après injection de 5 mL de KBr à différents débits pour un tube de mêmes dimensions que le macropore.

créneau de traceur injecté avec des atténuations sur les bords. En revanche, pour un débit élevé (supérieur à  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), on perd cette forme de créneau et on observe une percée beaucoup plus asymétrique avec une légère traînée. De plus, la valeur maximum atteinte par les courbes de percée est inférieure à 1 dans ce cas.

Comme pour la colonne macroporée, on constate l'existence d'une valeur seuil de débit en-deçà de laquelle les courbes de percée présentent la même allure générale et au-delà de laquelle les courbes de percée ont une autre allure. Cette transition est située entre  $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

En comparant deux cas extrêmes de percée aux débits de  $0,10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , dans le tube et dans la colonne macroporée (Figure 3.18), on constate sur les courbes bleues (débit fort de  $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) que les courbes de percée de la colonne macroporée et du tube ont des allures similaires, en particulier une asymétrie entre la montée et la descente et une valeur maximum du même ordre de grandeur. Le macropore se comporte comme un tube isolé en ayant peu d'échange avec le milieu poreux environnant pour les forts débits. La différence entre les deux courbes est peut-être liée au fait que les champs de vitesse dans le macropore et dans le tube sont nécessairement un peu différents. En effet, la vitesse de l'écoulement est nulle au niveau des bords intérieurs du tube, tandis que la vitesse d'écoulement aux frontières du macropore ne s'annule pas mais s'approche de la vitesse de pore. Par ailleurs, des échanges hydrauliques peuvent avoir lieu localement entre le macropore et la matrice poreuse environnante. La différence entre les courbes de percée de la colonne macroporée et du tube peut aussi être justifiée par la partition du débit dans la colonne entre le macropore et la matrice poreuse. En effet, nous avons montré au début de ce chapitre que le débit passant par le macropore représente de l'ordre de 90% du débit injecté : le débit ne transite donc pas uniquement par le macropore, contraire-



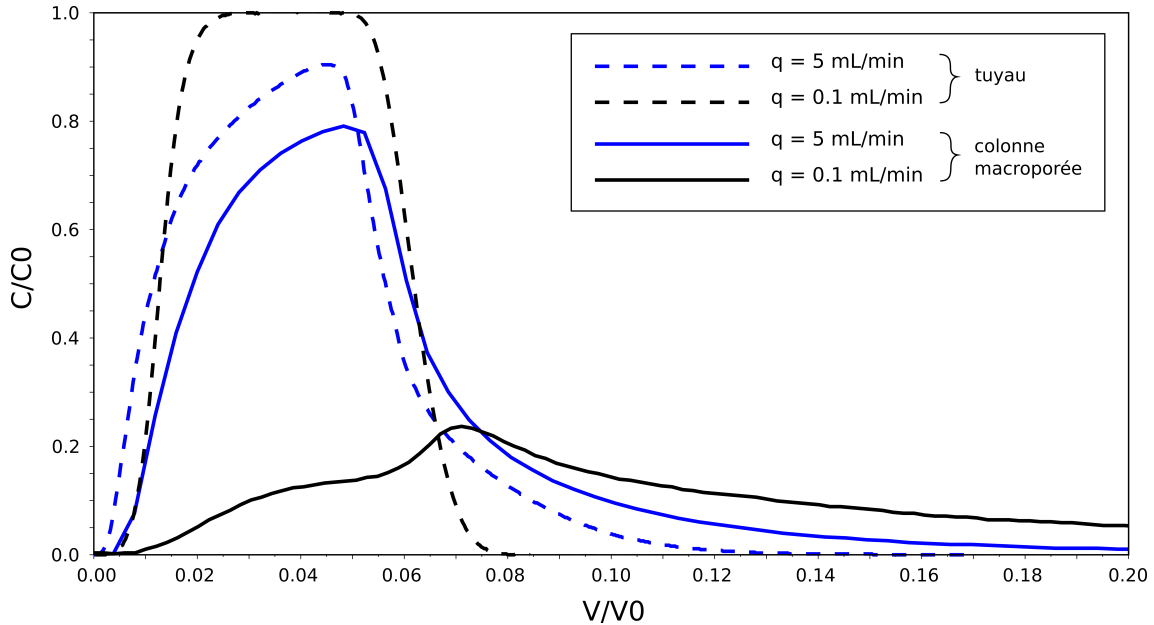


FIGURE 3.18: Courbes de percée normalisées pour la colonne macroporée et pour un tube de mêmes dimensions que celles du macropore à deux débits différents.

ment au cas du tube qui est traversé par la totalité du débit imposé. Cette remarque peut aussi expliquer que le début de la percée (les volumes morts ont été retirés) de la colonne macroporée est légèrement plus tardif que dans le tube, pour les deux débits sélectionnés.

En revanche, la différence de comportement est notable entre les deux courbes de percée pour un débit de  $0,10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . D'un créneau dans le cas du tube, on a un étalement de la percée avec une asymétrie importante entre la montée et la descente et l'apparition d'un épaulement pour la colonne macroporée. On peut noter qu'à ce débit le macropore ne peut plus être considéré comme un tube isolé de la matrice poreuse environnante et qu'il existe un échange de masse important entre le macropore et cette dernière. Cette remarque est en accord avec les conclusions des modèles CDE et MIM qui montrent que le volume visité est de plus en plus grand et dépasse largement les frontières du macropore pour des débits faibles (voir Tableau 3.7). À ce débit, on constate donc que le transport par diffusion joue un rôle important sur la percée dans le tube ayant les mêmes dimensions que le macropore (Figure 3.17). Ainsi, un échange de masse entre le macropore et la matrice poreuse environnante par diffusion moléculaire est à l'origine de la forme particulière (étalement et épaulement) des courbes de percée de la colonne macroporée à faible débit. On conçoit aisément que l'étalement est lié au fait qu'une fraction croissante du traceur injecté entre dans la matrice poreuse par diffusion lorsque le débit diminue : la vitesse moyenne de l'eau dans la matrice poreuse étant nettement plus faible que la vitesse moyenne de l'eau dans le macropore (*cf.* section 3.2), la percée du traceur s'en trouve ralentie. En revanche, l'origine physique de l'épaulement n'est pas claire et nous ne faisons que constater que son existence est liée à la valeur du coefficient de diffusion moléculaire du soluté.

**Solution à base du mélange eau/glycérol :** De la même manière que dans le paragraphe précédent, on utilise un mélange eau-glycérol pour étudier l'influence du coefficient de diffusion du bromure sur la percée dans le tuyau. Ainsi, on ajoute 50% en masse de glycérol dans la solution initiale de KBr afin de diviser par environ 5 le coefficient de diffusion du KBr dans la solution. Comme expliqué précédemment, le coefficient de diffusion du bromure devient  $D_{\text{Br}^-}^{\text{glyc}} \simeq 4.10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

On obtient pour différents débits d'injection les courbes de percée normalisées déterminées par conductivité électrique (Figure 3.19). Une baisse de précision des mesures crée de légères variations sur les courbes de conductivité électrique mesurées en continu. Comme pour la solution composée d'eau ultrapure, on peut constater l'influence du débit sur la percée du traceur. On note en particulier une forte asymétrie à débit élevé du fait de l'importance des effets convectifs. Cependant, à plus faible débit, on n'observe pas de percée quasi-rectangulaire comme sur la Figure 3.17. À débit fixé, les effets de diffusion moléculaire dans le mélange eau-glycérol sont plus faibles comparés à la solution à base d'eau ultrapure. Ainsi, lorsque la teneur massique en glycérol des solutions utilisées est de 50%, les effets convectifs jouent toujours un rôle prépondérant dans le transport pour la gamme de débit testés.

Cette étude confirme que le coefficient de diffusion du soluté a un rôle important sur la forme des courbes de percée lors de l'injection de traceur dans la colonne macroporée à débit faible. Si le coefficient de diffusion est diminué d'un facteur 5 comme dans cette dernière série d'expériences, la convection domine le déplacement dans le tube avec une percée variant peu pour un débit évoluant sur deux ordres de grandeurs. Les courbes de percée de la colonne macroporée avec un abaissement du coefficient de diffusion du KBr montrent un comportement similaire, suggérant qu'il y a peu d'échange entre le macropore et la matrice poreuse environnante dans ces conditions. Le macropore agit dans ce cas comme un tube pour chaque débit testé. De plus, l'épaule observé en l'absence de glycérol n'apparaît plus dans ces conditions.

### 3.5.3 Interprétation des courbes de percée obtenues avec le tube

L'importance relative du transport diffusif vis-à-vis du transport advectif est responsable de l'allure des courbes de percée obtenues pour le tube. L'interprétation de l'allure des courbes mesurées repose sur le raisonnement "microphysique" qui suit. Pour un débit suffisamment fort, le transport de soluté par advection domine. Dans ces conditions, le temps de séjour moyen du soluté dans le tube est faible et chaque molécule de soluté reste sur la ligne de courant sur laquelle elle se trouvait lorsqu'elle est entrée dans le macropore (on rappelle que pour un écoulement de Poiseuille dans un tube cylindrique, les lignes de courant sont toutes parallèles à l'axe du tube (*cf.* 1.1.2.6)). Le champ de vitesse d'un écoulement de Poiseuille n'étant pas uniforme, le temps de résidence de chaque molécule de soluté dans le système dépend fortement de sa distance à l'axe du tube, ce qui explique l'asymétrie de la percée à débit élevé [Levenspiel, 1999]. En revanche, lorsque le débit est plus faible et le temps de séjour moyen plus long, la diffusion moléculaire ne peut plus

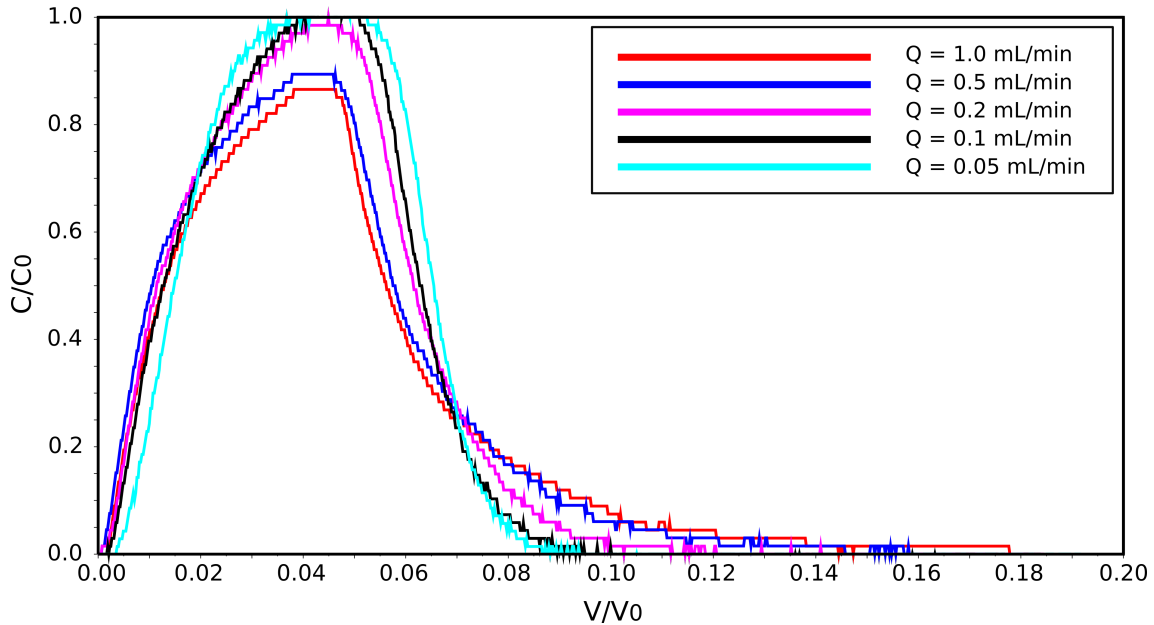


FIGURE 3.19: Courbes de percée normalisées après injection de 5 mL de KBr dans un tube simulant le macropore. Les solutions sont constituées d'un mélange de 50% en masse d'eau/glycérol.

être négligée et les molécules de soluté peuvent échantillonner la totalité de la section du tuyau pendant leur parcours dans le système.

Le temps caractéristique auquel le temps de séjour moyen des solutés  $t_s = V_{\text{tube}}/Q$  doit être comparé est le temps typique requis pour qu'un soluté de coefficient de diffusion  $D_0$  visite la totalité de la section circulaire du tube, soit  $\tau = d^2/(8D_0)$ ,  $d$  étant le diamètre du tube. Si  $t_s < \tau$ , les molécules de soluté n'ont pas le temps d'échantillonner la section du tube et chacune reste à proximité d'une ligne de courant donnée. En revanche, lorsque  $t_s \approx \tau$  ou  $t_s > \tau$ , les molécules de soluté ont le temps de visiter toute la section du tube pendant leur transport dans celui-ci [Ananthakrishnan et al., 1965]

Cette dernière situation correspond au régime de Taylor-Aris [Taylor, 1953], [Taylor, 1954], [Aris, 1956]. Dans ce régime, on montre que le transport du soluté peut-être modélisé de manière effective par l'équation d'advection-dispersion unidimensionnelle suivante (on note  $(Ox)$  l'axe du tube) [Brenner and Edwards, 1993]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -U \frac{\partial C}{\partial x} + D_{\text{TA}} \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.9)$$

$C(x, t)$  représente la concentration en soluté,  $U = 4Q/(\pi d^2)$  la vitesse moyenne de l'écoulement et  $D_{\text{TA}}$  le coefficient de dispersion de Taylor-Aris. Dans un tube cylindrique de diamètre  $d$  et de longueur  $L$ , ce coefficient vaut [Aris, 1956] :

$$D_{\text{TA}} = D_0 + \frac{1}{192} \frac{d^2 U^2}{D_0} \simeq \frac{1}{192} \frac{d^2 U^2}{D_0} \quad (3.10)$$

La seconde égalité vient de ce qu'en pratique,  $D_0 \ll d^2 U^2 / (192 D_0)$ . Après avoir injecté

Tableau 3.8: Rapports  $t_s/\tau$  et  $l_{TA}/l_{creneau}$  en fonction du débit injecté.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	0,05	0,020	1,0	5,0
$t_s/\tau$	2,3	$5,7 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
$l_{TA}/l_{creneau}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,6 \cdot 10^{-2}$	–	–

une impulsion de soluté en entrée de colonne à  $t = 0$ , le champ de concentration du soluté va adopter pour  $t > 0$  un profil gaussien centré en  $x = Ut$  avec un étalement selon  $x$  évoluant comme  $(D_{TA} t)^{1/2}$ . Lorsque le pic de concentration atteint la sortie du tube, en  $t_s = L/U$ , son étalement vaut environ  $l_{TA} = (D_{TA} L/U)^{1/2}$ .

Pour déterminer qualitativement la forme de la courbe de percée lorsqu'on injecte un créneau de soluté de concentration connue (comme dans les expériences que nous avons effectuées), il convient de comparer  $l_{TA}$  à la longueur du créneau  $l_{creneau}$ , définie comme le volume de solution traçante injecté divisé par la section du tube, c'est-à-dire  $l_{creneau} = 4V_{inj}/(\pi d^2)$ . Si  $l_{TA} \ll l_{creneau}$ , la courbe de percée ressemblera au créneau de solution traçante injecté avec une légère érosion sur les bords de largeur  $\delta \propto l_{TA}/l_{creneau}$  (lorsque la percée est représentée en fonction du volume injecté divisé par un volume de référence). En revanche, si  $l_{TA} \gg l_{creneau}$ , la courbe de percée aura une allure symétrique quasi-gaussienne proche de celle obtenue en injectant une impulsion pure dans le système.

Dans les expériences menées lorsque le tube est saturé d'une solution à base d'eau ultrapure, le volume de solution KBr injecté est  $V_{inj} = 5$  mL,  $d = 3$  mm,  $L = 14,5$  cm,  $D_0 = 2,08 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>. Les rapports  $t_s/\tau$  et  $l_{TA}/l_{creneau}$  sont indiqués dans le Tableau 3.8 pour les différents débits testés.

Les valeurs de  $t_s/\tau$  montrent que le transport au sein du tube saturé d'une solution à base d'eau ultrapure est dominé par l'advection pour les deux débits les plus élevés et par la dispersion de Taylor-Aris pour les deux débits les plus faibles (c'est particulièrement manifeste pour les deux débits extrêmes  $Q = 5,0$  mL.min<sup>-1</sup> et  $Q = 0,05$  mL.min<sup>-1</sup>). Les valeurs de  $l_{TA}/l_{creneau}$  pour les deux débits les plus élevés ne sont pas indiquées dans le Tableau 3.8 car elle ne fournissent aucune information utile puisque pour ces débits, le transport n'est pas dominé par la dispersion de Taylor-Aris (la longueur  $l_{TA}$  ne correspond donc alors à rien de physique). En revanche, pour les deux plus petits débits, on constate que  $l_{TA}/l_{creneau} < 5,6\%$ , ce qui signifie, d'après l'analyse précédente, que l'on s'attend à ce que les courbes de percée obtenues pour ces deux débits ressemblent au créneau de solution traçante injecté, et ce d'autant plus que le débit est faible puisque  $l_{TA}/l_{creneau} \propto \sqrt{Q}$ . C'est effectivement ce que l'on observe sur la Figure 3.17.

D'autre part, la Figure 3.19 montre que toutes les courbes de percée mesurées lorsque le tube est saturé d'un mélange d'eau et de glycérol sont fortement asymétriques. Aucune ne présente une allure proche de celle du créneau de solution traçante injecté. L'explication est la suivante : le rapport  $t_s/\tau$  lié à la diffusion moléculaire est dans ce cas réduit d'un facteur proche de 5 par rapport aux valeurs présentées dans le Tableau 3.8. On estime

en effet que le coefficient de diffusion du bromure dans le mélange eau-glycérol utilisé est environ 5 fois plus faible que le coefficient de diffusion du bromure dans l'eau. Pour le plus petit débit,  $Q = 0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , le rapport  $t_s/\tau$  vaut donc environ 0,4, une valeur sensiblement inférieure à 1. Ceci explique pourquoi les courbes de percée pour le tube saturé d'un mélange eau-glycérol ont une allure plus advective que celles obtenues lorsque le tube est saturé d'une solution à base d'eau ultrapure.

De prime abord, il peut sembler surprenant que l'effet de la dispersion de Taylor-Aris sur le créneau de solution traçante injecté soit moindre lorsque le débit diminue puisque dans ce cas, la diffusion moléculaire joue un rôle de plus en plus important dans le transport au sein du tube. Il n'y a là aucune contradiction : l'importance du transfert diffusif à l'échelle moléculaire conduit au régime de Taylor-Aris pour lequel la dispersion (à l'échelle macroscopique) est donnée par l'équation 3.10. Cette équation comprend deux termes :  $D_0$ , qui représente l'impact de la composante longitudinale du transport diffusif à l'échelle moléculaire sur la dispersion à l'échelle macroscopique et  $d^2U^2/(192 D_0)$ , terme lié à l'effet de la composante transversale du transport diffusif à l'échelle moléculaire combinée à l'existence d'un gradient de vitesse radial dans le tube. Ces deux composantes du coefficient de dispersion de Taylor-Aris évoluent de manière opposée lorsque  $D_0$  augmente. Néanmoins, en pratique,  $D_0 \ll d^2U^2/(192 D_0)$  ; la valeur du coefficient de dispersion de Taylor-Aris est donc dominée par l'effet du gradient de vitesse radial sur le transport à l'échelle macroscopique. Or, plus le temps caractéristique lié à la diffusion moléculaire transverse  $\tau$  est petit, plus la concentration en soluté peut s'uniformiser rapidement dans une section du tube conduisant ainsi à un moindre étalement du soluté. D'autre part, l'étalement d'un panache de traceur est d'autant plus important que la vitesse moyenne de l'écoulement  $U$  est élevée car dans un tube cylindrique, la vitesse de l'écoulement est comprise entre 0 (aux bords intérieurs du tube) et  $2U$  (sur l'axe du tube). Ces considérations qualitatives montrent que le coefficient de dispersion de Taylor-Aris croît avec  $\tau \propto d^2/D_0$  et avec  $U$ , conformément à l'équation 3.10. Pour un tube et un coefficient de diffusion moléculaire donnés, la dispersion est donc de plus en plus faible à mesure que le débit diminue.

#### Résultats importants :

- L'ajout de glycérol dans les solutions a permis d'y diminuer le coefficient de diffusion du KBr. Dans ce cas, on n'observe plus d'épaulement pour toute la gamme de débits testés.
- La différence de percée entre la colonne macroporée et un tube simulant le macropore montre que les échanges diffusifs entre le macropore et la matrice poreuse environnante deviennent de plus en plus importants lorsque le débit décroît.
- L'importance croissante des échanges diffusifs entre le macropore et la matrice poreuse environnante lorsque le débit diminue permet de rendre compte de l'étalement de plus en plus important des courbes de percée de la colonne macroporée. L'épaulement qui apparaît à petit débit en l'absence de glycérol pour cette colonne est manifestement lié à la diffusion moléculaire du soluté ; néanmoins, nous n'avons pas d'explication physique justifiant son existence.

## 3.6 Conclusion

### 3.6.1 Déplacement du bromure par diffusion moléculaire

Dans cette partie, on se propose d'estimer numériquement le déplacement d'un soluté par diffusion moléculaire afin de montrer que les ordres de grandeurs obtenus sont cohérents avec l'interprétation des résultats expérimentaux. Nous avons en effet indiqué que la modification de l'allure des courbes de percée obtenues pour la colonne macroporée lorsque le débit diminue (apparition d'un épaulement, traînée plus importante) est liée à l'importance prise par la composante diffusive du transport de soluté lorsque le débit diminue et en particulier à l'émergence d'un transfert de masse de plus en plus important entre le macropore et la matrice poreuse.

Dans un milieu homogène et infini à  $n$  dimensions ( $n = 1, 2$  ou  $3$ ), on peut montrer que le déplacement quadratique moyen d'une molécule de soluté provoqué par la diffusion moléculaire pendant une durée  $\Delta t$  vaut :

$$l_d^2 = 2nD_0\Delta t. \quad (3.11)$$

Dans la colonne macroporée, le temps de séjour moyen des molécules de soluté dans le macropore vaut environ  $t_s = V_{\text{macro}}/Q$  (d'après la section 3.2, nous savons en effet que l'essentiel du débit passe par le macropore). Dans le macropore, le déplacement quadratique moyen d'une molécule de soluté dans un plan transversal à l'axe de la colonne pendant le temps de séjour moyen  $t_s$  vaut donc environ  $l_{\perp}^2 = 4D_0V_{\text{macro}}/Q$  (ce résultat est approximatif car la colonne macroporée n'est pas un milieu homogène mais un milieu poreux géométriquement complexe). Numériquement,  $l_{\perp}$  vaut environ 3 mm pour le plus petit débit testé ( $Q = 0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et environ 0,3 mm pour le débit le plus élevé ( $Q = 5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Or, on rappelle que le diamètre du macropore de la colonne macroporée est environ égal à 3 mm. Le déplacement transversal  $l_{\perp}$ , négligeable devant le diamètre du macropore pour le débit le plus élevé, est en revanche comparable au diamètre du macropore pour le plus petit débit testé. Dans ce dernier cas, une fraction notable du soluté initialement présente dans le macropore (lors de son entrée dans la colonne) peut le quitter par diffusion moléculaire et se retrouver dans la matrice poreuse avoisinante. Ces calculs sont cohérents avec l'interprétation des résultats expérimentaux.

### 3.6.2 À propos du champ de vitesse dans la colonne macroporée

À la fin de la section 3.3.2, nous avons évoqué une hypothèse alternative à celle reposant sur la diffusion moléculaire pour expliquer l'allure des courbes de percée obtenues pour la colonne macroporée. L'épaulement observé à petit débit suggère que la percée est bimodale à débit faible. En effet, l'épaulement est un élément qui est souvent révélateur d'un système à double perméabilité [Buttle and Leigh, 1997], [Coppola et al., 2009a], [Lamy et al., 2009]. Néanmoins, cette interprétation a des incohérences : le pic, visible sur la figure 3.7 quel que soit le débit, correspondrait à une zone d'écoulement préférentiel comprenant le macropore et éventuellement une partie de la matrice poreuse avoisinante. Ce pic se

déplace vers la droite lorsque le débit diminue, ce qui implique que le volume visité associé à ce mode augmente et que la zone d'écoulement préférentiel s'étend. L'allure des lignes de courant au sein de la colonne macroporée dépendrait donc du débit et la taille de la zone des hautes vitesses diminuerait avec le débit (voir Figure 3.8 (a)). Nous reviendrons sur ce point un peu plus loin.

L'épaule correspondrait lui à un mode associé au reste de la matrice poreuse. Le problème, c'est que l'épaule apparaît avant le pic et donc que le mode lié au reste de la matrice poreuse serait en avance sur celui lié à l'écoulement préférentiel. Enfin, l'épaule et le pic sont proches (ils ne sont séparés que par moins de  $0,05 V/V_0$  pour tous les débits testés). Or, les calculs de la section 3.2 montrent que la vitesse moyenne de l'eau dans la matrice poreuse est beaucoup plus petite (au moins deux ordres de grandeur) que la vitesse moyenne dans le macropore. L'hypothèse alternative présente donc des incohérences.

Revenons à la question des lignes de courant (et donc du champ de vitesse) dans la colonne macroporée et de leur évolution éventuelle avec le débit injecté, évoquée dans l'hypothèse alternative. Pour le moment, nous n'avons raisonné qu'avec des modèles effectifs macroscopiques : double Darcy en 3.2, CDE et MIM en 3.4 et nous avons évoqué rapidement dans cette partie un modèle à double perméabilité. Pour mieux appréhender l'écoulement au sein de la colonne macroporée, on peut calculer le nombre de Reynolds de l'écoulement dans le macropore, de diamètre  $D_{\text{macro}}$  :

$$\text{Re}_{\text{macro}} = \frac{\rho_0 U D_{\text{macro}}}{\mu_0},$$

en supposant que la totalité du débit y passe.  $\rho_0$  est la masse volumique de l'eau,  $\mu_0$  la viscosité dynamique de l'eau et  $U = 4Q/(\pi D_{\text{macro}}^2)$  la vitesse moyenne de l'eau dans le macropore.  $\text{Re}_{\text{macro}}$  est un majorant du nombre de Reynolds "véritable" dans le macropore puisqu'une fraction du débit passe par la matrice poreuse et que le macropore réel est un peu plus grand qu'un cylindre de 3 mm de diamètre (*cf.* 2.1.1).  $\text{Re}_{\text{macro}}$  varie entre 0,36 (pour le plus petit débit testé  $Q = 0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) et 36 (pour le plus grand débit testé  $Q = 5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Pour le plus petit débit testé,  $\text{Re}_{\text{macro}}$  est nettement inférieur à 1 : nous pensons donc qu'à ce débit, le champ de vitesse de l'écoulement peut être décrit par l'approximation de Stokes [Guyon et al., 2001]. Or, en régime de Stokes, une modification du débit ne change pas l'allure de l'écoulement puisque le champ de vitesse divisé par la vitesse moyenne est invariant dans ce régime [Guyon et al., 2001]. L'hypothèse alternative, qui repose sur une extension de la zone d'écoulement préférentiel quand le débit diminue, ne paraît donc pas justifiée d'un point de vue hydrodynamique. L'étude du champ de vitesse au sein d'un milieu poreux granulaire macroporé que nous effectuerons dans le prochain chapitre permettra de conforter cette analyse.

Pour finir, c'est l'action du transport diffusif vers la matrice poreuse (permis par un temps de séjour plus long à faible débit) qui est responsable de l'allure des courbes de percée. En effet, à débit élevé, le transport dans la matrice poreuse est négligeable, car la quasi-totalité du traceur est transportée dans le macropore. En revanche, à faible débit, le soluté

a la possibilité de se déplacer latéralement, de manière significative, entre le macropore et la matrice poreuse par transport diffusif (voir Figure 3.8 (b)). Ce transfert de masse est responsable des modifications de l'allure des courbes de percée mesurées sur la colonne macroporée.





# Chapitre 4

## Transport du gadolinium dans les colonnes modèles et visualisation IRM

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Images et profils de référence des colonnes saturées en eau</b>	<b>102</b>
<b>4.2</b>	<b>Tests de différents traceurs IRM potentiels</b>	<b>103</b>
4.2.1	Injections de $Gd_2O_3$ , $D_2O$ et Gd-DTPA	103
4.2.2	Choix du traceur pour le suivi IRM	109
<b>4.3</b>	<b>Influence du débit sur la percée du Gd-DTPA</b>	<b>109</b>
4.3.1	Mesures préliminaires	110
4.3.2	Étude de l'influence du débit avec Gd-DTPA	112
4.3.3	Modèles CDE et MIM	116
4.3.4	Comparaison avec la percée du bromure	121
<b>4.4</b>	<b>Suivi IRM-RMN de la progression du Gd-DTPA</b>	<b>125</b>
4.4.1	Imagerie sur colonne homogène	125
4.4.2	Imagerie sur colonne macroporée	127

---

La RMN en générale et l'IRM en particulier, permet de suivre la progression d'un traceur paramagnétique dans un milieu opaque comme un milieu poreux. Il est ainsi possible de cartographier l'évolution temporelle de la concentration d'un traceur dans les colonnes modèles, et en particulier dans la colonne macroporée. Il est ainsi possible de distinguer la progression d'un traceur dans le macropore et dans la matrice poreuse. Après quelques mesures préliminaires effectuées sur les colonnes homogène et macroporée saturées en eau, différents traceurs IRM potentiels ( $Gd_2O_3$ ,  $D_2O$  et Gd-DTPA) sont testés dans la première partie. Nous présentons ensuite les courbes de percée du traceur Gd-DTPA dans les colonnes homogène et macroporée et en déduisons les paramètres hydrodispersifs de l'écoulement et du transport comme nous l'avons fait pour le bromure de potassium. Enfin, les résultats d'imagerie et les profils de concentration sont présentés et en particulier l'influence du débit sur la progression du Gd-DTPA dans la matrice poreuse.

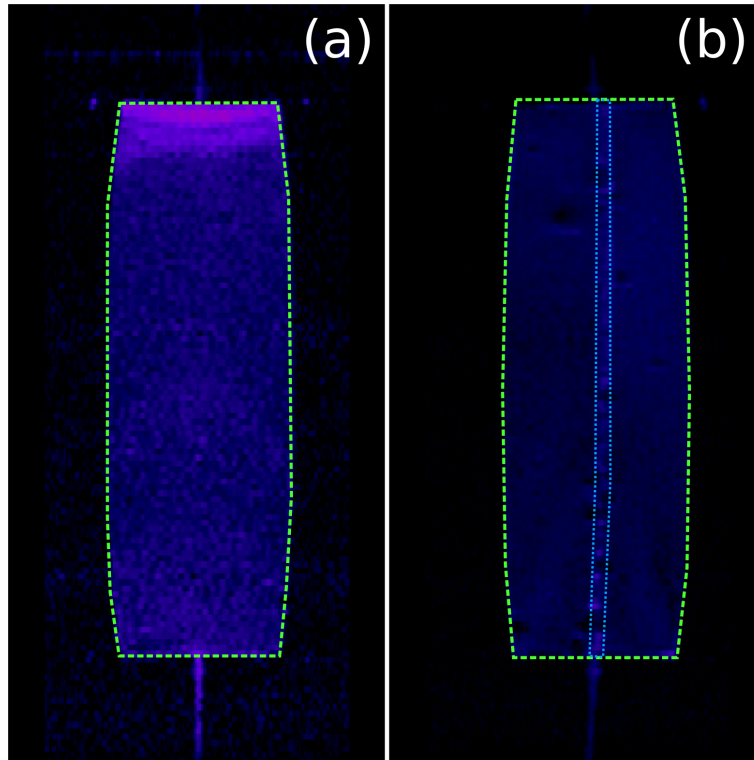


FIGURE 4.1: Images pondérées en  $T_1$  de (a) la colonne homogène ; (b) la colonne macroporée. Les colonnes sont saturées en eau.

#### 4.1 Images et profils de référence des colonnes saturées en eau

Les premières mesures IRM-RMN ont été effectuées sur les colonnes homogène et macroporée saturées en eau. Les images pondérées en  $T_1$  acquises sur la colonne homogène montrent une distribution relativement uniforme des temps de relaxation  $T_1$ , excepté au niveau de la partie haute de la colonne (Figure 4.1 (a)). Cette zone correspond au réservoir d'eau présent dans la colonne homogène. Sur les images pondérées en  $T_1$  acquises sur la colonne macroporée, le macropore est clairement visible et la matrice poreuse apparaît bien homogène (Figure 4.1 (b)). La différence d'intensité observée est liée au fait que l'eau relaxe plus rapidement dans la matrice poreuse (du fait de la proximité de surfaces solides) que dans le macropore et que pour une zone de taille donnée, la quantité d'eau présente dans la matrice poreuse est moindre que celle présente dans le macropore. On peut apercevoir des points noirs dans la matrice poreuse. Il s'agit d'artefacts provoqués par la présence de particules de fer présentes dans les billes de verre. On peut constater que les formes des frontières des colonnes et du macropore ne sont pas toujours rectilignes et sont déformées aux extrémités. Ces déformations sont dues au fait que le champ  $\vec{B}_0$  n'est pas parfaitement homogène (les lignes de champs ne sont pas parfaitement rectilignes) sur la totalité de la colonne. Ces biais et artefacts ne nous gênent pas pour la suite de l'étude.

Ces images de référence nous servent à délimiter les frontières des colonnes et du macropore, ainsi qu'à effectuer des comparaisons avec les images lors de l'entrée d'un traceur

dans les colonnes quand on procède à des injections de solution traçante. On peut facilement déterminer les limites de la colonne car la différence entre le milieu poreux et le tube en plexiglas contenant la colonne apparaît nettement. Les limites du macropore sont quant à elles perceptibles même si elles sont un peu moins visibles.

L'acquisition des profils  $T_1$  permet d'obtenir les temps de relaxation  $T_1$  moyennés sur des sections des colonnes. Des profils des temps de relaxation  $T_1$  sont visibles en Figure 4.2 pour la colonne homogène (a) et pour la colonne macroporée (b). Comme sur les images (Figure 4.1), l'influence du réservoir d'eau est bien visible au niveau de l'une des extrémités du profil de la colonne homogène ( $T_1$  est plus élevé dans la partie gauche du profil). Enfin, le profil de la colonne macroporée montre que le temps de relaxation  $T_1$  est plus uniforme que pour la colonne homogène.

## 4.2 Tests de différents traceurs IRM potentiels

### 4.2.1 Injections de $Gd_2O_3$ , $D_2O$ et Gd-DTPA

**$Gd_2O_3$**  : Nous avons commencé par effectuer des injections d'oxyde de gadolinium  $Gd_2O_3$ , concentré à  $2,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ , avec des acquisitions d'images pondérées en  $T_1$  de l'avancée de l'oxyde de gadolinium en fonction du volume de solution injecté dans la colonne macroporée. L'injection s'est faite à un débit mesuré de  $2,51 \text{ mL.min}^{-1}$  (gamme élevée de débit dans la cadre de notre travail), le volume de solution d'oxyde de gadolinium injecté est de  $5,0 \text{ mL}$  et les premières acquisitions IRM sont effectuées 15 minutes après le début de l'injection de la solution traçante dans le dispositif expérimental. Le temps d'acquisition est de 30 secondes par image. Quelques images sont présentées sur la Figure 4.3. La première image avant l'apparition de l'oxyde de gadolinium dans la colonne à  $V/V_0 = 0$  montre une nette différence de signal entre le macropore et la matrice poreuse. On constate pour  $V/V_0 = 0,07$  l'apparition d'un signal en bas de la colonne qui se répand dans la matrice poreuse. Après un certain temps, la zone dans le milieu poreux fortement concentrée en oxyde de gadolinium devient asymétrique et sa taille augmente plus vite en bas de la colonne. On peut supposer vu l'apparition de cette zone de forte concentration en oxyde de gadolinium que celui-ci s'adsorbe sur la matrice poreuse. Les mesures des courbes de percée du KBr ont montré que la quasi-totalité du bromure sortait de la colonne avant  $V/V_0 = 0,5$  (cf. 3.3.2). Les images de la Figure 4.3 montrent que  $Gd_2O_3$  ne se comporte pas de la même manière. Il semble rester plus longtemps dans la colonne ce qui suggère qu'il s'adsorbe probablement sur la phase solide. Après avoir désaturé la colonne avec de l'eau et vérifié sur les images IRM que les résidus de  $Gd_2O_3$  étaient évacués, nous avons testé un autre traceur IRM potentiel.

**$D_2O$**  : Nous avons testé l'eau lourde (invisible en IRM du proton), dont les propriétés physico-chimiques sont très proches de celles de l'eau normale (dite légère) et qui semble donc être une molécule prometteuse pour tracer l'eau au sein des colonnes modèles [Marcus, 1998]. Elle a déjà été utilisée dans des colonnes hétérogènes constituées de sable pour imager l'écoulement [Pohlmeier et al., 2009].

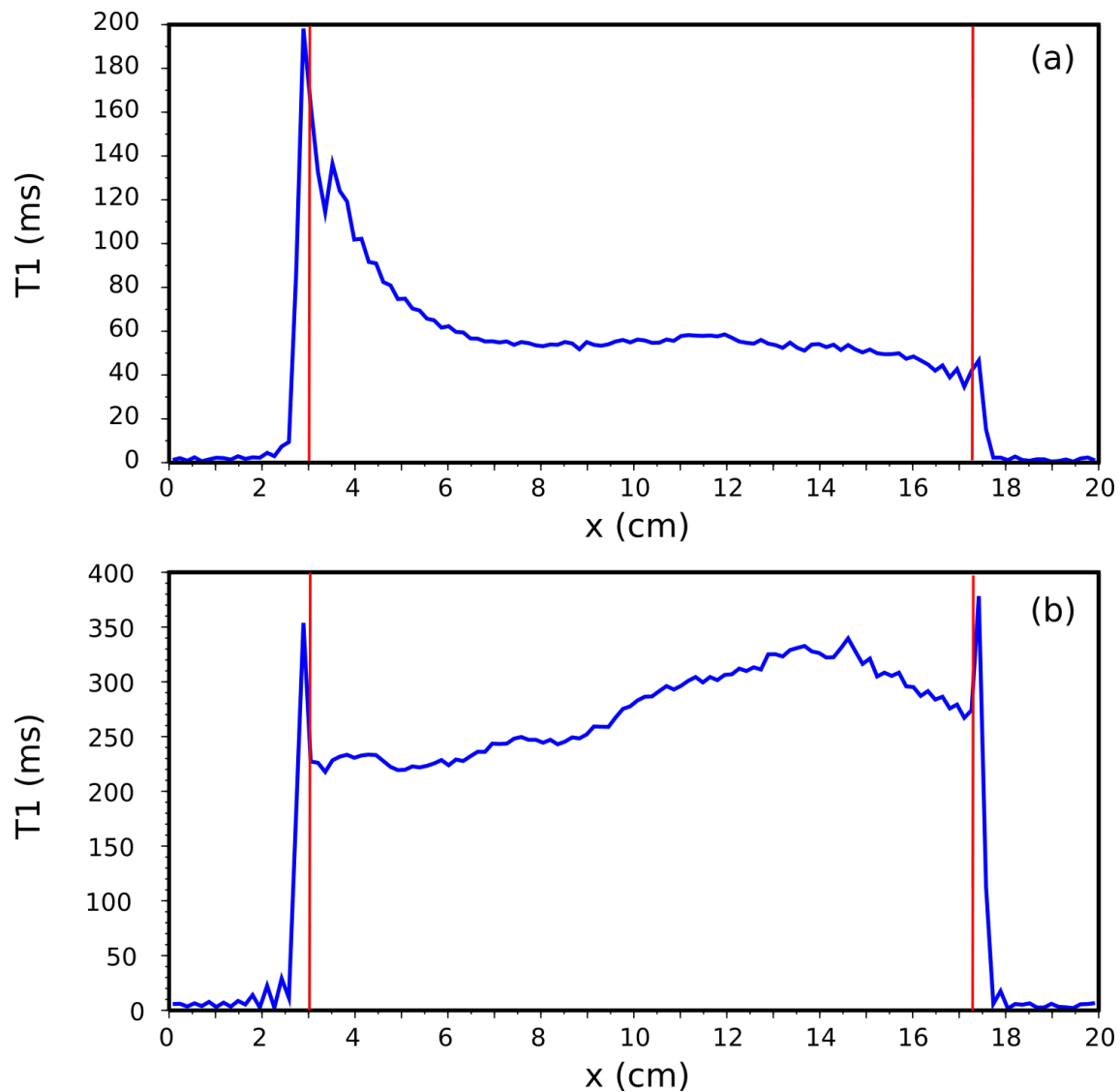


FIGURE 4.2: Profils pondérés en temps de relaxation  $T_1$  de (a) la colonne homogène; (b) la colonne macroporée. Les colonnes sont saturées en eau. Les lignes rouges correspondent aux limites des milieux poreux.

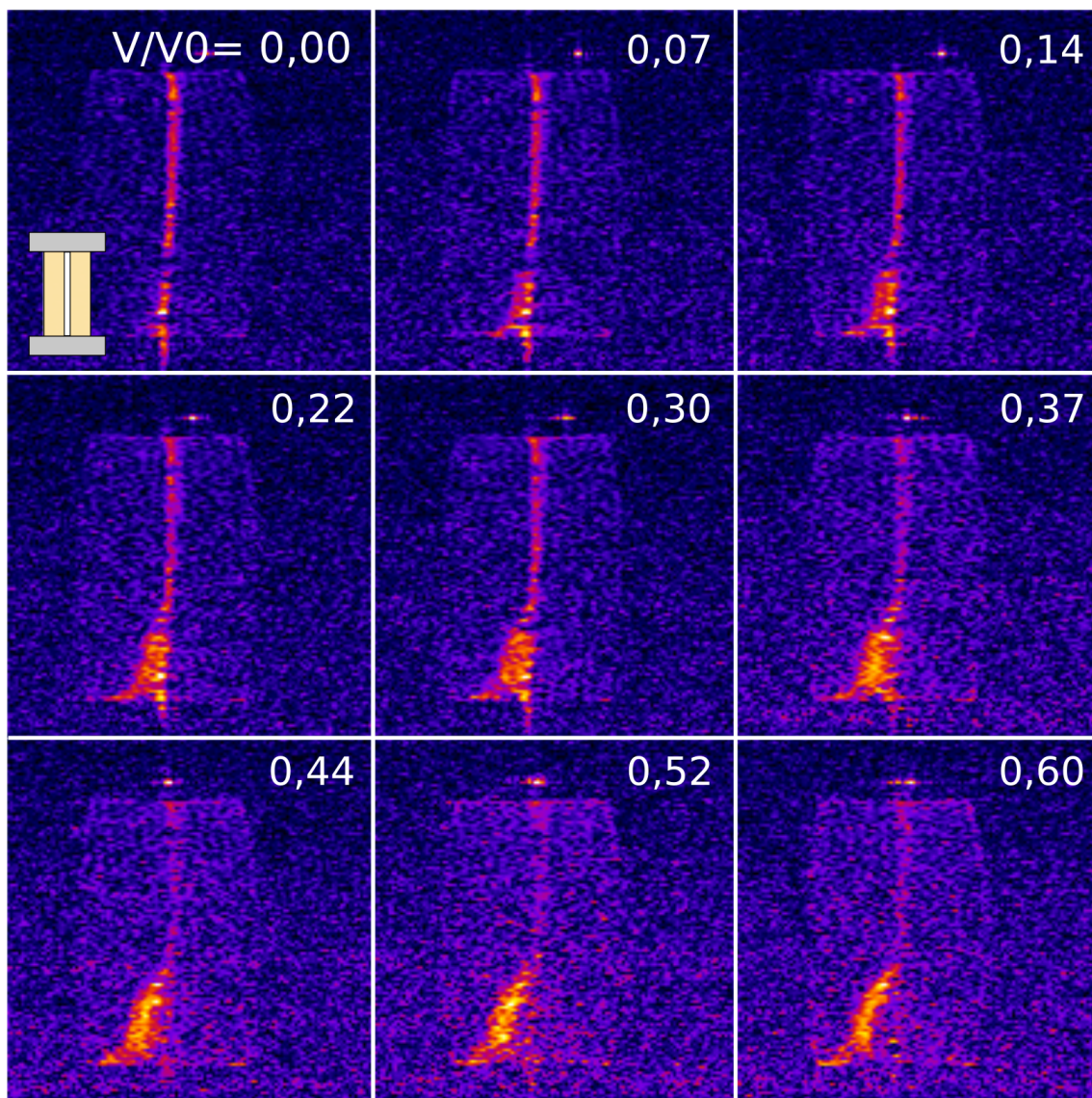


FIGURE 4.3: Images acquises suite à l'injection de 5,0 mL de  $Gd_2O_3$  à  $2,76 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à un débit de  $2,51 \text{ mL.min}^{-1}$  dans la colonne macroporée. (L'échelle de couleurs n'est pas identique d'une image à l'autre et le rapport longueur sur section de la colonne n'est pas respecté).



Un premier essai d'imagerie pondérée en densité de protons avec la colonne macroporée à un débit de  $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  avec l'injection de  $5,0 \text{ mL}$  de  $\text{D}_2\text{O}$  est présenté en Figure 4.4 ( $V/V_0 = 0$  correspond à l'entrée de l'eau lourde dans la colonne). Cette figure montre la différence des images brutes avec une image moyennée sur trois images de référence avant l'injection d'eau lourde. La progression est peu visible et montre une certaine dispersion rapide dans la matrice poreuse. Des profils 1D de densité de protons ont été mesurés dans cette même colonne à un débit plus élevé de  $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La moyenne de chaque profil sur la totalité de la colonne normalisé par un profil de référence donne l'évolution de la proportion de  $\text{H}_2\text{O}$  (et donc de l'opposé de la proportion en eau lourde) dans la totalité de la colonne (Figure 4.5). Cependant, la traînée est très longue, montrant que l'eau lourde met plus de temps à sortir qu'à entrer du fait de la présence d'eau immobile retardant la percée. Une augmentation du débit à  $3,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  pour  $V = 2 V_0$  n'a pas permis d'évacuer plus vite l'eau lourde, indiquant que si eau immobile il y a, celle-ci l'est restée.

Pour la colonne homogène, nous avons acquis des images de progression du  $\text{D}_2\text{O}$  à un débit de  $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure 4.6) et des profils indiquant l'évolution de la proportion d'eau lourde au sein de la colonne à un débit de  $2,32 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Figure 4.7). De la même manière que pour la colonne macroporée, l'entrée du  $\text{D}_2\text{O}$  est difficilement visible (Figure 4.6) dans la colonne homogène. La présence d'un réservoir d'eau en bas de la colonne homogène est clairement visible sur les images. Une bulle d'air résultant d'un défaut de saturation est visible sur les deuxième et troisième images. Les profils 1D moyennés sur toute la hauteur de la colonne montrent l'évolution de la proportion d'eau lourde dans celle-ci (Figure 4.7). Le signal semble baisser aussi rapidement qu'il monte, suggérant que l'eau lourde ne s'adsorbe pas sur la matrice solide et qu'il n'y a pas d'eau immobile impliquée dans le transport. La totalité de l'eau lourde est évacuée à  $V/V_0 = 1,7$ .

Néanmoins, le transport de l'eau lourde dans les colonnes modèles nous a interpellé. Pour toutes les injections, l'eau lourde semble avoir tendance à stagner en bas de la colonne, à proximité de l'entrée de la solution traçante<sup>1</sup>. À  $20^\circ\text{C}$ , l'eau lourde est 11% plus dense que l'eau légère et comme l'injection d'eau lourde se fait par le bas de la colonne, il est possible que ce contraste de densité ait un impact sur le transport de l'eau lourde. De plus, un phénomène d'échange d'isotope D et H peut se produire entre les molécules d'eau ( $\text{D}_2\text{O}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) et ainsi créer des molécules DHO dont le signal est la moyenne de celui de  $\text{D}_2\text{O}$  et de celui de  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce phénomène est difficilement différentiable de la diffusion moléculaire de l'eau lourde. Par ailleurs, la colle (qui contient une résine époxyde) utilisée pour coller les billes de verre entre elles est un réservoir de molécules d'eau piégées et immobiles qui peuvent échanger leurs protons avec le deutérium et ralentir la progression des noyaux de deutérium dans les colonnes.

**Gd-DTPA :** Nous avons finalement effectué des mesures similaires à celles effectuées avec l'oxyde de gadolinium (pondérées en  $T_1$ ) dans les colonnes macroporée et homogène

---

1. Visuellement, ce phénomène s'apprécie plus facilement en regardant une vidéo de l'injection plutôt qu'une sélection d'images IRM.

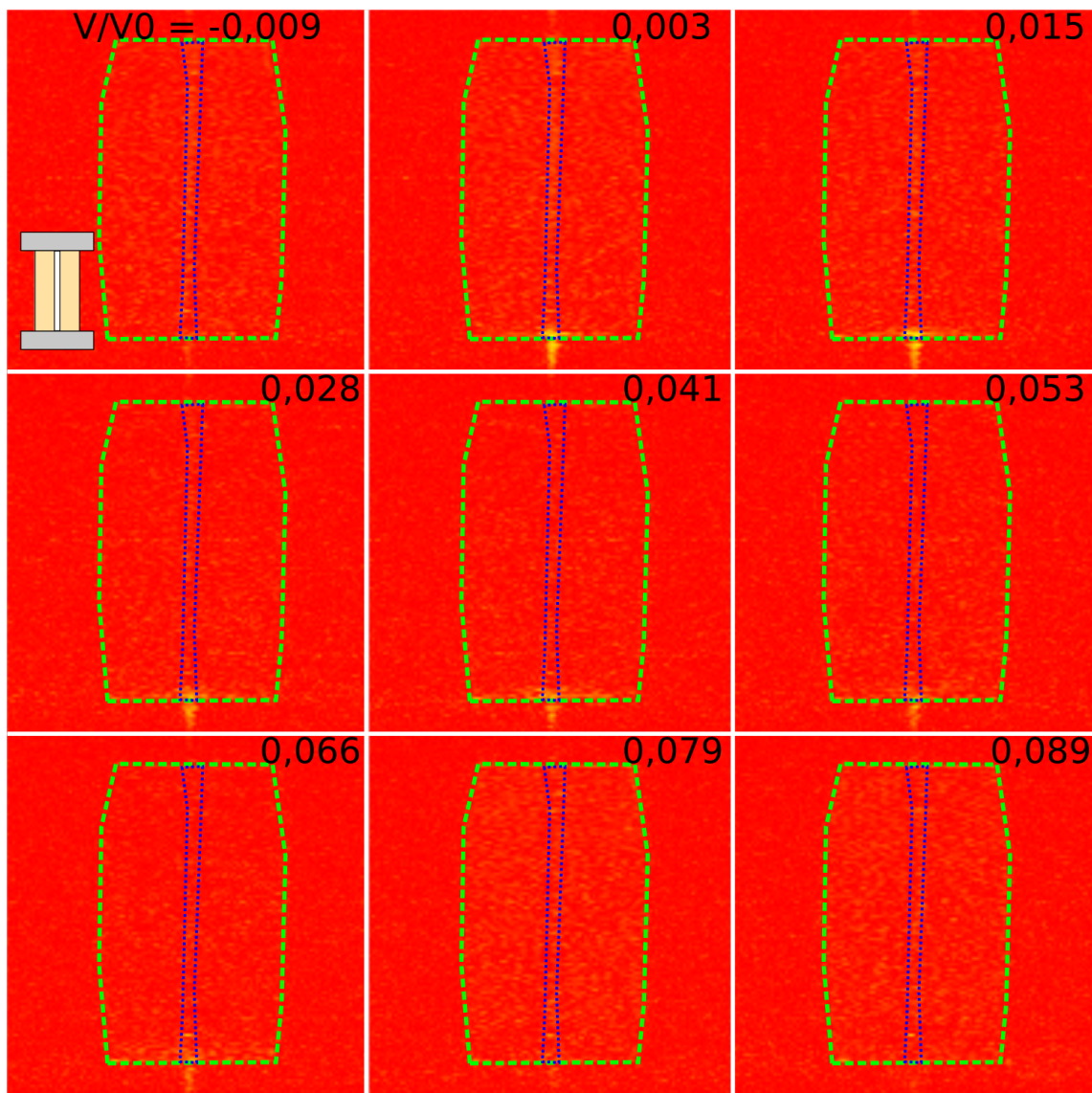


FIGURE 4.4: Images obtenues lors de l'injection de 5,0 mL de D<sub>2</sub>O (100%) à un débit de 0.0527 mL.min<sup>-1</sup> dans la colonne macroporée ( $V/V_0 = 0$  correspond à l'entrée de l'eau lourde dans la colonne).



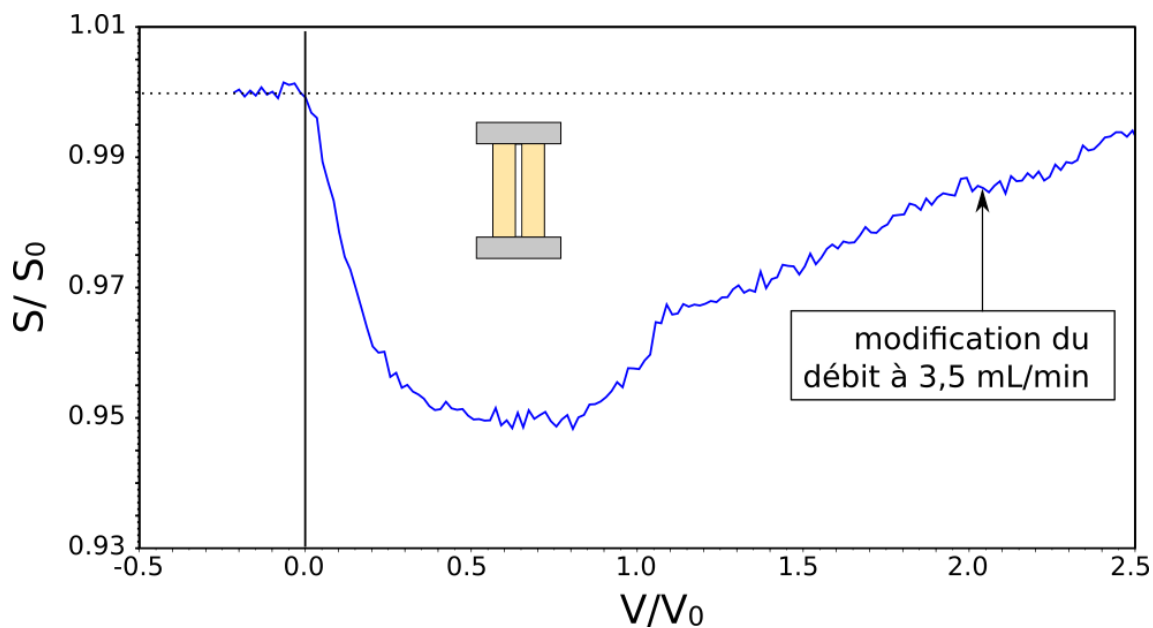


FIGURE 4.5: Evolution de la moyenne de l'amplitude normalisée du signal RMN mesuré à différentes cotes sur la totalité de la colonne macroporée. Injection de  $D_2O$  à  $1,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le débit a été modifié à partir de  $V = 2 V_0$  à  $3,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

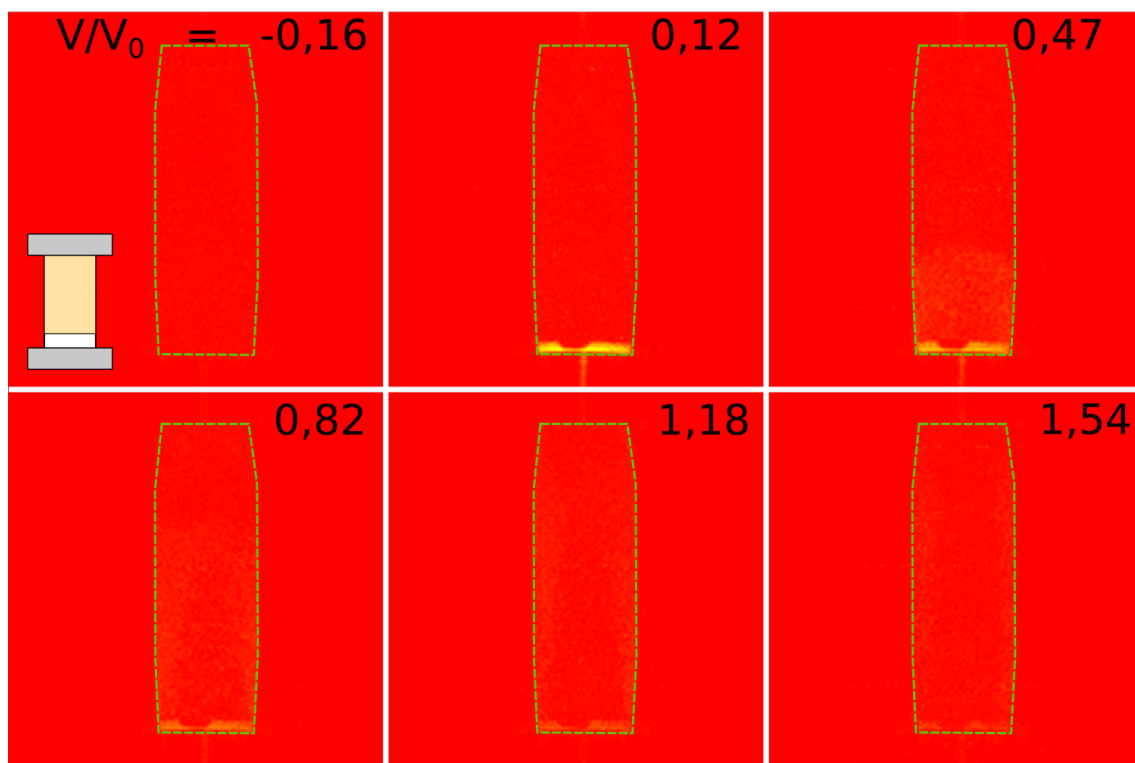


FIGURE 4.6: Images obtenues lors de l'injection de  $10,0 \text{ mL}$  de  $D_2O$  à un débit de  $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  dans la colonne homogène.

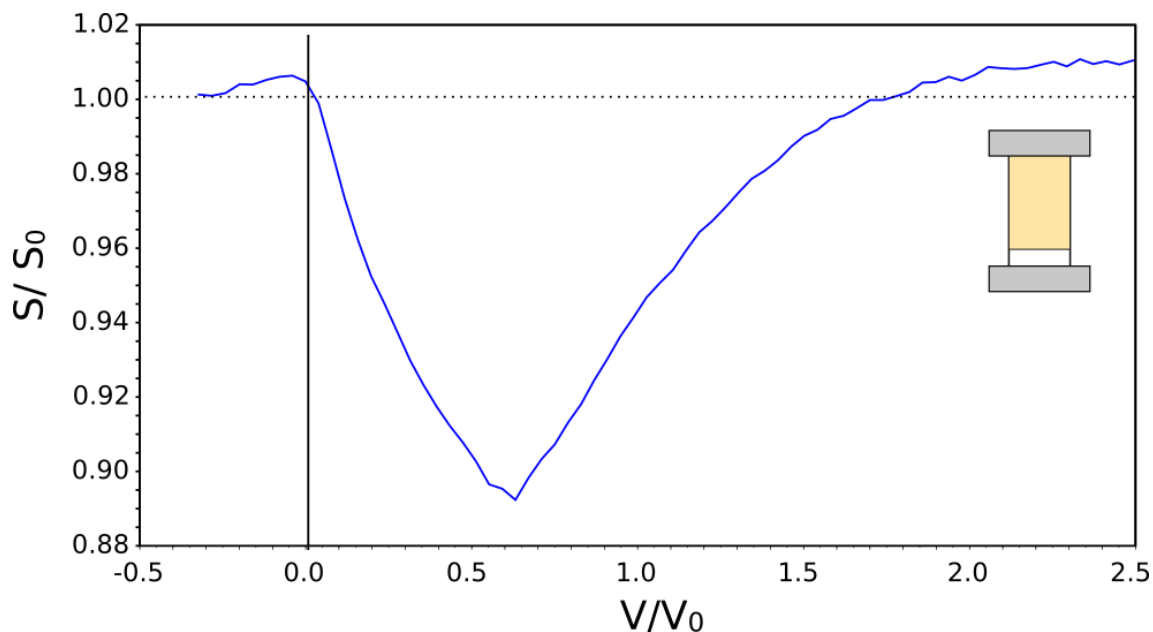


FIGURE 4.7: Évolution de la moyenne de l'amplitude normalisée du signal RMN mesuré à différentes cotes sur la totalité de la colonne homogène. Injection de  $D_2O$  à  $2,32 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

en utilisant cette fois du gadopentétate de diméglumine (Gd-DTPA), agent de contraste non toxique fréquemment utilisé en IRM médicale.

#### 4.2.2 Choix du traceur pour le suivi IRM

Le choix du traceur IRM n'est pas anodin et a requis de nombreux tests afin de trouver une substance ne réagissant pas avec la matrice solide des colonnes modèles, bien visible en IRM-RMN et adaptée à nos expérimentations. Ainsi, les expériences menées avec l'oxyde de gadolinium ont montré qu'il semble s'adsorber sur les billes et/ou sur la colle, tandis que les injections effectuées avec de l'eau lourde montrent qu'elle a tendance à stagner en bas de colonne. Nous avons ensuite testé une autre substance à base de gadolinium, le gadopentétate de diméglumine (Gd-DTPA), qui s'avère (comme nous le verrons dans le chapitre suivant 4.3.1.1) être inerte vis-à-vis du matériau constitutif des colonnes modèles et présente l'avantage d'être bien visible en IRM. Nous avons donc choisi d'utiliser cette substance qui peut être considérée comme un traceur IRM pour les colonnes modèles.

### 4.3 Influence du débit sur la percée du Gd-DTPA

Comme pour le bromure de potassium (*cf.* 3), nous avons étudié l'influence du débit sur la percée du Gd-DTPA dans les colonnes homogène et macroporée après injection de  $5,0 \text{ mL}$  de solution traçante de Gd-DTPA. Les données mesurées ont permis d'obtenir les paramètres hydrodispersifs du transport avec la méthode des moments et par l'utilisation des modèles CDE et MIM. En général, sauf mention contraire, trois réplicats ont été effectués pour chaque débit sur chacune des deux colonnes.

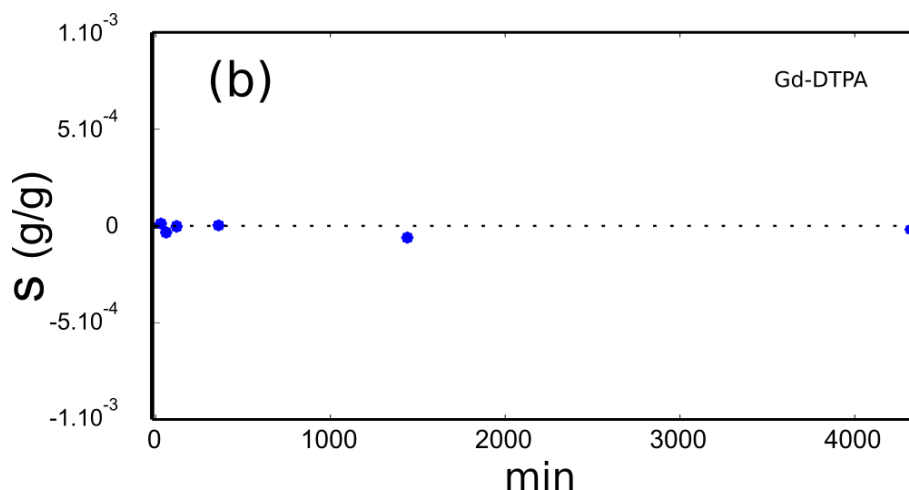


FIGURE 4.8: Courbe représentant la cinétique d'adsorption du Gd-DTPA entre 30 min et 3 jours.

### 4.3.1 Mesures préliminaires

#### 4.3.1.1 Quantification des phénomènes d'adsorption

Une courbe de cinétique d'adsorption, ainsi qu'une isotherme d'adsorption du Gd-DTPA sur la phase solide des colonnes ont été mesurées dans les mêmes conditions et suivant les mêmes protocoles que pour le KBr (*cf.* section 2.3). On ne dispose pas d'incertitude pour les mesures de concentration en Gd sur l'appareil de spectrométrie de masse. Le batch blanc n'a montré aucune adsorption du Gd-DTPA sur l'agitateur ou les parois du tube en polypropylène. Un premier type de mesure (cinétique d'adsorption) permet d'établir l'effet du temps d'exposition sur l'adsorption du traceur sur la phase solide. La concentration de la solution en Gd-DTPA est  $1.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>. 20 mL de solution sont mis en contact avec 10 g de phase solide. Les résultats en Figure 4.8 montrent qu'il n'y a pas d'adsorption du Gd-DTPA et qu'à temps d'exposition long (similaire au temps maximum dans les colonnes expérimentales) l'adsorption reste toujours négligeable.

Une isotherme d'adsorption a également été effectuée. Elle permet de caractériser les différences d'adsorption du traceur sur la phase solide en fonction de la concentration initiale en traceur. Les résultats sont visibles en Figure 4.9. Pour toutes les concentrations (qui correspondent à celles que l'on obtient dans les colonnes expérimentales) on ne constate pas d'adsorption. On constate une adsorption nulle du Gd-DTPA pour les temps allant jusqu'à 72 heures de contact, et ce pour toutes les concentrations. On peut donc établir que l'adsorption du Gd-DTPA sur la phase solide des colonnes est complètement négligeable et que le Gd-DTPA est un traceur de l'eau dans les colonnes expérimentales.

#### 4.3.1.2 Validation des mesures en continu de conductivité électrique par comparaison avec des techniques de chimie analytique

Comme pour le bromure de potassium (3.1.2), on commence par comparer les mesures en continu de conductivité électrique en sortie de colonne à des mesures de la concentration

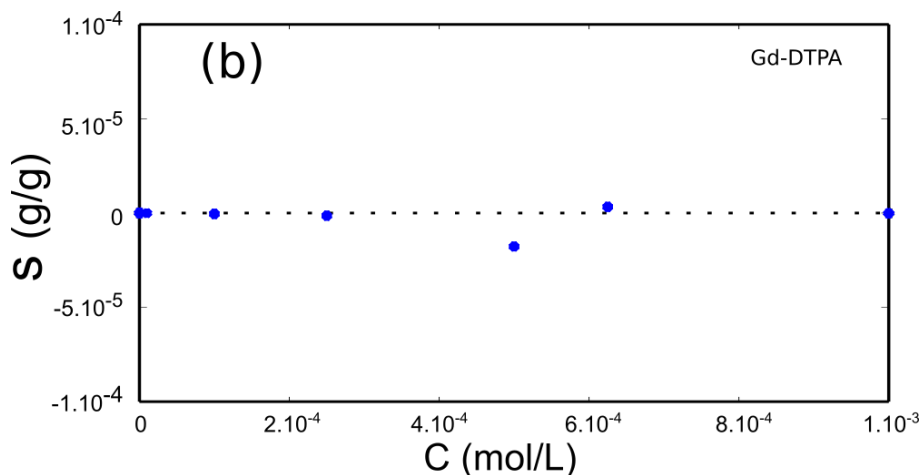


FIGURE 4.9: Courbe représentant l'isotherme d'adsorption du Gd-DTPA sur un échantillon de concentrations obtenues dans les colonnes expérimentales.

en élément Gd par spectrométrie de masse ou spectrométrie RMN, effectuées sur des fractions d'éluat collectées.

Les mesures analytiques de concentration en élément Gd ont été effectuées avec un spectromètre de masse (ICP MS Varian 820-MS) et un spectromètre RMN (minispec mq20 Bruker). Les protocoles de mesure sur les appareils (étalonnage, incertitudes de mesure) ainsi que la comparaison des données pour les deux colonnes sont présentés en Annexe B.1.2.1 pour la spectrométrie de masse et en Annexe C.1.2 pour la spectrométrie RMN. À partir d'un nuage de points entre les deux jeux de données, une régression linéaire d'ordre 1 a été effectuée. Les résultats bruts sont visibles en Annexe C.2. Les résultats de corrélation entre les données (calculées avec l'équation 3.1), les bilans de masse déduits de la méthode des moments à partir des mesures de conductivité électrique  $BM_\sigma$  et à partir des mesures analytiques par spectrométrie de masse  $BM_{an}$ , ainsi que les coefficients directeurs  $a$  et les ordonnées à l'origine  $b$  des régressions linéaires entre les mesures analytiques ( $C/C_0$ ) et la conductivité électrique ( $\sigma/\sigma_0$ ) pour lesquels  $C(t)/C_0 = a * \sigma(t)/\sigma_0 + b$  sont présentés dans le Tableau 4.1. Les coefficients de corrélation sont tous supérieurs à 0,86 et très proches de 1 pour la colonne macroporée. On constate que les coefficients directeurs  $a$  pour la colonne macroporée sont supérieurs à 1, suggérant que les mesures de conductivité électrique sous-estiment la quantité de Gd.

Pour la colonne homogène, les coefficients directeurs sont supérieurs à 1 et augmentent lorsque le débit diminue. Comme on peut le voir sur les Figures C.6 et C.7 en Annexe C.2, la valeur normalisée de la conductivité électrique de l'injection du Gd-DTPA dans la colonne homogène est bien inférieure à celle déterminée par spectrométrie de masse. La conductivité électrique normalisée n'est donc pas une mesure fiable de la concentration normalisée en Gd-DTPA pour la colonne homogène. Le DTPA présentant cinq acidités différentes, la charge et donc le coefficient de conductivité du Gd-DTPA dépendent probablement fortement du pH ce qui explique peut-être la mauvaise corrélation observée.

Tableau 4.1: Comparaison des jeux de données de conductivité électrique et spectrométrie de masse (ICP-MS) ou spectrométrie RMN (RMN) sur les colonnes macroporée (M) et homogène (H) après injection de 5 mL de solution de Gd-DTPA. Le coefficient de corrélation  $r$ , le coefficient directeur  $a$  et l'ordonnée à l'origine  $b$  sont déterminés par régression linéaire, tandis que les bilans de masse sont établis à partir des jeux de données par la méthode des moments.

Colonne	$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	Mesure <sub>an</sub>	$r$	$a$	$b$	$BM_\sigma$	$BM_{an}$
M	2,0	ICP-MS	0,99	1,11	-0,007	0,81	0,35
	0,50	ICP-MS	0,99	1,11	-0,006	0,76	0,65
	0,50	RMN	0,99	1,07	-0,003	0,76	0,70
H	0,50	ICP-MS	0,98	1,85	-0,0002	-	0,79
	0,20	ICP-MS	0,90	2,79	-0,012	-	0,94
	0,10	ICP-MS	0,86	3,64	0,007	-	0,68

### 4.3.2 Étude de l'influence du débit avec Gd-DTPA

De la même manière que pour le KBr, l'influence du débit sur la percée est étudiée. Comme on a pu le voir dans la section validation des mesures de conductivité électrique pour le Gd-DTPA, celles-ci ne permettent pas d'obtenir une bonne estimation de la variation de la concentration en élément Gd dans la colonne homogène. Ainsi, pour l'étude des courbes de percée de la colonne homogène après injection de Gd-DTPA, sont présentées les mesures analytiques de concentration en Gd par ICP-MS. Enfin, les expériences de traçage ont toutes été effectuées en utilisant les mêmes débits d'injection que pour le bromure de potassium (ces débits figurent au début de la section 3.3).

#### 4.3.2.1 Courbes de percée de la colonne homogène (Gd-DTPA)

On peut voir sur la Figure 4.10 les courbes de percée normalisées de l'injection Gd-DTPA dans la colonne homogène déterminées par spectrométrie de masse. Les mesures ont été effectuées avec le réservoir situé en entrée de colonne. Les mesures ICP-MS de l'évolution de la concentration pour un débit de  $5,1 \cdot 10^{-2}$  cm.min<sup>-1</sup> n'ont pas permis, par deux fois, d'obtenir des résultats fiables.

Les courbes présentent un comportement similaire à celles du KBr avec le réservoir situé en entrée de colonne (*cf.* 3.3.1.2). En effet, l'asymétrie des courbes s'accroît et la concentration normalisée maximum atteinte diminue quand le débit augmente. En revanche, on peut remarquer que la percée débute à  $1 V_0$  et tout le traceur met  $3 V_0$  à s'évacuer, suggérant que le Gd-DTPA subit un retard plus important comparé au KBr. Pour le Gd-DTPA, nous n'avons pas effectué d'expériences de percée avec le réservoir placé en sortie de colonne.

Un traitement des données de percée est effectué avec la méthode des moments et nous donne les bilans de masse et les facteurs de retard (Tableau 4.2). Les bilans de masse sont

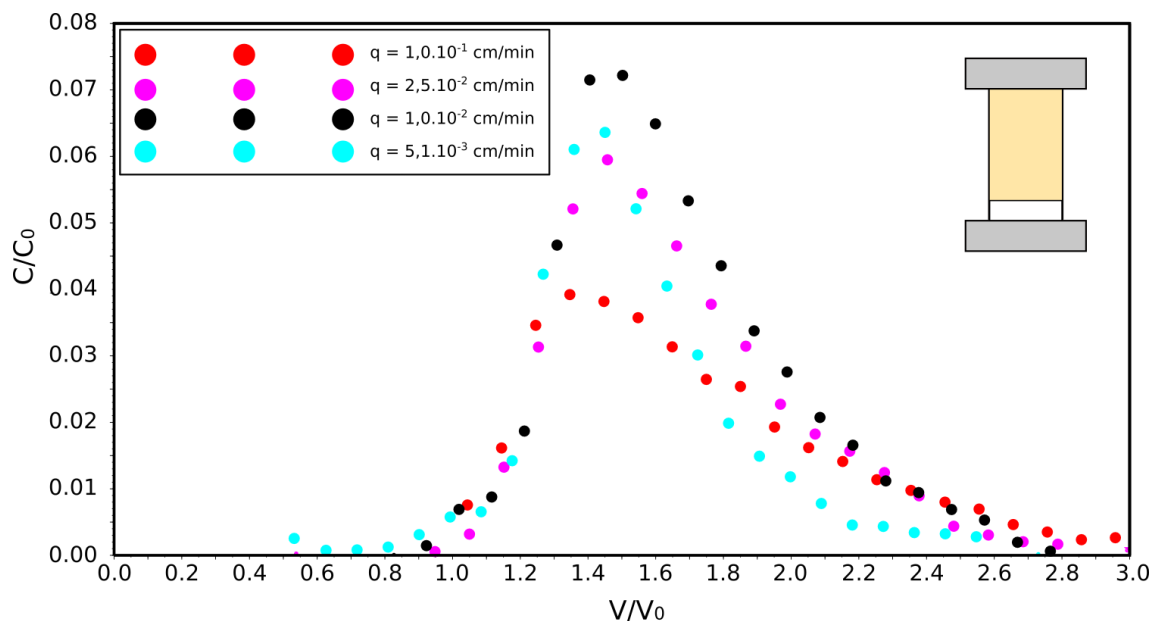


FIGURE 4.10: Influence du débit d'injection sur les courbes de percée mesurées par spectrométrie de masse pour la colonne homogène après injection de 5,0 mL de solution traçante de Gd-DTPA.

Tableau 4.2: Bilans de masse (BM) et facteurs de retard ( $R$ ) déterminés à partir des courbes de percée du Gd-DTPA dans la colonne homogène avec la méthode des moments.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	0,10	0,20	0,50	2,0
$q$ (cm.min <sup>-1</sup> )	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
BM	0,79	1,05	0,83	0,71
$R$	1,53	1,65	1,65	1,69
$V_{\text{visité}}$ (mL)	155	167	167	171

supérieurs à 0,7 et les facteurs de retard sont tous du même ordre de grandeur (autour de 1,6) et semblent augmenter légèrement avec le débit. Les bilans de masse inférieurs à 1 peuvent être dus à la présence résiduelle de traceur dans la colonne ou éventuellement à des imprécisions des mesures par spectrométrie de masse. Les facteurs de retard supérieurs à 1 montrent que le traceur est ralenti dans sa progression dans la colonne comparé à un bon traceur de l'eau. Les volumes visités déduits des facteurs de retard, compris entre 150 mL à 170 mL, montrent que le traceur visite un volume d'eau plus grand que celui du volume poreux  $V_0$ . Il s'agit peut-être d'une conséquence de la présence d'un réservoir d'eau dans la colonne homogène ralentissant son élution.

Les courbes de percée obtenues pour le Gd-DTPA (Figure 4.10) ont la même allure que celles mesurées pour KBr (Figure 3.5). L'interprétation fournie en 3.3.1.2 peut donc à nouveau être invoquée : nous pensons que l'asymétrie des courbes de percée est liée à la présence d'un réservoir d'eau en entrée de la colonne homogène et à l'existence de recirculations de l'écoulement qui deviennent de plus en plus marquées à mesure que le débit

d'injection augmente. Une partie du traceur injecté se retrouve alors piégée dans ces recirculations et ne peut les quitter et rentrer dans le milieu poreux qu'à l'issue d'une première phase lente de transport diffusif.

Nous n'avons pas eu le temps d'obtenir des courbes de percée du Gd-DTPA en retournant la colonne homogène de façon à ce que le réservoir se trouve en sortie de colonne, mais on peut penser que le comportement des courbes de percée du Gd-DTPA serait également identique à celui du KBr dans cette configuration. On s'attend donc à obtenir des percées beaucoup plus symétriques dans ce cas. Pour la visualisation du Gd-DTPA avec l'IRM, il est donc préférable d'injecter le traceur dans la colonne avec le réservoir d'eau situé en sortie de colonne.

#### 4.3.2.2 Courbes de percée de la colonne macroporée (GD-DTPA)

Les courbes de percée obtenues après injection de Gd-DTPA dans la colonne macroporée sont visibles en Figure 4.11. Il s'agit des mesures de la conductivité électrique normalisée (traits continus) et des mesures de la concentration en élément Gd par spectrométrie de masse (pointillés) pour les débits compris entre  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  et des seules mesures de concentration en élément Gd par spectrométrie de masse pour les débits compris entre  $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  (à cause de la corrélation médiocre entre mesures par conductivité électrique et mesures par spectrométrie de masse pour ces derniers débits). Les mesures de conductivité électrique et par spectrométrie de masse pour la percée au débit de  $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  n'ont pas permis d'obtenir des résultats fiables.

La quasi-totalité du traceur percole autour de  $0,3 V_0$ , soit 20 mL plus tôt que pour le KBr. L'influence du débit se caractérise ici par une modification de la valeur maximum atteinte par les courbes de percée autour d'une valeur seuil comprise entre  $5,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  et  $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ . En revanche, et contrairement au cas du KBr pour la colonne macroporée (voir Figure 3.7), la différence de percée du Gd-DTPA entre les débits élevés et faibles ne se caractérise pas par l'apparition d'un épaulement pour ces derniers mais uniquement par une moindre croissance des courbes de percée.

Un traitement des données de percée avec la méthode des moments nous donne les bilans de masse et facteurs de retard visibles dans le Tableau 4.3 (les valeurs obtenues sont la moyenne de deux réplicats). Les bilans de masse pour tous les débits testés sont relativement faibles (de 0,60 à 0,90), suggérant qu'une part du traceur injecté est restée piégée dans la matrice poreuse. Une légère influence du débit sur le bilan de masse peut être notée ; plus le débit est faible, plus le bilan de masse est éloigné de 1. Les facteurs de retard, compris entre 0,06 et 0,11, montrent également une légère influence du débit sur le volume impliqué dans le transport (de 4 mL à 7 mL lorsque le débit décroît). Ces volumes impliqués dans le transport de Gd-DTPA sont beaucoup plus faibles que les volumes impliqués dans le transport de KBr dans la gamme des débits faibles (voir Tableau 3.4).

Les courbes de percée du Gd-DTPA dans la colonne macroporée montrent que le traceur

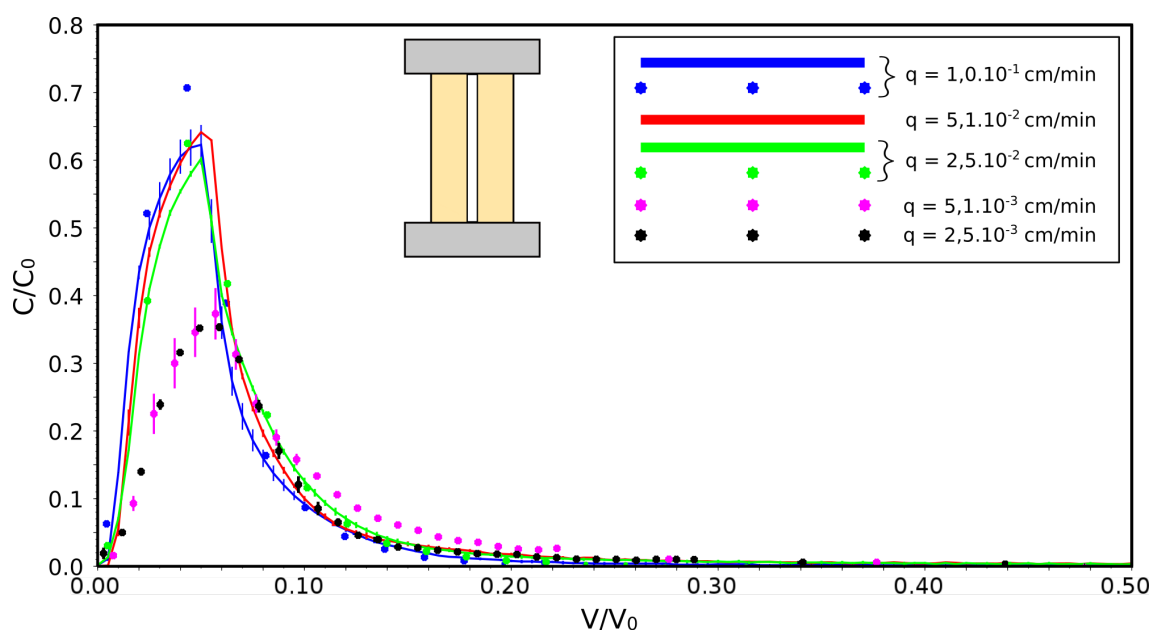


FIGURE 4.11: Influence du débit d'injection sur les courbes de percée mesurées pour la colonne macroporée après injection de 5,0 mL de solution traçante de Gd-DTPA. Les traits continus correspondent aux mesures de conductivité électrique et les points correspondent aux mesures de la concentration en Gd par spectrométrie de masse.

Tableau 4.3: Bilans de masse (BM) et facteurs de retard ( $R$ ) déterminés à partir des courbes de percée du Gd-DTPA dans la colonne macroporée avec la méthode des moments.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	0,05	0,10	0,50	1,0	2,0
$q$ (cm.min <sup>-1</sup> )	$2,5.10^{-3}$	$5,1.10^{-3}$	$2,5.10^{-2}$	$5,1.10^{-2}$	$1,0.10^{-1}$
BM	0,59	0,65	0,79	0,87	0,76
$R$	0,09	0,11	0,06	0,09	0,06
$V_{\text{visité}}$ (mL)	7,1	8,4	5,5	7,4	4,2



passé essentiellement dans le macropore et traverse un volume appartenant à la matrice poreuse relativement faible. L'allure globale des courbes de percée du Gd-DTPA dans la colonne macroporée reste la même quel que soit le débit injecté. En particulier, et contrairement à ce qui se passe avec le bromure de potassium, on ne constate l'apparition d'aucun épaulement dans la gamme de débits injectés.

#### 4.3.3 Modèles CDE et MIM

De la même manière que pour le bromure de potassium, les données de percée (mesures en continu de la conductivité électrique et mesures discrètes par spectrométrie de masse) ont été inversées avec HYDRUS-1D pour deux modèles 1D (CDE et MIM) afin d'obtenir les paramètres hydrodispersifs (teneur en eau, dispersivité pour les deux modèles et teneur en eau immobile et taux d'échange de masse pour le modèle MIM).

##### 4.3.3.1 Colonne homogène

Pour la colonne homogène avec le réservoir en bas, on obtient les paramètres hydrodispersifs optimisés avec les modèles CDE et MIM pour quatre débits différents présentés dans le Tableau 4.4. Les teneurs en eau impliquées dans le transport pour les modèles CDE et MIM sont toutes supérieures à la porosité mesurée de la colonne homogène et du même ordre de grandeur que les teneurs en eau obtenues avec la méthode des moments (autour de 0,50 à 0,60 pour un débit croissant). Ce volume largement supérieur au volume poreux est probablement lié à la présence du réservoir. Le modèle CDE propose une dispersivité élevée et croissante (de 0,3 cm à 0,6 cm) pour un débit croissant. En revanche, le modèle MIM propose une dispersivité beaucoup plus faible et décroissante avec le débit (de 0,10 cm à 0,05 cm). Pour le modèle MIM, la teneur en eau impliquée dans le transport et la teneur en eau immobile augmentent avec le débit. Les volumes immobiles proposés par MIM sont de l'ordre de 40 mL à 60 mL tandis que le volume mobile ne varie pas avec le débit et reste égal à environ 110 mL. Le coefficient d'échange entre les fractions mobile et immobile évolue en revanche fortement avec le débit et passe de  $2.10^{-3}\text{s}^{-1}$  à  $30.10^{-3}\text{s}^{-1}$ .

En comparant les résultats d'inversion avec les courbes de percée mesurées expérimentalement en Figure 4.12, on remarque que l'ajustement est meilleur pour le modèle MIM (c) et (d) montrant qu'un volume immobile est impliqué dans le transport, en particulier pour le débit le plus élevé (c). Comparé au traçage du KBr (voir Figure 3.10) l'ajustement des courbes est un peu moins bon avec le Gd-DTPA et les pics ont des valeurs plus faibles.

##### 4.3.3.2 Colonne macroporée

Les paramètres hydrodispersifs obtenus par inversion des courbes de percée avec les modèles CDE et MIM sur HYDRUS-1D après injection de Gd-DTPA dans la colonne macroporée pour différents débits sont visibles dans le Tableau 4.5. Les teneurs en eau calculées avec les modèles CDE et MIM sont comprises entre 2,3% et 4,6% pour le modèle CDE et entre 3,8% et 13% pour le modèle MIM. La teneur en eau calculée augmente lorsque le débit décroît. Les volumes d'eau visités calculés à l'aide du modèle MIM sont deux à cinq fois plus importants que ceux estimés par la méthode des moments. Pour le modèle MIM, le volume mobile  $V_m$  est de l'ordre de grandeur du volume du macropore. En revanche le volume

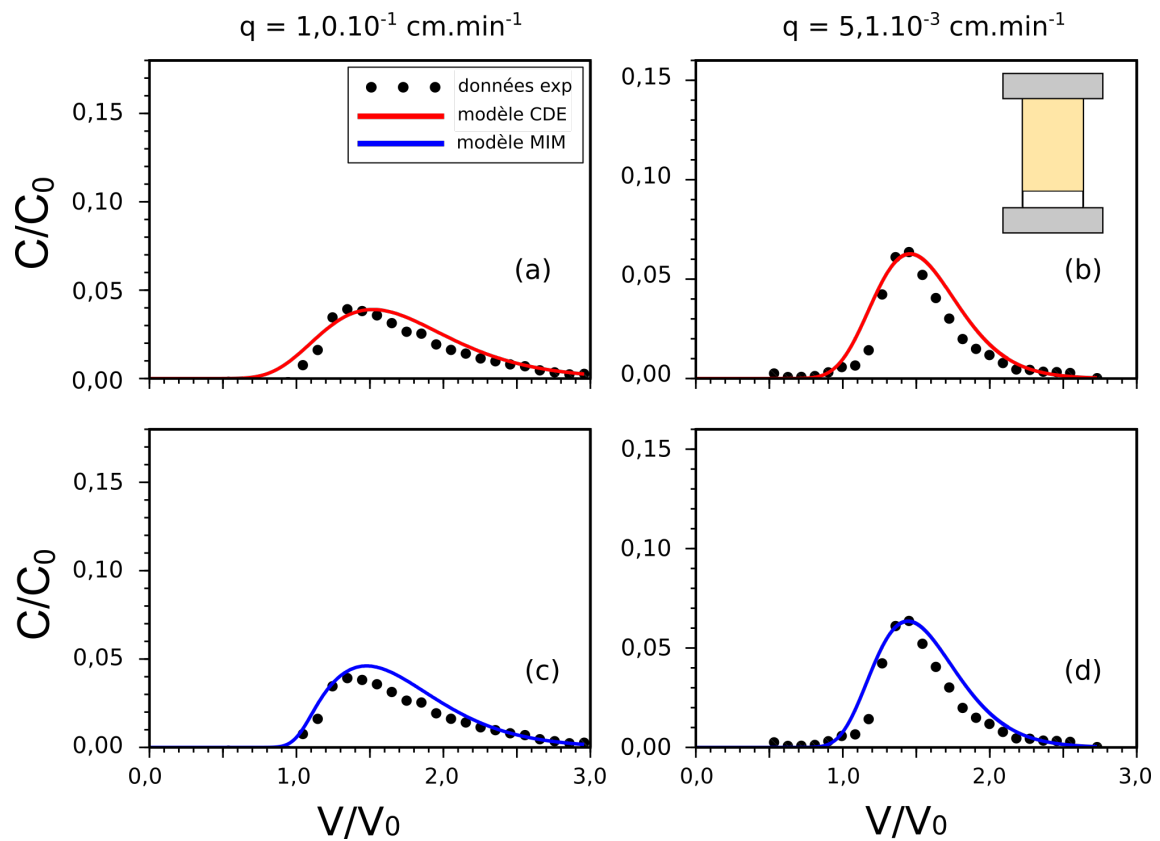


FIGURE 4.12: Résultats d'inversion des courbes de percée de la colonne homogène (réservoir en bas) avec les modèles CDE (a) et (b) et MIM (c) et (d) pour un débit fort ( $q = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (a) et (c) et un débit faible ( $q = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ ) (b) et (d).

Tableau 4.4: Paramètres hydrodispersifs déduits des courbes de percée de l'injection d'une solution de Gd-DTPA dans la colonne homogène avec le réservoir placé en entrée de la colonne.  $\theta^{\text{CDE}}$  et  $\theta^{\text{MIM}}$ , teneur en eau visitée par le traceur pour les modèles CDE et MIM respectivement et les volumes déduits respectifs  $V^{\text{CDE}}$  et  $V^{\text{MIM}}$ .  $\lambda^{\text{CDE}}$  et  $\lambda^{\text{MIM}}$  la dispersivité des modèles CDE et MIM respectivement.  $\theta_{\text{im}}$  la teneur en eau immobile du modèle MIM et le volume équivalent  $V_{\text{im}}$ ,  $V_{\text{m}}$  le volume mobile du modèle MIM et  $\alpha$  le coefficient d'échange de masse entre les fractions mobile et immobile.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	0,10	0,20	0,50	2,0	
$q$ (cm.min <sup>-1</sup> )	5, 1.10 <sup>-3</sup>	1, 0.10 <sup>-2</sup>	2, 5.10 <sup>-2</sup>	1, 0.10 <sup>-1</sup>	
CDE	$\theta^{\text{CDE}}$	0,55	0,58	0,59	0,62
	$\lambda^{\text{CDE}}$ (cm)	0,29	0,25	0,39	0,64
	$V^{\text{CDE}}$ (mL)	154	162	166	173
MIM	$\theta^{\text{MIM}}$	0,55	0,60	0,60	0,61
	$\lambda^{\text{MIM}}$ (cm)	0,09	0,06	0,07	0,05
	$\theta_{\text{im}}$	0,155	0,101	0,189	0,206
	$\alpha(10^{-3}\text{s}^{-1})$	1,9	1,2	9,0	29,3
	$V^{\text{MIM}}$ (mL)	155	167	168	170
	$V_{\text{m}}$ (mL)	111	138	114	112
	$V_{\text{im}}$ (mL)	44,0	28,7	53,7	58,7

immobile  $V_{\text{m}}$  passe de 7 mL ( $q = 1, 0.10^{-1}$  cm.min<sup>-1</sup>) à 30 mL ( $q = 2, 5.10^{-3}$  cm.min<sup>-1</sup>), montrant que le volume immobile augmente lorsque le débit décroît. Les dispersivités des modèles CDE et MIM diminuent avec le débit. Pour le modèle MIM et par rapport au modèle CDE, ce paramètre est plus faible d'un ordre de grandeur. Enfin le taux d'échange entre les fractions mobile et immobile  $\alpha$  augmente avec le débit. Globalement, les paramètres hydrodispersifs du transport du Gd-DTPA évoluent de la même manière que ceux relatifs à KBr, présentés en 3.4.1.2. Toutefois, on peut constater pour le modèle MIM que le volume mobile est beaucoup plus faible que celui impliqué dans le transport du KBr, et reste de l'ordre de grandeur du volume du macropore pour le Gd-DTPA. De plus à faible débit, la dispersivité  $\lambda^{\text{MIM}}$  est plus de deux fois plus faible pour le transport du Gd-DTPA.

L'évolution du volume impliqué dans le transport et le rapport entre le temps caractéristique de dispersion et le temps caractéristique de convection déterminés avec le modèle CDE sont représentés sur la Figure 4.13. Le volume impliqué dans le transport est ainsi de plus en plus petit pour un débit croissant. De plus, le temps caractéristique de dispersion domine légèrement le temps caractéristique de convection pour un débit inférieur à 5, 1.10<sup>-3</sup> cm.min<sup>-1</sup>.

Les volumes visités et mobiles, les temps caractéristiques d'échange de masse et de dispersion divisés par le temps caractéristique de convection déterminés avec le modèle MIM sont représentés sur la Figure 4.14. De la même manière, on note l'évolution du volume impliqué

Tableau 4.5: Paramètres hydrosdispersifs déduits des courbes de percée de l'injection d'une solution de Gd-DTPA dans la colonne macroporée.  $\theta^{\text{CDE}}$  et  $\theta^{\text{MIM}}$ , teneur en eau visitée par le traceur pour les modèles CDE et MIM respectivement et les volumes déduits respectifs  $V^{\text{CDE}}$  et  $V^{\text{MIM}}$ .  $\lambda^{\text{CDE}}$  et  $\lambda^{\text{MIM}}$  la dispersivité des modèles CDE et MIM respectivement.  $\theta_{\text{im}}$  la teneur en eau immobile du modèle MIM et le volume équivalent  $V_{\text{im}}$ ,  $V_{\text{m}}$  la volume mobile du même modèle et  $\alpha$  le coefficient d'échange de masse entre les fractions mobile et immobile.

$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	0,05	0,10	0,50	1,0	2,0
$q$ (cm.min <sup>-1</sup> )	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
$\theta^{\text{CDE}}$	0,046	0,050	0,027	0,020	0,023
CDE $\lambda^{\text{CDE}}$ (cm)	16,7	17,8	5,7	5,1	5,8
$V^{\text{CDE}}$ (mL)	10,6	11,7	5,13	3,84	4,03
$\theta^{\text{MIM}}$	0,132	0,141	0,056	0,034	0,038
$\lambda^{\text{MIM}}$ (cm)	1,31	2,13	0,82	0,51	0,27
$\theta_{\text{im}}$	0,108	0,115	0,038	0,020	0,024
MIM $\alpha(10^{-3}\text{s}^{-1})$	0,14	0,27	1,00	2,09	4,78
$V^{\text{MIM}}$ (mL)	35,0	37,6	13,5	7,76	8,50
$V_{\text{m}}$ (mL)	4,02	4,92	2,48	2,03	1,49
$V_{\text{im}}$ (mL)	31,0	32,7	11,0	5,73	7,01

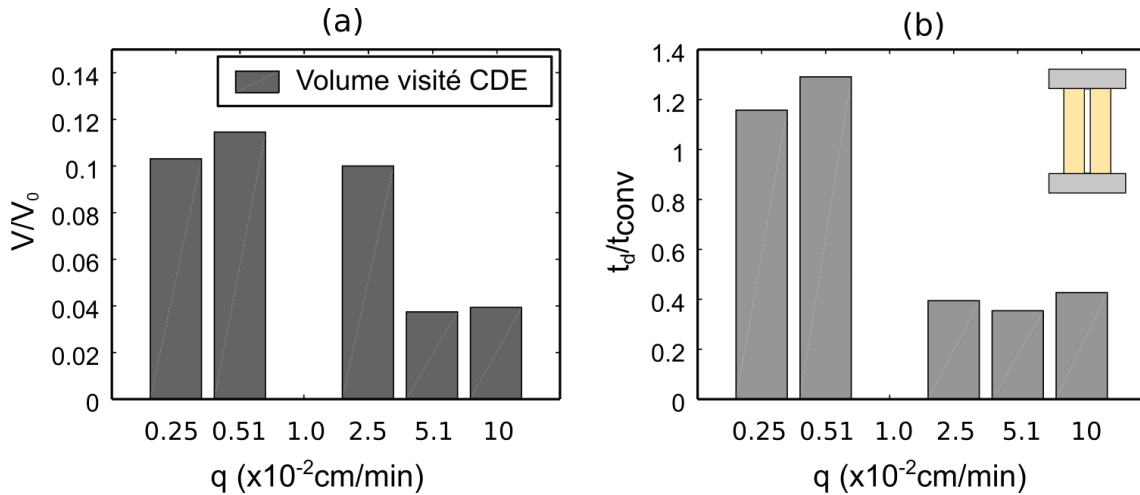


FIGURE 4.13: Valeurs déduites des courbes de percée du Gd-DTPA par CDE pour la colonne macroporée à différents débits. (a) Volume relatif visité  $V^{\text{CDE}}/V_0$  par le traceur (b) Ratio du temps caractéristique de dispersion sur le temps caractéristique de convection  $t_d/t_{\text{conv}}$ .

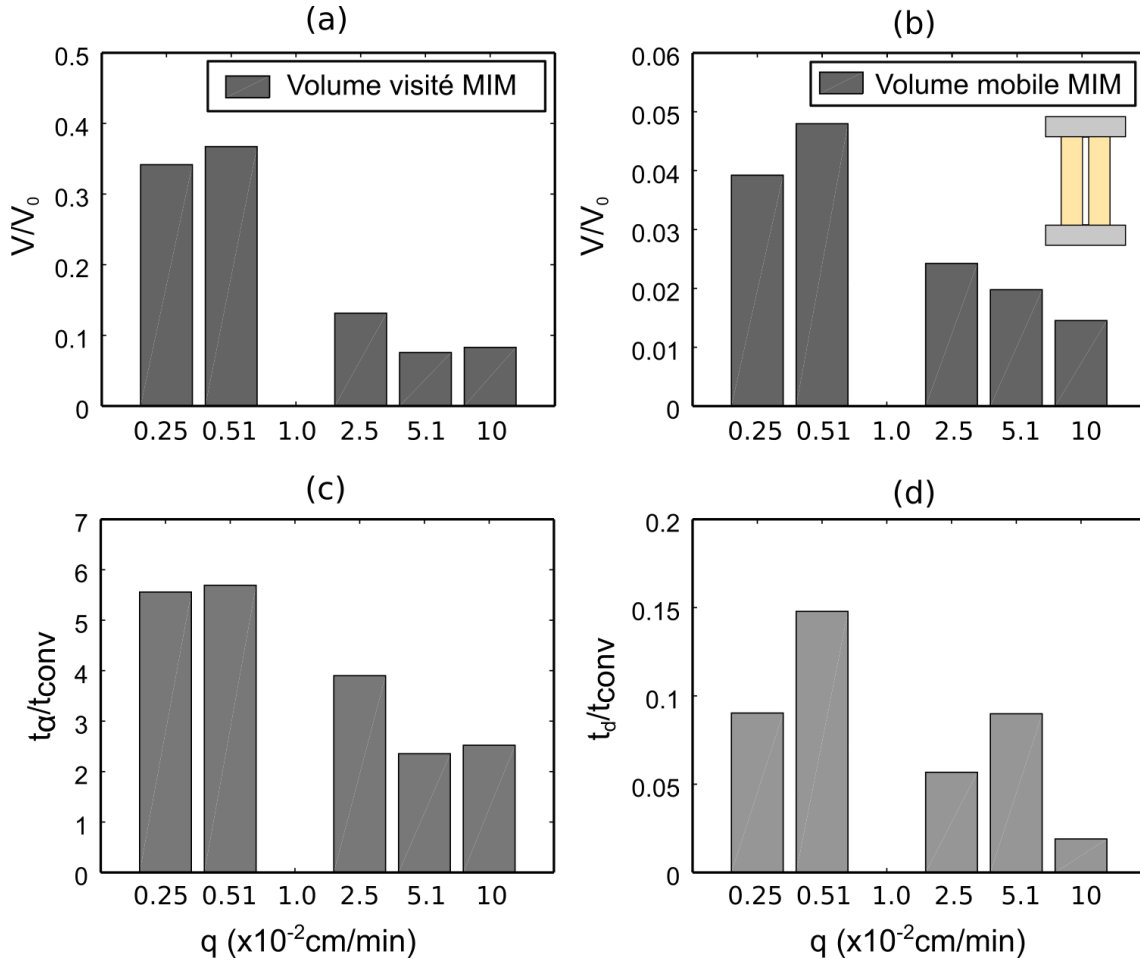


FIGURE 4.14: Valeurs déduites des courbes de percée du Gd-DTPA par MIM pour la colonne macroporée à différents débits. (a) Volume relatif visité par le traceur  $V^{MIM}/V_0$  (b) Volume relatif de l'eau mobile  $V_m/V_0$  (c) Ratio du temps caractéristique de l'échange de masse sur le temps caractéristique de convection  $t_\alpha/t_{conv}$  (d) Ratio du temps caractéristique de dispersion sur le temps caractéristique de convection  $t_d/t_{conv}$ .

(a) et du volume mobile (b) qui diminue avec le débit. Par ailleurs, le temps caractéristique d'échange entre fractions mobile et immobile est supérieur au temps caractéristique de convection et ce, de plus en plus à mesure que le débit diminue. Cette remarque est à associer au volume immobile de plus en plus important pour les faibles débits (Tableau 4.5). En revanche, les temps caractéristiques de dispersion sont plus faibles que ceux déduits du modèle CDE (d'un ordre de grandeur) mais présentent la même évolution avec le débit.

Cependant, et pour relativiser les résultats quantitatifs obtenus avec les modèles CDE et MIM, il faut remarquer que ces derniers présentent des incompatibilités d'ajustement avec les données expérimentales, comme pour le KBr. En effet, sur la Figure 4.15, on peut voir les ajustements des modèles CDE et MIM sur deux courbes de percée du Gd-DTPA pour la colonne macroporée à deux débits différents : 1,  $0.10^{-1}$  cm.min $^{-1}$  (a) et 5,  $1.10^{-3}$  cm.min $^{-1}$  (b). Pour le débit le plus élevé, la percée expérimentale est plus asymétrique que la percée modélisée. Le modèle MIM fournit un meilleur ajustement que le modèle CDE, mais la

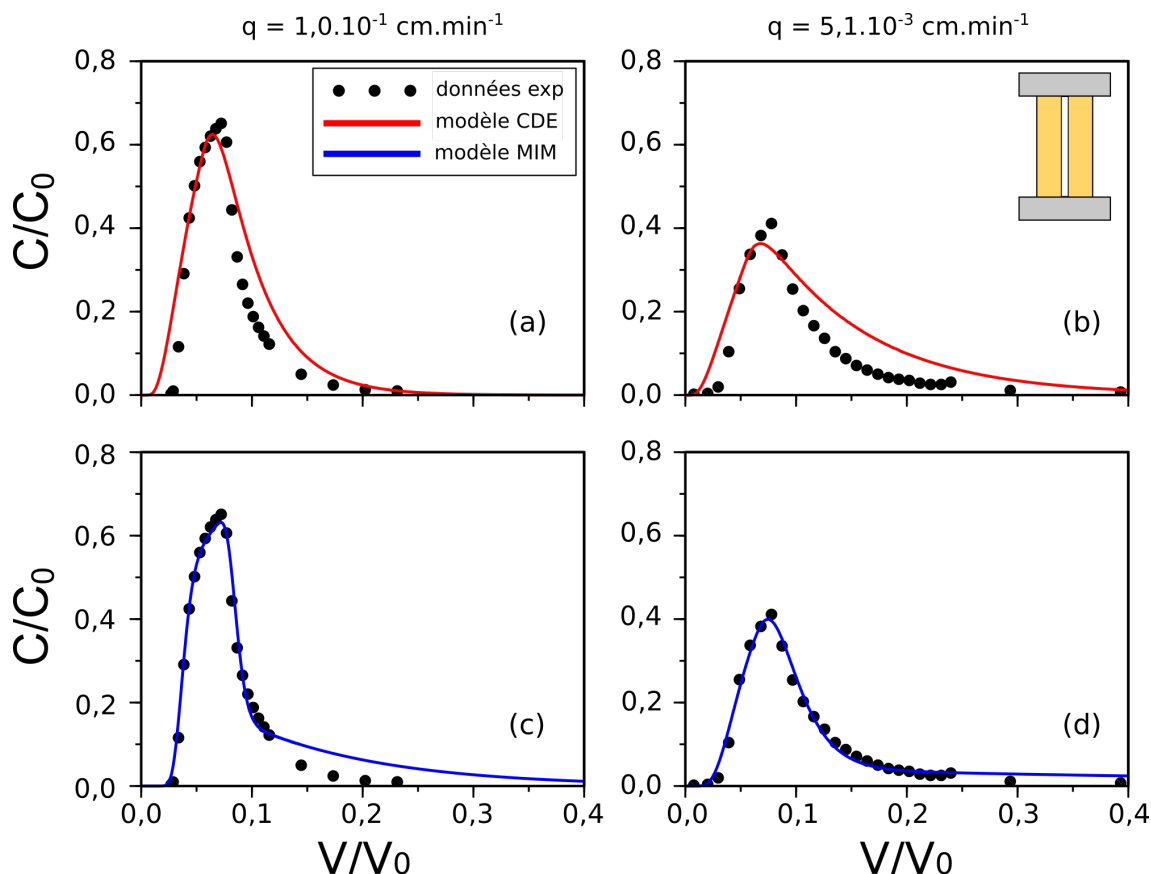


FIGURE 4.15: Courbes de percée expérimentales et optimisations CDE et MIM après injection de Gd-DTPA dans la colonne macroporée à deux débits différents : (a)  $q = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$  et (b)  $q = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

traînée obtenue est plus importante que celle observée expérimentalement. Pour le débit le plus faible, le modèle CDE s'ajuste moins bien que le modèle MIM, qui pour sa part reproduit bien la courbe de percée mesurée. Comme dans le cas des percées au bromure de potassium, la modélisation MIM, bien qu'imparfaite, est meilleure que la modélisation CDE, indiquant l'existence d'une forme de fractionnement de l'écoulement au sein de la colonne macroporée.

#### 4.3.4 Comparaison avec la percée du bromure

En comparant les courbes de percée du Gd-DTPA avec celles du bromure de potassium pour la colonne homogène avec le réservoir en entrée de colonne (voir les Figures 3.5 pour le bromure et 4.10 pour le Gd-DTPA), on peut voir sur la Figure 4.16 que la percée du Gd-DTPA commence pour un nombre de volumes de pore  $V/V_0$  supérieur à celui observé pour le KBr. En effet, la percée du KBr commence vers  $V = 0,8V_0$  pour atteindre son maximum vers  $V = 1,1V_0$ , tandis que la percée du Gd-DTPA débute à  $V = 1,0V_0$  pour atteindre son maximum vers  $V = 1,4 - 1,6V_0$ . De la même manière, on constate que le facteur de retard des percées effectuées avec le Gd-DTPA est systématiquement plus grand que le facteur de retard des percées réalisées avec le KBr (voir Tableau 4.2). De plus, les valeurs de concentration normalisée maximales observées pour le Gd-DTPA sont presque

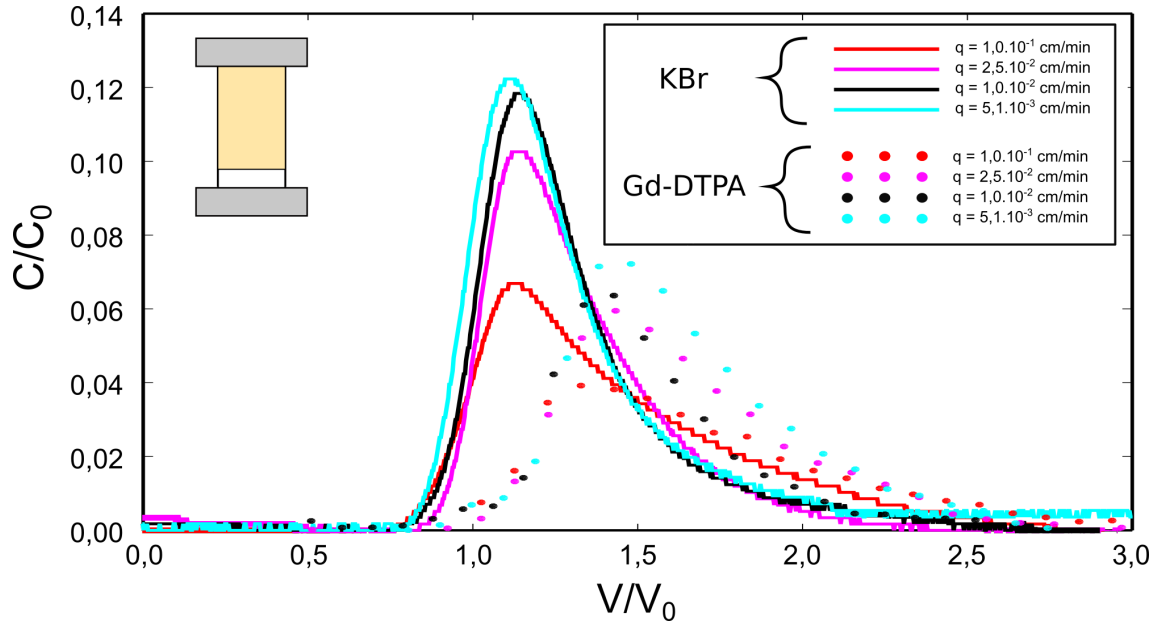


FIGURE 4.16: Comparaison des courbes de percée du KBr (traits pleins) et du Gd-DTPA (traits pointillés) pour la colonne homogène à différents débits (réservoir situé en entrée de colonne).

deux fois plus faibles que celles mesurées pour le KBr. C'est la raison pour laquelle la courbe de percée du Gd-DTPA est plus étalée que celle du KBr. Enfin, on peut remarquer que l'influence du débit sur la percée (baisse de la valeur maximale atteinte et traînée plus étendue pour un débit plus grand) vaut autant pour le KBr que pour le Gd-DTPA.

Dans le cas de la colonne macroporée, on peut constater sur la Figure 4.17 que la percée des deux traceurs est quasiment identique pour les débits élevés ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  cm.min $^{-1}$  et  $5,1 \cdot 10^{-1}$  cm.min $^{-1}$ ), tandis que pour les débits faibles ( $2,5 \cdot 10^{-3}$  cm.min $^{-1}$  et  $5,1 \cdot 10^{-3}$  mL.min $^{-1}$ ) les courbes de percée des deux traceurs se comportent différemment : aucun épaulement n'apparaît pour le Gd-DTPA, les traînées sont moins étendues que celles du KBr et les percées du Gd-DTPA sont quasiment identiques pour les deux débits les plus faibles.

À l'échelle de la taille des pores, et comme le Gd-DTPA et l'ion bromure ne réagissent pas avec la matrice solide des colonnes modèles, les mécanismes responsables du transport de soluté dans la colonne macroporée sont l'advection (liée au champ de vitesse de l'écoulement d'eau au sein du système) et la diffusion (liée à l'agitation moléculaire du soluté dans l'eau). À débit fixé, l'écoulement est le même quel que soit le soluté traçant utilisé. Les différences observées sur les courbes de percée des deux traceurs sont donc imputables à la diffusion moléculaire. Le coefficient de diffusion de l'ion bromure  $\text{Br}^-$  dans l'eau à 20°C vaut  $D_{\text{Br}^-} = 2,08 \cdot 10^{-9}$  m $^2$ .s $^{-1}$  [Bockris and Reddy, 2001]. À cette température, on estime de manière théorique que la valeur du coefficient de diffusion du Gd-DTPA vaut environ  $D_{\text{Gd-DTPA}} = 4 \cdot 10^{-10}$  m $^2$ .s $^{-1}$  [Foy and Blake, 2001]. Le Gd-DTPA est ainsi environ cinq fois moins diffusif que le KBr dans l'eau.

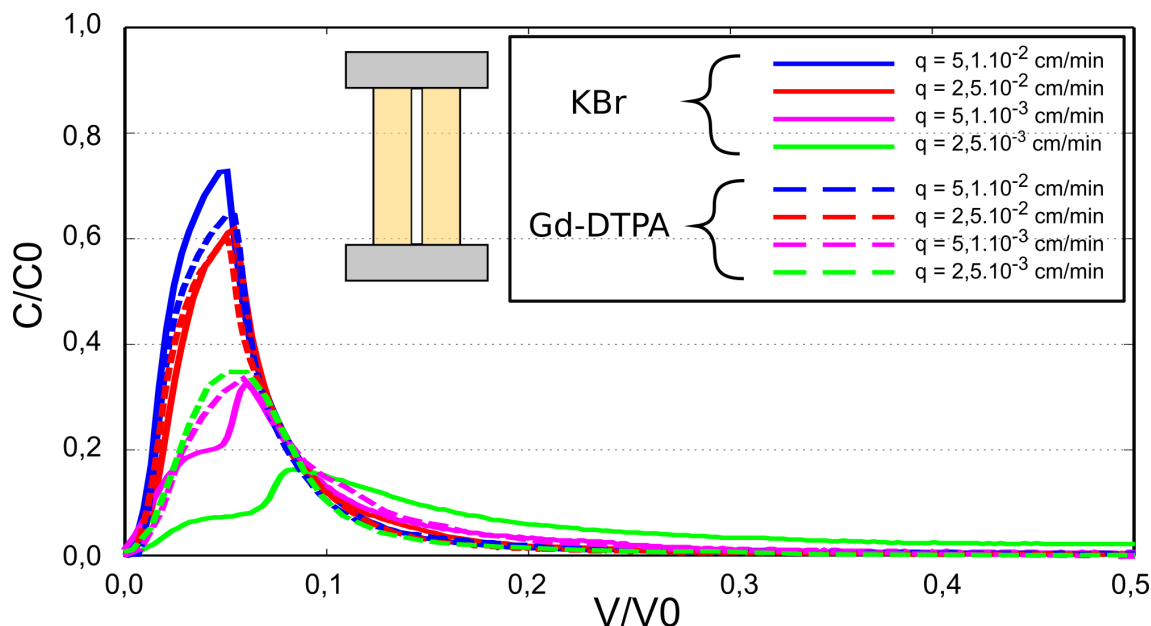


FIGURE 4.17: Comparaison des courbes de percée du KBr (traits pleins) et du Gd-DTPA (traits pointillés) pour la colonne macroporée à différents débits. Pour faciliter la lecture, les points expérimentaux sont reliés par des segments.

Ce contraste entre le coefficient de diffusion de l'ion bromure et celui du Gd-DTPA dans l'eau permet d'expliquer les différences entre les percées KBr et Gd-DTPA qui apparaissent nettement sur la Figure 4.17. À débit suffisamment élevé (au-dessus de  $q = 2,5.10^{-2} \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$ ), comme expliqué à la fin du chapitre 3, le transport est dominé par l'advection. La diffusion moléculaire ne joue presque aucun rôle et les percées mesurées pour la colonne macroporée avec le bromure de potassium et le Gd-DTPA sont quasi-identiques. En revanche, à mesure que le débit diminue, le transport diffusif va être amené à jouer un rôle de plus en plus important sur le transport du traceur puisque le déplacement moyen induit par ce mécanisme durant le temps de résidence du soluté dans la colonne augmente. Le soluté est alors susceptible d'être transporté vers la matrice poreuse au voisinage du macropore, dans laquelle l'écoulement est beaucoup plus lent, affectant notablement la courbe de percée. Le déplacement diffusif moyen est néanmoins proportionnel au coefficient de diffusion du soluté et est donc environ 5 fois plus faible pour le Gd-DTPA que pour le KBr. On s'attend donc à ce que l'effet de la diffusion moléculaire sur le transport soit moindre pour le Gd-DTPA que pour le KBr et c'est effectivement ce que l'on observe. En effet, si les courbes de percée mesurées pour le Gd-DTPA à un débit inférieur à  $q = 5,1.10^{-3} \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$  diffèrent de celles mesurées à des débits supérieurs, on ne distingue l'apparition d'aucun épaulement (contrairement à ce qui se produit pour KBr) ; de plus, les deux courbes de percée mesurées avec le Gd-DTPA pour les deux débits les plus faibles sont presque identiques, contrairement à celles mesurées avec le KBr qui sont notablement différentes pour les deux plus petits débits.

La diffusivité moindre du Gd-DTPA dans l'eau explique peut-être également la différence observée entre les courbes de percée mesurées pour la colonne homogène (se reporter aux figures 3.16 et 4.16). On constate en effet que la percée du Gd-DTPA est plus tardive



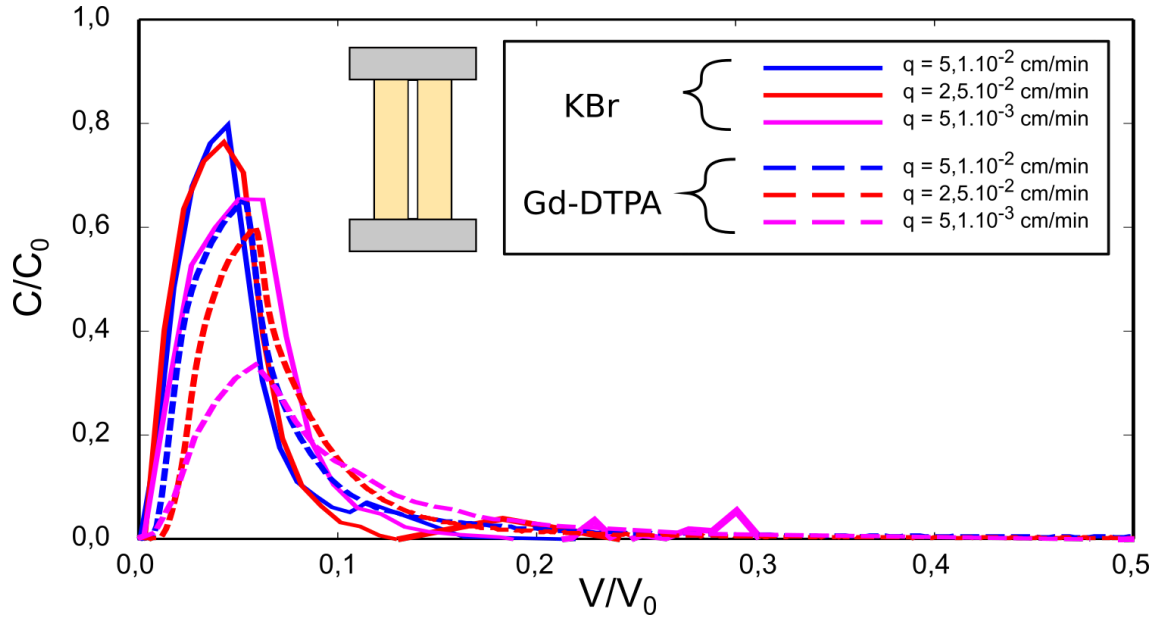


FIGURE 4.18: Comparaison des courbes de percée du Gd-DTPA (traits pointillés) et du KBr dans la solution composée du mélange eau-glycérol pour la colonne macroporée à différents débits. Pour faciliter la lecture, les points expérimentaux sont reliés par des segments.

que celle du KBr lorsque le réservoir est en entrée de colonne, alors qu'il s'agit de deux solutés non réactifs. S'ils étaient de parfaits traceurs de l'eau, ils devraient percer de façon identique. Néanmoins, si le transport possède une composante diffusive non négligeable, on conçoit que la percée s'en trouve altérée puisque la valeur du coefficient de diffusion du Gd-DTPA est 5 fois moindre que celle du KBr. Si l'écoulement présente des recirculations en entrée de colonne et qu'un soluté ne peut s'en échapper que par diffusion moléculaire, alors la percée sera d'autant plus tardive que le coefficient de diffusion du soluté est faible. Or, on observe que la percée du Gd-DTPA est retardée par rapport à celle du KBr, ce qui est cohérent avec l'interprétation proposée.

Pour finir, les courbes de percée représentées sur la Figure 3.16, correspondant aux injections de bromure de potassium dans la colonne macroporée saturée d'un mélange eau-glycérol (*cf.* 3.5.1), peuvent être comparées à celles du Gd-DTPA injecté dans la colonne macroporée saturée en solution aqueuse de conditionnement. La comparaison des deux jeux de courbes est visible en Figure (Figure 4.18).

Cette comparaison est particulièrement intéressante car la valeur estimée du coefficient de diffusion du Gd-DTPA dans l'eau est cinq fois plus petite que celle de l'ion bromure, tandis que la valeur estimée (par la relation de Stokes-Einstein) du coefficient de diffusion de l'ion bromure dans un mélange eau-glycérol dont la teneur massique en glycérol est de 45% est environ cinq fois plus faible que dans l'eau pure. Rappelons qu'il ne s'agit là que d'estimations et pas de mesures et que la teneur massique du mélange eau-glycérol saturant la colonne macroporée en 3.5.1 est de 50%. Les coefficients de diffusion de l'ion bromure dans le mélange eau-glycérol et du Gd-DTPA dans l'eau sont néanmoins vrai-

semblablement assez proches, ce qui peut expliquer la similarité des courbes de percée mesurées. Seules les courbes de percée obtenues pour le débit  $q = 5, 1.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$  diffèrent sensiblement. La courbe obtenue pour le KBr avec le mélange eau-glycérol présente une allure plus advective que celle mesurée pour le Gd-DTPA, ce qui semble indiquer que le coefficient de diffusion de l'ion bromure dans le mélange eau-glycérol utilisé est plus petit que celui du Gd-DTPA dans l'eau. Il serait intéressant de mesurer les deux coefficients de diffusion pour les comparer afin de vérifier expérimentalement cette hypothèse.

## 4.4 Suivi IRM-RMN de la progression du Gd-DTPA

Nous avons cherché à imager la progression du Gd-DTPA dans les colonnes homogène et macroporée pour deux débits d'injection bien distincts afin de visualiser la progression du traceur dans les colonnes en fonction du débit d'injection. Les images acquises sont toutes pondérées en  $T_1$ .

### 4.4.1 Imagerie sur colonne homogène

Pour la colonne homogène, nous avons choisi d'injecter 5,0 mL de solution traçante de Gd-DTPA de concentration  $1, 0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . Cette solution traçante est dix fois plus concentrée que celle utilisée pour mesurer les courbes de percée en 4.3.2. La colonne homogène est placée dans l'IRM de sorte à ce que le réservoir soit situé en sortie de colonne. Nous avons en effet constaté que l'influence du réservoir sur les courbes de percée semble moindre dans cette configuration (*cf.* 3.3.1).

Nous n'avons imagé la progression du Gd-DTPA dans la colonne homogène que pour un seul débit  $q = 5, 1.10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$ . Lors des traçages au KBr (résultats présentés dans la section 3.3.1.1), nous avons en effet observé que les courbes de percée obtenues pour la colonne homogène aux différents débits testés étaient assez similaires lorsque le réservoir d'eau est situé en sortie de colonne. Nous nous attendons donc à ce que les images IRM acquises pour l'unique débit testé soient représentatives de celles que l'on obtiendraient en travaillant avec d'autres débits d'injection.

Quelques images illustratives, obtenues en soustrayant une image de référence acquise avant l'entrée du traceur dans la colonne aux images brutes obtenues lors de l'expérience de traçage (temps d'acquisition de 7 minutes et 20 secondes en moyenne), sont reproduites sur la Figure 4.19. Les limites de la colonne sont représentées en pointillé. Le réservoir d'eau est visible en haut de chaque image. Le nombre de volumes de pore est indiqué et  $V/V_0 = 0$  correspond à l'entrée du traceur dans la colonne. Compte tenu du débit d'injection ( $1, 0 \text{ mL.min}^{-1}$ ), le laps de temps entre deux images successives de la Figure 4.19 est d'une trentaine de minutes.

Le traceur entre dans la colonne homogène par le bas, envahit la totalité de la base de la colonne, puis progresse vers le haut pour finalement sortir de la colonne. On observe un peu de transport préférentiel sur les bords de la colonne avec une progression plus rapide du traceur à ces endroits. Après un certain temps ( $V/V_0 = 2$ ), la quasi-totalité du tra-

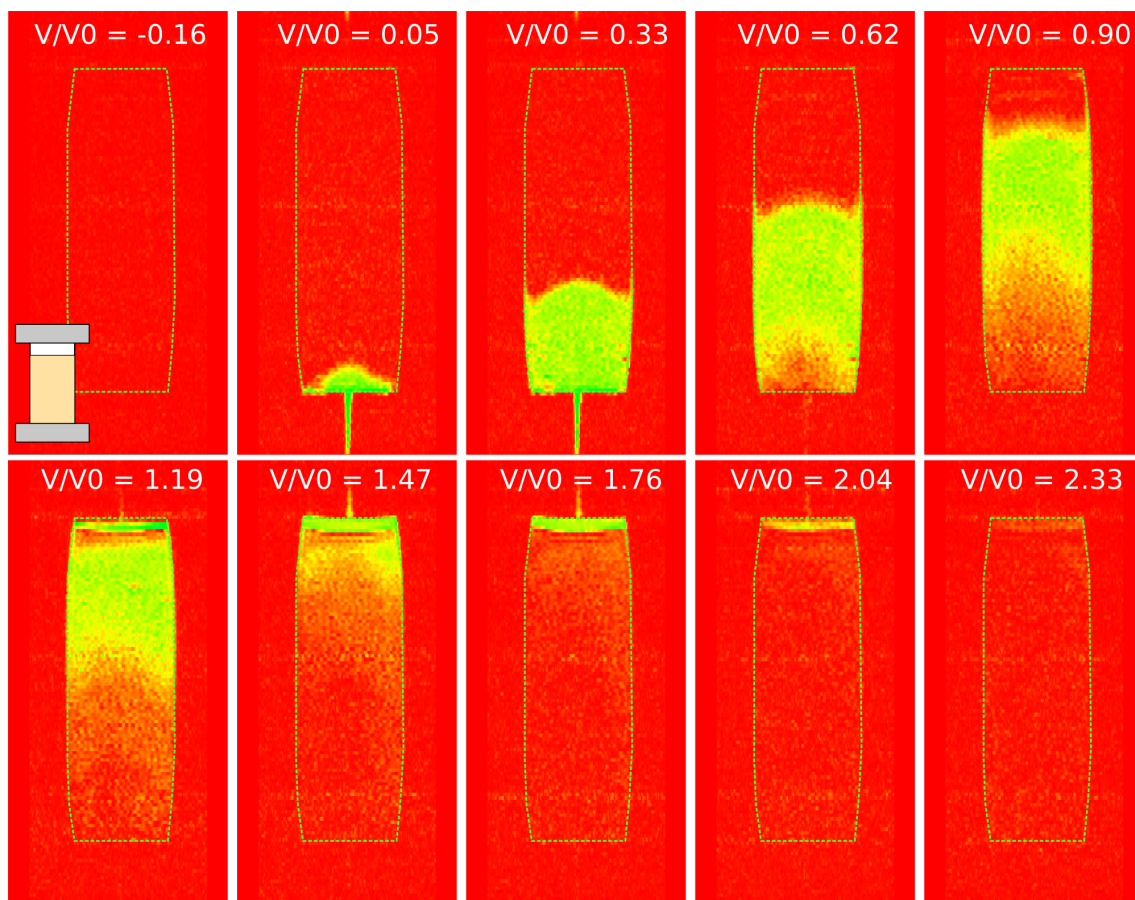


FIGURE 4.19: Progression du Gd-DTPA dans la colonne homogène au débit  $q = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ .

ceur a quitté la colonne homogène. Il semble également que le panache de traceur soit plus étendu en fin d'injection qu'au début (Figure 4.19 à  $V/V_0 = 0,90$ ) : cet étalement est vraisemblablement dû à la dispersion du traceur dans le milieu poreux de la colonne homogène.

Le front de pénétration du traceur n'est pas horizontal mais présente une forme convexe qui a tendance à s'atténuer sans totalement disparaître au cours de la progression du Gd-DTPA dans la colonne homogène. Cette convexité est peut-être liée à une petite inhomogénéité locale de l'écoulement (ce qui indiquerait que ce dernier serait un peu plus rapide au centre de la colonne), qui serait progressivement gommée par les effets dispersifs à mesure que le front progresse dans la colonne.

On peut également formuler une autre hypothèse, liée à la géométrie de l'entrée de la colonne. On sait que les conditions d'entrée jouent un rôle sur la percée, comme le montrent les courbes de percée de KBr mesurées pour la colonne homogène avec le réservoir d'eau en entrée et en sortie de colonne. On rappelle que la solution traçante est injectée à l'intérieur du tube en plexiglas contenant le milieu poreux par un raccord cylindrique de 3 mm de diamètre intérieur. Il est possible que les conditions d'entrée de l'écoulement dans le système aient un impact sur la forme du front de traceur. Nous ne disposons néanmoins d'aucun élément pour valider ou invalider l'une ou l'autre de ces deux hypothèses.

#### 4.4.2 Imagerie sur colonne macroporée

Les images de traçage au sein de la colonne macroporée ont été acquises à trois débits différents : l'un élevé conduisant à une percée monomodale avec le Gd-DTPA et le KBr  $q_1 = 5,1.10^{-2}$  cm.min<sup>-1</sup> et deux autres plus faibles,  $q_2 = 5,1.10^{-3}$  cm.min<sup>-1</sup> et  $q_3 = 2,5.10^{-3}$  cm.min<sup>-1</sup>, pour lesquels on constate l'apparition d'une inflexion de la percée du KBr (voir Figure 3.7) mais pas du Gd-DTPA (voir Figure 4.11), la traînée étant plus importante pour la percée du Gd-DTPA. Le traçage s'est fait dans les trois cas par injection de 5,0 mL de solution traçante concentrée à  $1.10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> en Gd-DTPA.

##### 4.4.2.1 Imagerie à $q_1 = 5,1.10^{-2}$ cm.min<sup>-1</sup>

L'injection se faisant à débit élevé, la durée d'acquisition d'une image doit être suffisamment courte pour suivre nettement la progression du traceur. Dans cette expérience, la durée d'acquisition d'une image est d'environ 80 s. Comme précédemment, on soustrait à chaque image brute une même image moyennée sur les quatre premières acquises avant l'entrée du traceur. La progression du traceur dans la colonne macroporée est visible en Figure 4.20.

On peut constater sur ces images le passage rapide du traceur dans la colonne par le macropore. On constate par ailleurs une légère pénétration du traceur dans la matrice poreuse environnante. Ce fait est plus visible en bas de la colonne où apparaît une zone de forme conique riche en traceur dans la matrice poreuse autour du macropore. Une fois que le traceur n'est plus visible dans le macropore, le cône en bas de colonne reste présent et s'atténue progressivement.

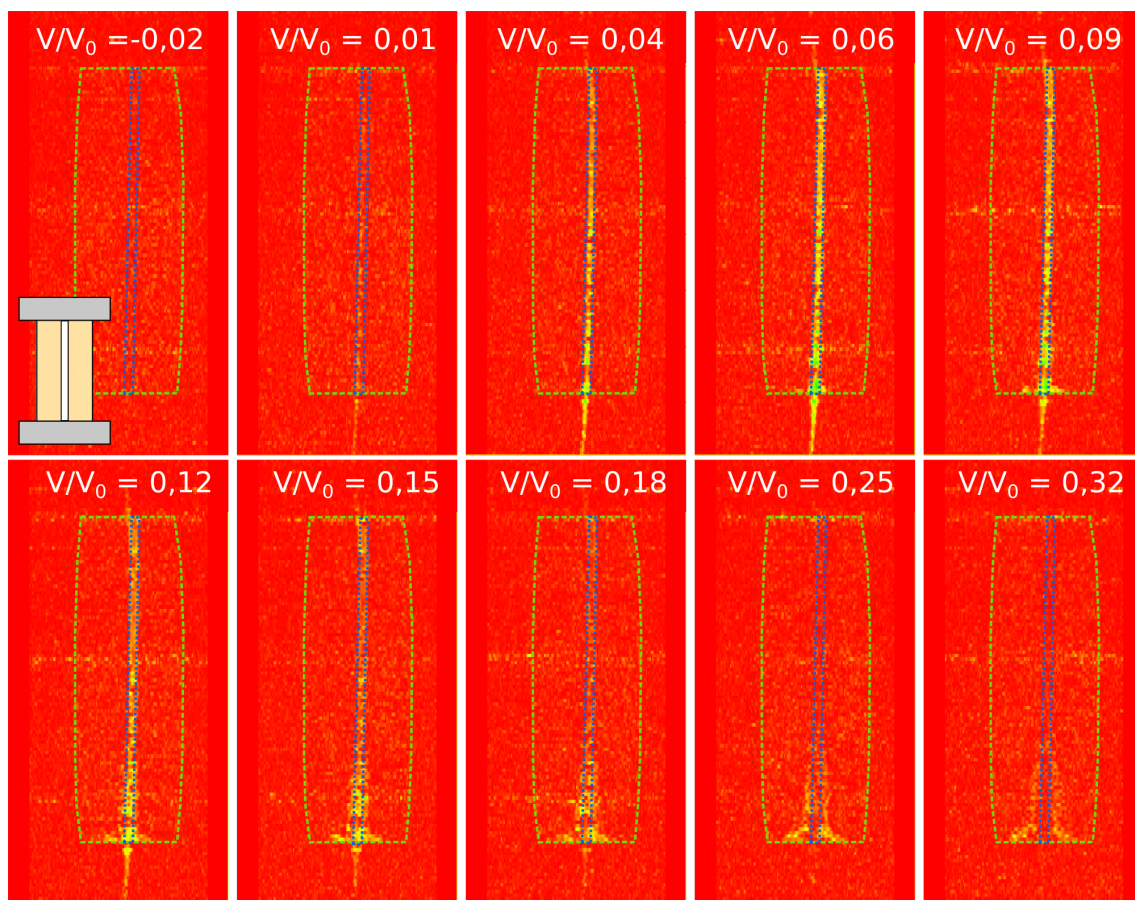


FIGURE 4.20: Progression du Gd-DTPA dans la colonne avec macropore au débit  $q_1 = 5,1 \cdot 10^{-2} \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ .



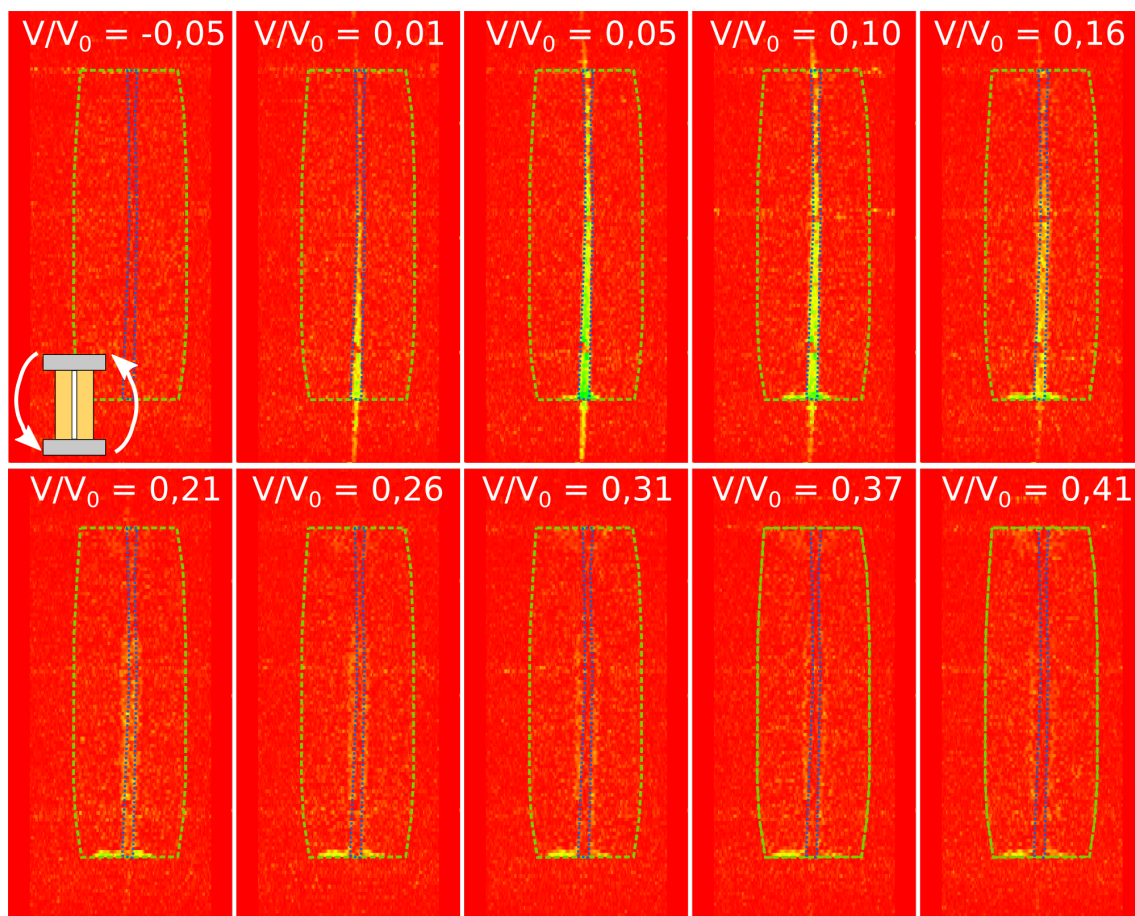


FIGURE 4.21: Progression du Gd-DTPA dans la colonne avec macropore au débit  $q_1 = 5,1.10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$  une fois la colonne retournée par rapport à la Figure 4.20

Afin de comprendre l'origine de cette zone conique, nous avons imagé l'injection du traceur (dans les mêmes conditions de mesure que précédemment) au même débit en retournant la colonne macroporée (Figure 4.21). On peut voir la progression du traceur de bas en haut du macropore qui se fait rapidement. Le traceur envahit la totalité du macropore, sans qu'une zone conique n'apparaisse en bas comme précédemment. Ce sont donc des hétérogénéités locales qui expliquent l'apparition de cette zone lorsque la colonne macroporée est orientée dans l'autre sens. On observe aussi que le soluté se déplace latéralement autour du macropore dans la matrice poreuse (bien visible pour  $V/V_0 = 0,16$ ). À partir de ce nombre de volumes de pore, le traceur présent dans la matrice poreuse au voisinage du macropore reste visible et diffuse dans la matrice poreuse plus loin du macropore. Cette constatation est moins notable sur la Figure 4.20.

#### 4.4.2.2 Imagerie à débits $q_2 = 5,1.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$ et $q_3 = 2,5.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$

À faible débit, nous cherchons à visualiser le rôle de la matrice poreuse dans le transport qui est fortement affecté lorsqu'une fraction notable du traceur y transite, provoquant l'apparition d'un épaulement sur les courbes de percée sur KBr. Les images obtenues pour  $q_1 = 5,1.10^{-2} \text{ cm.min}^{-1}$  montrent qu'il est possible d'observer du transfert de soluté entre le macropore et la matrice poreuse environnante. Même si on a pu constater

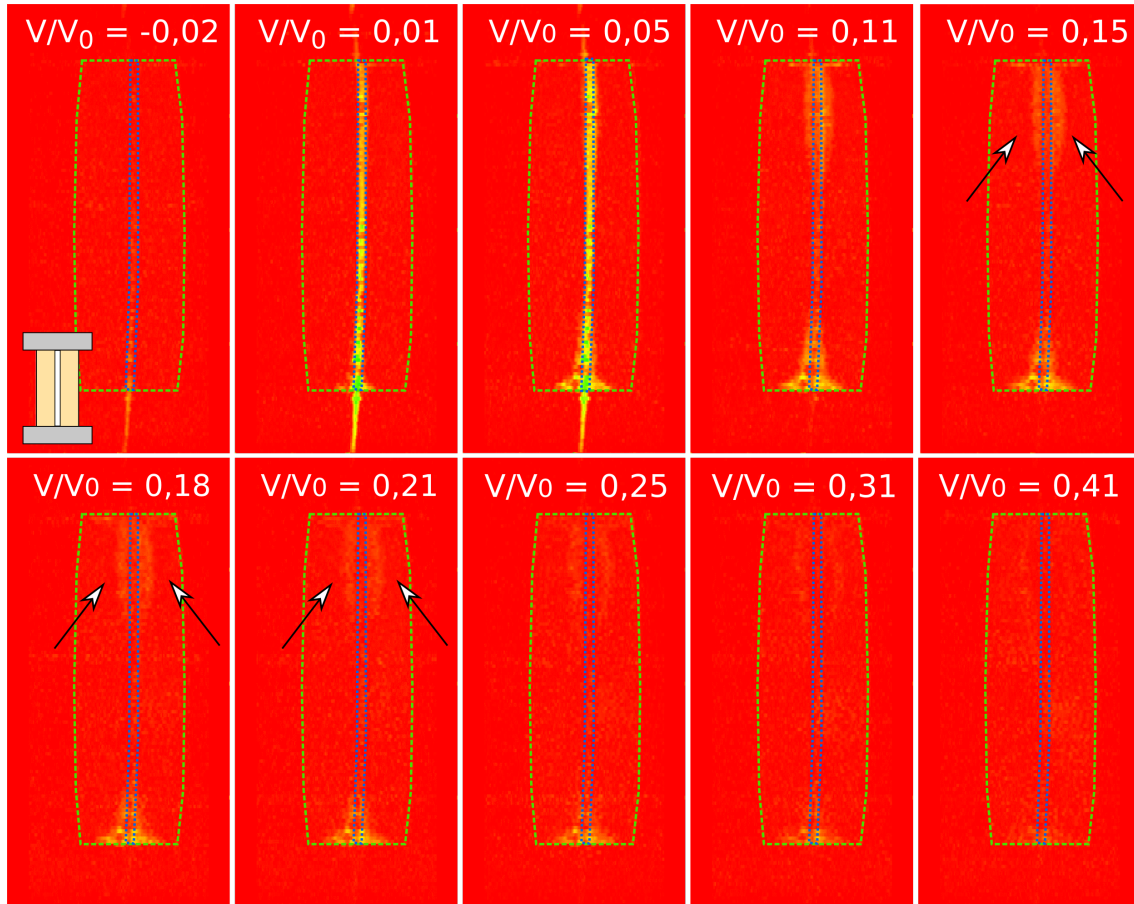


FIGURE 4.22: Progression du Gd-DTPA dans la colonne macroporée au débit  $q_2 = 5,1.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$ . Les flèches noires montrent la progression du traceur du macropore vers la matrice poreuse.

qu'aucun épaulement n'apparaît avec le Gd-DTPA à faible débit, on s'attend néanmoins à ce que des images acquises à des débits bien distincts soient sensiblement différentes puisque les courbes de percée du Gd-DTPA pour la colonne macroporée dépendent sensiblement du débit d'injection (voir la Figure 4.11). On a imagé la progression du Gd-DTPA dans la colonne macroporée pour deux débits faibles ( $q_2 = 5,1.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$  et  $q_3 = 2,5.10^{-3} \text{ cm.min}^{-1}$ ) pour lesquels on a constaté l'apparition d'un épaulement avec le KBr. Pour le débit  $q_2$  l'imagerie a été faite avec un temps d'acquisition d'environ 7 minutes par image, et pour le débit  $q_3$ , on a un temps d'acquisition de 4 à 5 minutes. Pour ces deux séries d'images, la colonne macroporée a été orientée comme sur la Figure 4.20.

Des images acquises au débit  $q_2$  sont représentées sur la Figure 4.22 et des images acquises au débit  $q_3$  sont représentées sur la Figure 4.23.

On constate dans les deux cas la progression du traceur dans le macropore, ainsi qu'un transfert latéral bien visible vers la matrice poreuse. Il apparaît toujours un cône en bas de colonne dans lequel le traceur stagne et diffuse lentement (moins visible pour  $q_3$ ). On

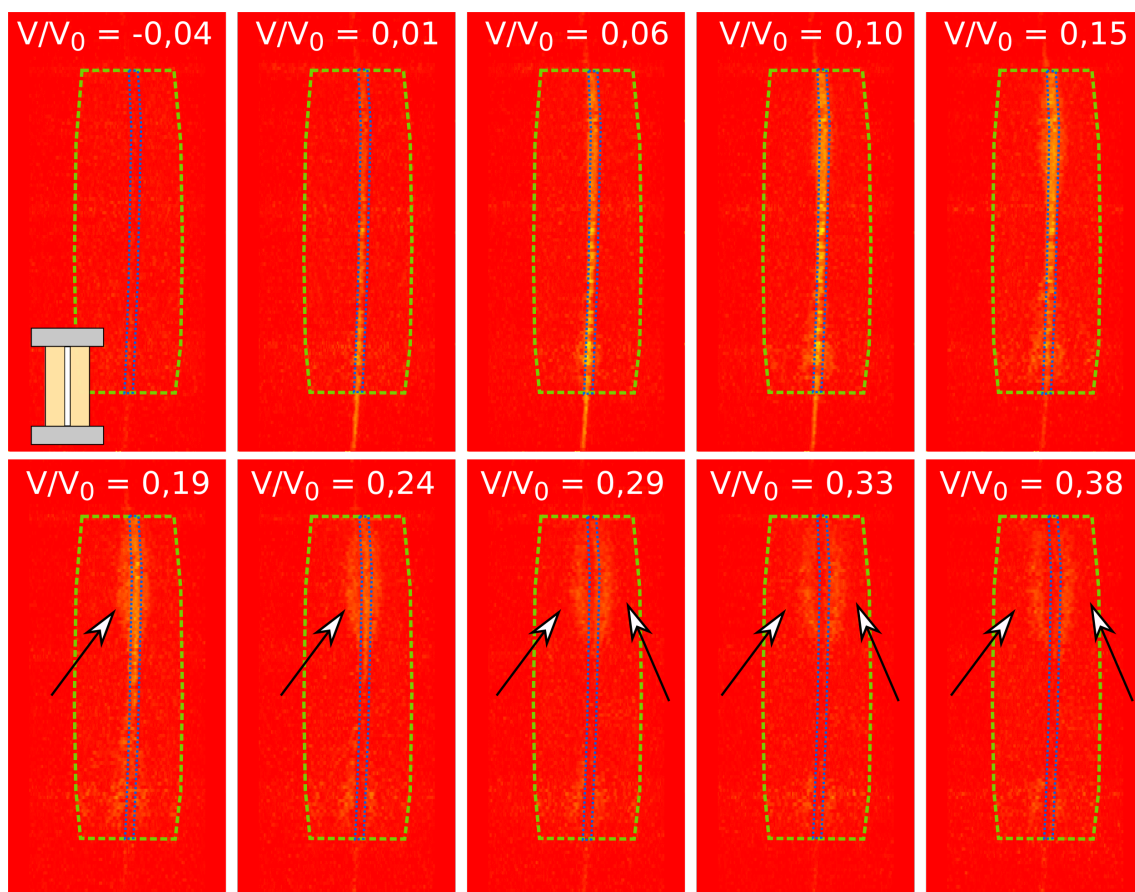


FIGURE 4.23: Progression du Gd-DTPA dans la colonne macroporee au debit  $q_3 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les flèches noires montrent la progression du traceur du macropore vers la matrice poreuse.



constate en haut de la colonne une zone dans la matrice poreuse dans laquelle un échange latéral se produit avec le macropore à partir de  $V/V_0 = 0,11$ . Cette zone de la matrice poreuse est plus étendue pour le débit le plus faible  $q_3$ , sans être visible tout le long du macropore, peut-être à cause d'hétérogénéités locales de la porosité à proximité de l'interface macropore /matrice poreuse. On n'observe pas de retour du traceur dans le macropore, mais un tel processus serait de toute façon lent et sans doute difficilement visible.

En tout état de cause, le transfert dans la matrice poreuse est clairement d'autant plus marqué que le débit est faible. D'autre part, les images montrent également que ce transfert se fait latéralement et donc perpendiculairement à la direction de l'écoulement ce qui montre bien qu'un mécanisme diffusionnel en est responsable. Ces résultats suggèrent donc qu'au niveau de la matrice poreuse, la diffusion moléculaire joue un rôle plus important que l'écoulement dans la matrice, ce qui justifie l'utilisation d'un modèle effectif de type MIM plutôt qu'un modèle à double perméabilité pour modéliser de manière effective le transport dans un milieu macroporé tel que celui que nous avons étudié.

# Chapitre 5

## Modélisation des écoulements à l'échelle des pores

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Méthodologie pour simuler l'écoulement et le transport</b>	<b>134</b>
5.1.1	Discrétisation de la porosité granulaire	134
5.1.2	Description de la méthode de Boltzmann sur réseau	136
5.1.3	Conditions limites	139
5.1.4	Transformation du domaine informatique au domaine réel	142
<b>5.2</b>	<b>Test préliminaire et choix du milieu poreux</b>	<b>143</b>
<b>5.3</b>	<b>Influence du débit sur l'écoulement</b>	<b>144</b>
5.3.1	Injection sur la totalité du milieu poreux	146
5.3.2	Injection locale	148
<b>5.4</b>	<b>Influence de la taille du macropore sur l'écoulement</b>	<b>153</b>
<b>5.5</b>	<b>Conclusion sur les simulations numériques d'écoulement</b>	<b>157</b>

---

On cherche à simuler l'écoulement dans des milieux poreux similaires à ceux utilisés dans les colonnes expérimentales, et à étudier l'écoulement à l'échelle des pores. La méthode de Boltzmann sur réseau permet de simuler des écoulements à l'échelle des pores. Il est ainsi possible de déterminer le champ de vitesse en tout point. Dans une première partie la méthodologie utilisée est présentée : on crée un milieu poreux en deux dimensions composé de disques de rayons ayant une distribution uniforme. Ce milieu est créé afin de représenter les billes présentes dans les colonnes expérimentales et d'y simuler des écoulements causés par un gradient de pression avec la méthode de Boltzmann sur réseau. Dans un deuxième temps l'action du débit sur le champ d'écoulement dans le milieu poreux macroporé est étudié, puis dans un troisième temps, l'impact de la taille du macropore et de la taille des billes sur le champ d'écoulement sont étudiés.

## 5.1 Méthodologie pour simuler l'écoulement et le transport

### 5.1.1 Discrétisation de la porosité granulaire

Le principal avantage de la méthode de Boltzmann sur réseau lorsqu'on cherche à simuler un écoulement en milieu poreux est qu'elle est particulièrement facile à employer avec des conditions aux limites de formes complexes, dues aux multiples billes solides présentes dans le milieu. Il faut néanmoins que le maillage employé soit suffisamment fin pour que l'écoulement soit correctement résolu dans les pores [Succi, 2001].

On a choisi d'étudier un milieu poreux modèle simplifié et constitué de disques pour modéliser les colonnes expérimentales utilisées dans les chapitres précédents (*cf.* 2 et 3). La procédure de mise en place du milieu se fait à partir de programmes fortran<sup>1</sup>, qui conçoivent un échantillon de  $56N^2$  disques avec  $N$  un nombre entier servant à définir le nombre de billes (on choisit d'appeler billes les disques constituant le milieu poreux construit numériquement). Les diamètres des billes sont tirés aléatoirement de façon indépendante et uniforme entre un diamètre minimum et un diamètre maximum choisis initialement par l'utilisateur. Les billes sont tout d'abord disposées sur les nœuds d'un réseau triangulaire. La distance entre chaque nœud voisin est fixé à  $1,2 D_{\max}$ ,  $D_{\max}$  étant la valeur du diamètre maximum dans l'échantillon. À chaque bille est assignée une vitesse initiale selon une loi gaussienne puis des enchaînements de collisions supposées élastiques entre les différentes billes s'ensuivent. L'utilisateur peut définir le nombre de collisions. Ainsi après un certain nombre de collisions l'ordre cristallin initial a totalement disparu et l'organisation des billes est devenue complètement aléatoire. L'étape suivante consiste à compacter de manière isotrope l'assemblage de billes afin que celles-ci soient toutes en contact l'une avec l'autre mais sans subir de déformations ni de chevauchement de billes. Lorsqu'un assemblage de billes est compacté en deux dimensions, il n'existe pas d'espace entre les billes permettant un écoulement entre les extrémités de l'empilement. Ainsi nous avons réduit les rayons de toutes les billes par un facteur strictement inférieur à 1 afin de libérer de l'espace fluide dans le milieu poreux dans lequel des écoulements peuvent avoir lieu. Pour respecter les conditions expérimentales et notamment la valeur de la porosité des colonnes  $\phi = 0,37$ , le facteur de réduction a été contraint à 0,87. Les différentes étapes de conception du milieu poreux en 2D sont schématisées sur la Figure 5.1.

À l'issue des étapes que nous venons de décrire, le milieu poreux 2D obtenu numériquement est un assemblage homogène de disques, périodique selon les deux directions. Pour construire une colonne numérique, on commence par sélectionner une partie de l'assemblage obtenu. Pour ne pas créer d'écoulements préférentiels sur les bords de l'assemblage, les billes sont tronquées autour des limites parallèles à la direction de l'écoulement. Par ailleurs, pour les limites perpendiculaires à la direction de l'écoulement (donc l'entrée et la sortie du système) les billes doivent être entières et ne doivent pas toucher les bords. En ce qui concerne l'ajout d'un macropore, on le place au milieu de l'échantillon, en fixant les bornes inférieure et supérieure de celui-ci et dans la direction de l'écoulement. Dès lors qu'une bille est à l'intérieur ou qu'une partie de celle-ci est présente dans l'intervalle du

1. Programmes fortran conçus par Jean-Noël Roux et Pierre-Emmanuel Peyneau

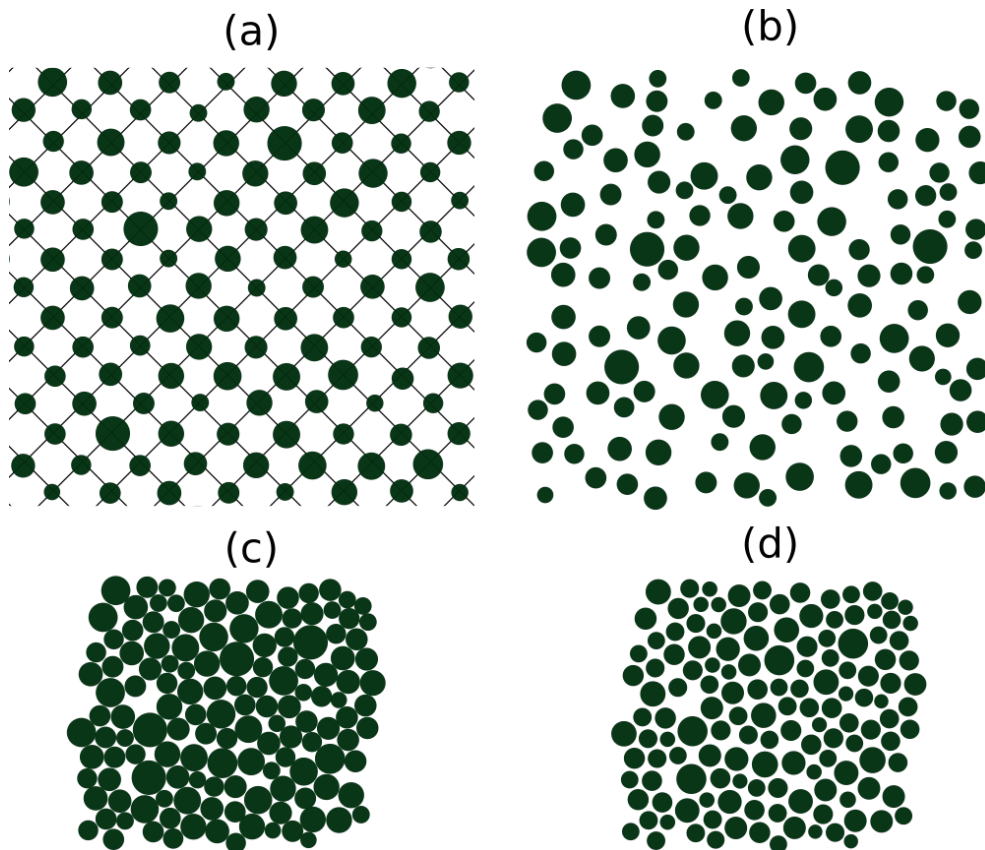


FIGURE 5.1: Les quatre étapes de conception d'un milieu poreux 2D homogène et périodique. (a) Les billes sont initialement disposées sur un réseau triangulaire. (b) État obtenu après un grand nombre de collisions élastiques entre les billes. (c) Matériau consolidé équilibré sous un chargement isotrope. (d) Diminution du rayon des billes par un facteur commun.

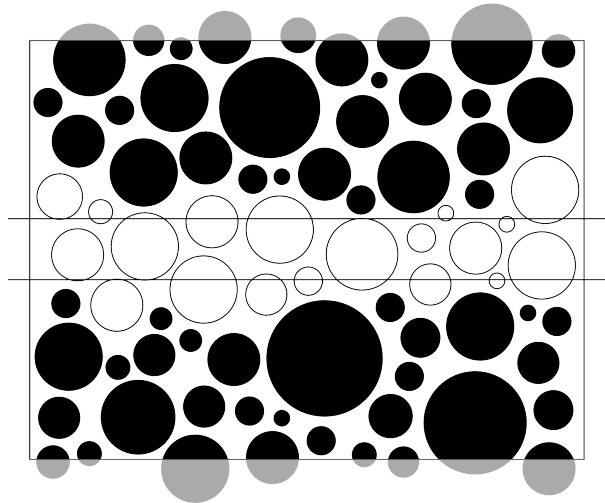


FIGURE 5.2: Les conditions limites et conditions de création du macropore sur un échantillon numérique en deux dimensions. Les lignes noires horizontales correspondent aux frontières théoriques du macropore, et les cercles blancs représentent les billes retirées.

macropore, on retire la bille. Le choix a ainsi été fait de ne laisser aucune bille tronquée à l'intérieur des limites du macropore. En effet, la procédure expérimentale pour créer un macropore dans une colonne consistait à placer une tige cylindrique et droite dans la colonne avant les billes de verre. Ainsi les frontières réelles du macropore dépassent les frontières théoriques du macropore. Ces conditions aux limites des billes sont visibles sur la Figure 5.2.

L'étape de discrétisation de l'assemblage poreux consiste à définir deux types de noeuds : les noeuds solides représentant les billes, et les noeuds fluides dans lesquels la méthode de Boltzmann sur réseau est utilisée et donc dans lesquels l'écoulement a lieu. La discrétisation du milieu poreux est faite sur un maillage cartésien et homogène. Le centre de chaque bille est ensuite déplacé au niveau du noeud le plus proche et dès lors que la distance entre un noeud et le centre de la bille est inférieure au rayon de la bille, ce noeud est considéré comme étant solide (Figure 5.3). Après l'attribution des noeuds solides dans l'étape précédente, on attribue l'état liquide à tous les noeuds situés dans l'espace poral restant. Ensuite on associe l'état frontière à tous les noeuds dont tout les noeuds voisins ne sont pas tous solides ou tous liquides. Par ailleurs, tous les noeuds situés sur les droites  $y = 0$  et  $y = l$  (pour un milieu de largeur  $l$ ) sont des noeuds frontières pour établir les frontières solides sur les bords du milieu. La précision des frontières numériques d'une bille dépend de la finesse du maillage.

### 5.1.2 Description de la méthode de Boltzmann sur réseau

La discrétisation de l'espace des phases repose quant à elle sur le fait qu'en chaque noeud, plusieurs fonctions de distribution  $f_i$  (autant que de vitesses discrètes) caractérisent l'état du noeud. Le schéma de discrétisation utilisé pour la modélisation dans cette thèse se nomme D2Q9 (correspondant à un modèle en deux dimensions avec neuf vitesses dis-

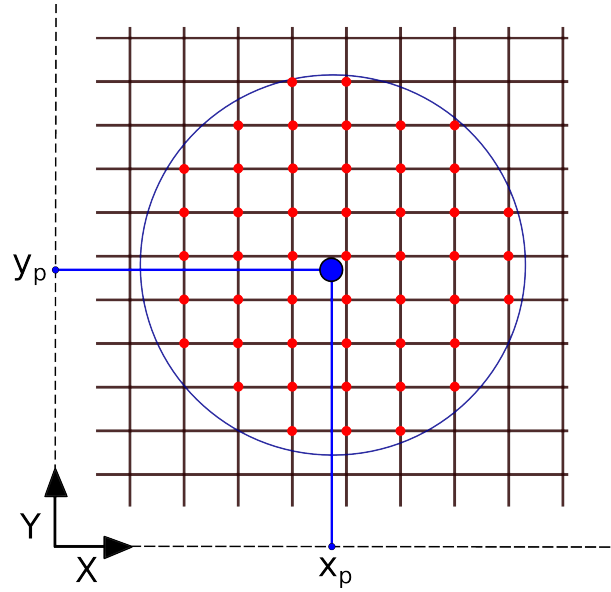


FIGURE 5.3: Étape de l'assignation de l'état solide d'un nœud (nœud rouge) lorsque la norme de la distance de celui-ci avec le centre de la bille est inférieure au rayon.  $(x_p, y_p)$  sont les coordonnées du centre de la bille.

crêtes : huit vecteurs vitesse non nulle et une vitesse nulle [He and Luo, 1997b]). Le schéma des vitesses discrètes D2Q9 est représenté en Figure 5.4.

La méthode de Boltzmann sur réseau repose sur un algorithme itératif dans lequel on fait évoluer les fonctions de distribution pour chacun des nœuds fluides ou frontières,  $f_i(\vec{x}, t)$  dépendantes du temps  $t$ , de la position  $\vec{x}$  du nœud et de la vitesse discrète dans la direction  $i$  de l'espace des phases discrétisé correspondant aux vecteurs visibles sur la Figure 5.4. Ces fonctions permettent d'obtenir à chaque itération les vecteurs vitesse et la valeur de la densité en chacun des nœuds de la maille.

Chacune de ces fonctions de distribution représente la fraction du nombre de particules présentes au niveau de ce nœud à aller dans la direction représentée par le vecteur  $\vec{e}_i$ . Les valeurs macroscopiques des masses volumiques  $\rho$  et des vecteurs vitesses  $\vec{u}$  sont dépendantes des fonctions de distributions selon, respectivement [He and Luo, 1997b] :

$$\rho = \sum_i f_i \quad (5.1)$$

$$\vec{u} = \frac{1}{\rho} \sum_i f_i \vec{e}_i. \quad (5.2)$$

La méthode de Boltzmann sur réseau, dans le cadre de l'approximation BGK, consiste à appliquer en chaque nœud fluide et frontière, et à chacune des itérations, l'équation d'évolution [Bhatnagar et al., 1954] :

$$f_i(\vec{x} + \vec{e}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\vec{x}, t) - \frac{[f_i(\vec{x}, t) - f_i^{\text{eq}}(\vec{x}, t)]}{\tau} \quad (5.3)$$

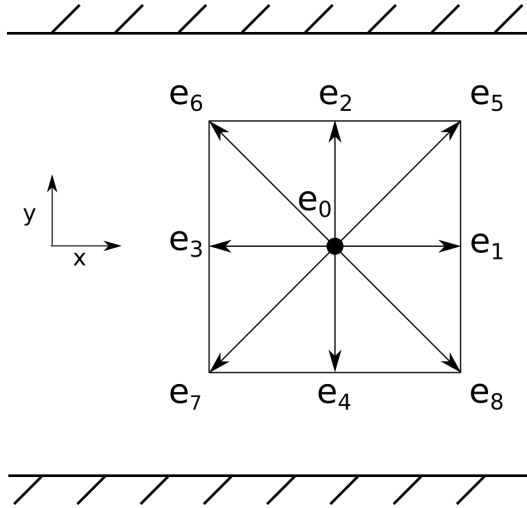


FIGURE 5.4: Schéma numérique  $D2Q9$  utilisé pour la méthode de Boltzmann sur réseau.  $\vec{e}_i$  sont les vecteurs associés aux vitesses discrètes.

avec  $\tau$  le temps de relaxation, lié à la viscosité cinématique du fluide et correspondant au temps caractéristique mis par la fonction de distribution pour atteindre l'équilibre, et  $f_i^{\text{eq}}$  la fonction de distribution à l'équilibre. Cette équation montre que l'évolution de  $f_i$  en un nœud donné repose sur deux processus élémentaires : un mécanisme de transport libre représenté par les deux termes de gauche de l'équation 5.3 et un autre de collision, représenté par le terme de droite de cette formule. Le terme de transport libre correspond à une translation des fonctions de distribution d'un nœud à un autre selon le sens du vecteur comme représenté en Figure 5.5. Le mécanisme de collision est donné par [Bhatnagar et al., 1954] et est défini par la présence d'un seul temps de relaxation  $\tau$ . Le terme effectif de collision BGK est un terme linéaire en l'écart des  $f_i$  vis-à-vis de l'équilibre. Ce terme masque la complexité du terme de collision de l'équation de Boltzmann en considérant simplement que les collisions conduisent à une relaxation vers l'équilibre des fonctions de distribution en un temps caractéristique  $\tau$ . Le paramètre  $\tau$  peut être relié à la viscosité du fluide en mouvement :

$$\nu = c_s^2 \left( \tau - \frac{\Delta t}{2} \right), \quad (5.4)$$

avec  $c_s^2$  la vitesse du son et  $\Delta t$  le pas de temps.

La fonction de distribution à l'équilibre est une expansion tronquée de la distribution de Maxwell-Boltzmann à faible nombre de Mach [He and Luo, 1997b] :

$$f_i^{\text{eq}}(\vec{x}) = w_i \rho(\vec{x}) \left[ 1 + 3 \left( \frac{\vec{e}_i \cdot \vec{u}}{c_s^2} + \frac{9}{2} \frac{(\vec{e}_i \cdot \vec{u})^2}{c_s^4} - \frac{3}{2} \frac{\vec{u}^2}{c_s^2} \right) \right] \quad (5.5)$$

avec les fonctions poids  $w_i$  (les indices  $i$  correspondent aux directions de l'espace des phases (voir Figure 5.4)) qui pour le cas 2D donnent [Qian et al., 1992] :

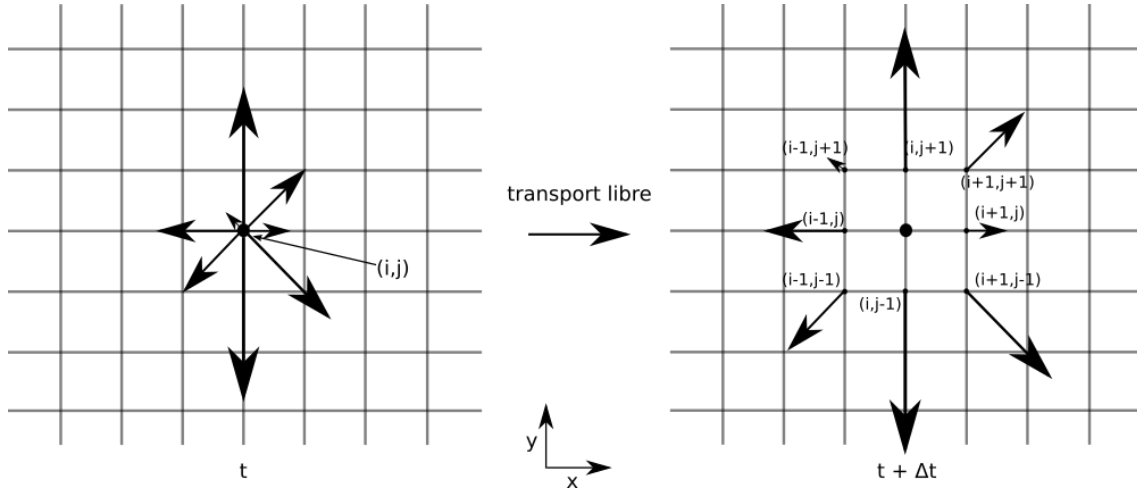


FIGURE 5.5: Illustration du processus du transport libre appliqué aux fonctions de distribution d'un nœud entre  $t$  et  $t + \Delta t$ . Les fonctions de distribution sont réparties sur les nœuds conformément à la direction et au sens des vecteurs.

$$\begin{aligned}
 w_{i=0} &= \frac{4}{9} \\
 w_{i=[1,2,3,4]} &= \frac{1}{9} \\
 w_{i=[5,6,7,8]} &= \frac{1}{36}
 \end{aligned}
 \tag{5.6}$$

La méthode de Boltzmann sur réseau est itérative et part d'un état initial que l'on définit par une vitesse initiale identique en chacun des nœuds. Pour notre étude, chaque nœud liquide dispose de la même vitesse non nulle pour sa composante parallèle à la direction de l'écoulement, et d'une vitesse nulle pour la composante perpendiculaire à la direction de l'écoulement. La vitesse est nulle dans les nœuds solides. À chaque itération on applique l'équation 5.3 et on calcule la vitesse moyenne du milieu. Au bout d'un certain nombre d'itérations on arrive à un régime où les fonctions de distribution calculées n'évoluent quasiment plus d'une itération à l'autre et qui correspond au régime hydrodynamique. Le champ de vitesse calculé à partir des fonctions de distribution ainsi obtenues constitue alors une solution approchée des équations de Navier-Stokes. On considère que le régime permanent est atteint lorsque la différence de deux groupes consécutifs de moyennes de dix vitesses successives  $\langle v_1 \rangle$  et  $\langle v_2 \rangle$  correspondant aux vitesses moyennes du milieu respectent cette condition :

$$\Delta = \left| \frac{\langle v_1 \rangle}{\langle v_2 \rangle} - 1 \right| \leq 10^{-6}
 \tag{5.7}$$

### 5.1.3 Conditions limites

Les conditions limites ont évidemment une grande importance pour simuler un écoulement en milieu poreux puisqu'elles sont liées à la géométrie du système dans lequel on veut effectuer les calculs.



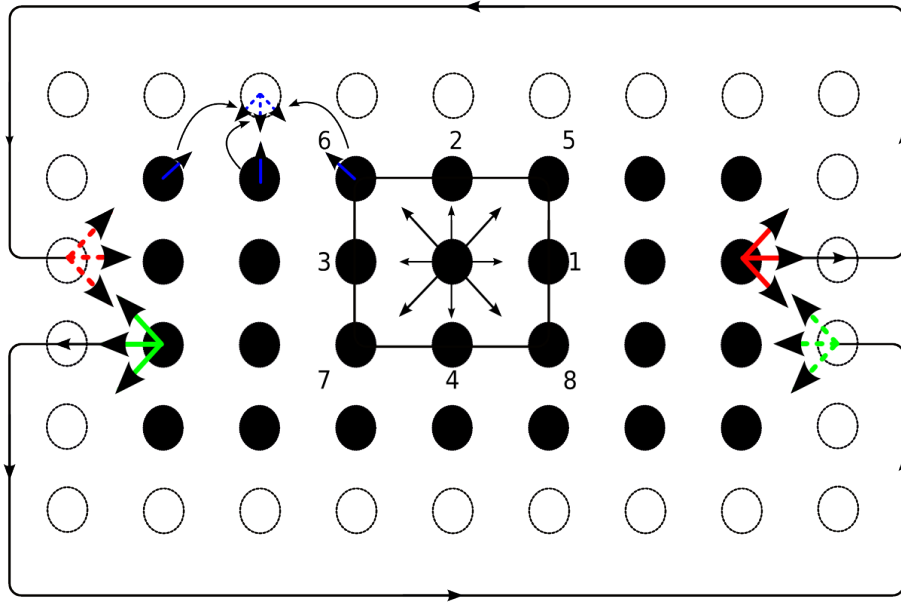


FIGURE 5.6: Schéma des conditions aux limites, conditions périodiques à gauche et à droite pour les particules aux flèches rouges et vertes, et conditions de rebonds élastiques en haut et en bas du modèle (flèches bleues).

### 5.1.3.1 Conditions de non glissement sur noeuds frontières

Au niveau des noeuds frontières du système (les parois du système et autour des grains) on applique des conditions de non-glissement et plus précisément la condition de rebond simple (bounce-back) [Benzi et al., 1992], [Succi, 2001]. L'idée est simple : une fonction de distribution d'un nœud fluide vers un nœud frontière est réfléchi sur le nœud frontière mais dans la direction opposée à l'original. En s'en référant à la Figure 5.4 après application de la condition aux frontières de non-glissement, pour un nœud frontière se situant au nord des noeuds fluides, les fonctions de distribution d'un nœud frontière  $f_7$ ,  $f_4$  et  $f_8$  seront respectivement égales aux fonctions de distribution  $f_5$ ,  $f_2$  et  $f_4$  des noeuds fluides voisins dans les directions correspondantes (voir Figure 5.6). Lorsqu'on applique ces conditions aux limites sur les frontières solides on considère que le "mur" solide est présent à mi-chemin entre les noeuds solide et fluide car il s'agit d'une réflexion à mi-chemin [Succi, 2001], [Pan et al., 2006].

### 5.1.3.2 Établissement de l'écoulement par gradient de densité

Une manière d'établir un écoulement dans le milieu est d'appliquer une différence de pression entre les extrémités, par l'utilisation d'un gradient de masse volumique  $\Delta\rho = \rho_{\text{in}} - \rho_{\text{out}}$  avec  $\rho_{\text{in}}$  et  $\rho_{\text{out}}$  les masses volumiques respectives en entrée et en sortie du système. La pression  $p$  et la densité sont reliées par la relation  $p = c_s^2 \rho$  dans la méthode de Boltzmann sur réseau [He and Luo, 1997a]. Pour l'établissement de l'écoulement, la fonction de distribution à l'équilibre d'un ensemble D2Q9 est légèrement modifiée et on utilise le schéma D2Q9i [Zou and He, 1997] :

$$f_i^{\text{eq}}(\vec{x}) = w_i \left[ \rho(\vec{x}) + 3\vec{e}_i \cdot \vec{u} + \frac{9}{2}(\vec{e}_i \cdot \vec{u})^2 - \frac{3}{2}\vec{u}^2 \right] \quad (5.8)$$

avec les mêmes fonctions poids  $w_i$  que précédemment. Les densités et vitesses locales se déterminent alors :

$$\rho = \sum_i f_i \quad (5.9)$$

$$\vec{u} = \sum_i f_i \vec{e}_i. \quad (5.10)$$

Les conditions aux limites de l'écoulement provoqué par un gradient de densité sont à appliquer aux frontières dans lesquelles l'écoulement a lieu (les lignes en  $x = 0$  et  $x = L$ . Considérons à présent un noeud présent dans l'entrée du milieu (à gauche sur la Figure 5.4 sur la droite  $x = 0$  dans la direction  $y$ ). On impose la vitesse de ce noeud  $u_y$  et la densité locale  $\rho = \rho_{\text{in}}$ . Après l'étape de transport libre, les fonctions de distributions inconnues sont :  $f_1$ ,  $f_5$  et  $f_8$ . On peut néanmoins définir trois équations à partir des équations 5.9 et 5.10 (pour les composantes  $x$  et  $y$ ) :

$$\begin{aligned} f_1 + f_5 + f_8 &= \rho_{\text{in}} - (f_0 + f_2 + f_3 + f_4 + f_6 + f_7), \\ f_1 + f_5 + f_8 &= \rho_{\text{in}} u_x + (f_3 + f_6 + f_7) \\ f_5 - f_8 &= -f_2 + f_4 - f_6 + f_7. \end{aligned} \quad (5.11)$$

On déduit des deux premières égalités :

$$u_x = 1 - \frac{(f_0 + f_2 + f_4 + 2(f_3 + f_6 + f_7))}{\rho_{\text{in}}}. \quad (5.12)$$

En utilisant la règle du rebond de la part à l'équilibre et hors de l'équilibre des fonctions de distribution dans la direction  $x$ ,  $f_1 - f_1^{\text{eq}} = f_3 - f_3^{\text{eq}}$ , on peut définir les fonctions de distribution inconnues comme :

$$\begin{aligned} f_1 &= f_3 + \frac{2}{3}\rho_{\text{in}}u_x, \\ f_5 &= f_7 - \frac{1}{2}(f_2 - f_4) + \frac{1}{6}\rho_{\text{in}}u_x, \\ f_8 &= f_6 + \frac{1}{2}(f_2 - f_4) + \frac{1}{6}\rho_{\text{in}}u_x. \end{aligned} \quad (5.13)$$

Les noeuds dans les coins sur la ligne d'entrée ou de sortie de l'écoulement requièrent des traitements particuliers. Prenons le noeud en bas de la ligne d'entrée avec les conditions sur la vitesse  $u_x = u_y = 0$ . Après l'étape de transport libre, les fonctions de distributions  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $f_5$ ,  $f_6$  et  $f_8$  sont inconnues. Grâce à la règle du rebond pour les parts à l'équilibre et hors d'équilibre des fonctions de distribution dans la direction de l'écoulement, on peut trouver

$$f_1 = f_3 + (f_1^{\text{eq}} - f_3^{\text{eq}}) = f_3, \quad (5.14)$$

$$f_2 = f_4 + (f_2^{\text{eq}} - f_4^{\text{eq}}) = f_4. \quad (5.15)$$

À l'aide de l'équation 5.9 et de la composante  $x$  de l'équation 5.10, on obtient :

$$f_5 = f_7, \quad (5.16)$$

$$f_6 = f_8 = \frac{1}{2}(\rho_{\text{in}} - (f_0 + f_1 + f_2 + f_3 + f_4 + f_5 + f_7)). \quad (5.17)$$

Une approche similaire est menée pour les noeuds en coin du haut et également pour la ligne de sortie du flux.

### 5.1.3.3 Écoulement périodique et force externe

Il est également possible d'établir un écoulement périodique entre l'entrée et la sortie de l'échantillon numérique. L'effet d'une force gravitationnelle peut être introduit dans la méthode de Boltzmann sur réseau en ajoutant un terme à chacune des fonctions de distribution dans le sens de l'écoulement, et en retranchant cette même valeur aux fonctions de distribution dans le sens opposé à l'écoulement. Ainsi en considérant la Figure 5.6, si l'écoulement va de gauche à droite, on ajoute ce terme de force aux fonctions de distribution des directions 1, 2 et 8, et on retire le même terme aux fonctions de distribution des directions 4, 5 et 6. La force  $F$  (qui s'ajoute ou se soustrait aux fonctions de distribution selon la direction de l'écoulement) dépend de la taille de la maille  $N_y$ , de la densité  $\rho$  et de la viscosité cinématique de fluide  $\nu$  :

$$F = \frac{8\nu U_{\text{init}}\rho}{6N_y^2}, \quad (5.18)$$

avec  $U_{\text{init}}$  la composante longitudinale dans le sens de l'écoulement de la vitesse initialement appliquée à tous les noeuds considérés comme fluides,  $\rho$  la densité et  $N_y$  le nombre de noeuds dans la direction  $y$ .

La périodicité de l'écoulement est assurée par l'échange des fonctions de distributions des lignes frontières  $x = 0$  et  $x = L$  si on considère un échantillon de longueur  $L$ . Ainsi en  $x = L$  les fonctions de distribution dans le sens de l'écoulement à  $t$  sont distribuées aux noeuds de la ligne  $x = 0$  en  $t + \Delta t$ . Inversement, en  $x = 0$ , les fonctions de distribution dans le sens opposé à l'écoulement à  $t$  sont distribuées aux noeuds en  $x = L$  en  $t + \Delta t$ .

### 5.1.4 Transformation du domaine informatique au domaine réel

La conversion des données numériques vers des valeurs physiques se fait de cette manière : on choisit un échantillon de longueur expérimentale  $L$  suivant  $x$ , et de largeur  $l$  suivant  $y$  pour définir la distance séparant les noeuds. Pour l'échantillonnage on a choisi les nombres  $N_x$  et  $N_y$ , le nombre de noeuds suivant chacune des directions ( $Ox$ ) et ( $Oy$ ) dans un repère cartésien. Ainsi les termes de discrétisation sont :

$$\Delta x = \frac{L}{N_x}, \quad \Delta y = \frac{l}{N_y}, \quad (5.19)$$

avec pour condition  $\Delta x = \Delta y$ . or on détermine la vitesse numérique :

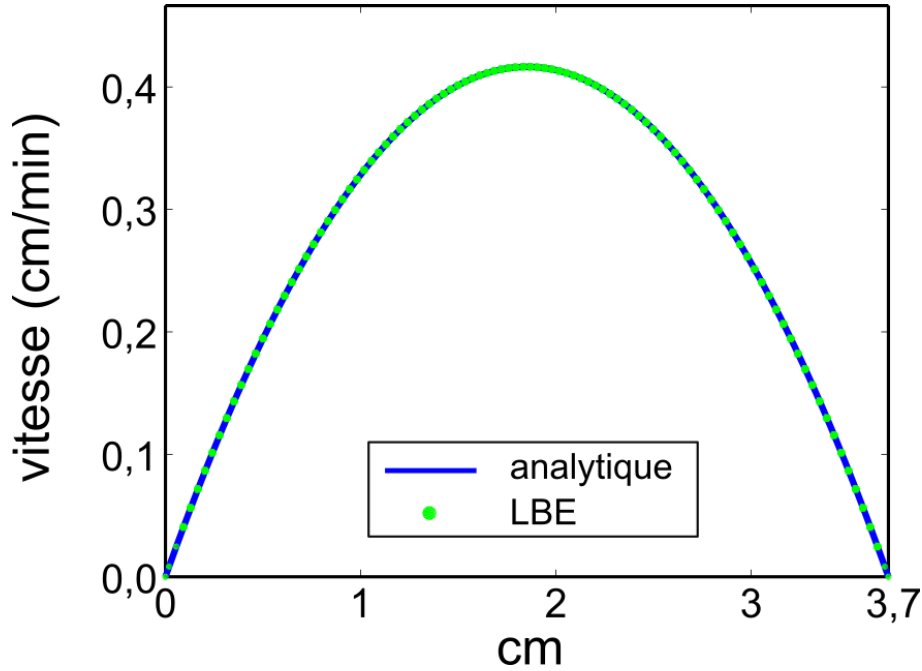


FIGURE 5.7: Validation du schéma de Boltzmann sur réseau avec l'application de ce dernier dans un plan avec des parois solides rectilignes, et application d'un gradient de pression pour l'écoulement. Le champ de vitesse calculé par la méthode de Boltzmann sur réseau est donné par les points verts, et la formule analytique d'un écoulement de Poiseuille par la ligne bleue.

$$c = \frac{\Delta x}{\Delta t}, \quad (5.20)$$

## 5.2 Test préliminaire et choix du milieu poreux

### 5.2.0.1 Écoulement dans un tube

La validation du schéma de Boltzmann sur réseau est effectuée en simulant un écoulement dans un plan, dont les frontières sont parallèles et rectilignes, avec le schéma D2Q9i. Une formule analytique de l'évolution de la vitesse  $v(y)$  ( $y$  étant la direction orthogonale à l'écoulement et  $R$  la moitié de la distance séparant les deux parois dans la direction  $y$ ) en fonction de la distance à l'axe du plan est donnée par la formule de Poiseuille :

$$v(y) = u_0 \left(1 - \frac{y^2}{R^2}\right), \quad (5.21)$$

avec  $u_0$  la vitesse maximum de l'écoulement au centre. On utilise un milieu de 3,7 par 3,7 cm et une maille de 100 par 100 noeuds. Pour la création d'un écoulement, on applique une différence de densité  $\Delta\rho = 0,002$ . Après avoir atteint le régime permanent, on obtient l'ensemble des vitesses sur chacun de noeuds de la maille. En moyennant ces derniers dans la direction parallèle à l'écoulement, on obtient un profil de vitesse similaire à celui fourni par l'équation de Poiseuille en Figure 5.7.

On peut déduire de la loi de Poiseuille le gradient de pression appliqué aux extrémités du modèle :  $dP/dx = -9,5.10^{-11} \text{ Pa.m}^{-1}$ . La méthode de Boltzmann sur réseau avec un gradient de pression appliqué dans un tube en deux dimensions satisfait correctement la formule analytique d'un écoulement de Poiseuille.

#### 5.2.0.2 Maille poreuse

La maille poreuse choisie consiste en un assemblage de 2744 billes circulaires avec une distribution uniforme de rayons entre une valeur minimum et une valeur maximum de 1,88 fois plus grande que la valeur minimum. En effet le diamètre des billes utilisées dans les colonnes expérimentales est compris entre  $0,425 \mu\text{m}$  et  $0,800 \mu\text{m}$  soit un rapport de 1,88 entre ces deux valeurs. On peut estimer le nombre de noeuds par billes de l'échantillon correspondant au diamètre moyen des billes expérimentales. Pour cela la totalité des noeuds solide de la maille est sommée nous donnant la surface totale des billes, que l'on divise par le nombre de billes répertoriées dans l'échantillon. On en déduit ainsi la surface moyenne des billes qui nous permet d'obtenir le diamètre moyen discret des billes, soit 33,08 noeuds. Connaissant la diamètre moyen des billes de la colonne expérimentale, on en déduit la longueur et la largeur de l'échantillon qui serviront par la suite à la conversion des données numériques en données réelles, soit  $L = 3,703 \text{ cm}$  et  $l = 1,233 \text{ cm}$ . La taille de l'échantillon numérique peut paraître petite mais il est nécessaire de bien isoler les écoulements à l'échelle des pores.

En considérant que le macropore a un diamètre 5 fois supérieurs au diamètre moyen des billes (diamètre du macropore  $D_{\text{macro}} = 3 \text{ mm}$  et diamètre moyen des billes  $D_{\text{billes}} = 0,612 \text{ mm}$ ), on obtient un nombre de billes dans la direction latérale de 165,4, ce qui équivaut à 24,77% de la largeur de l'échantillon. On peut voir en Figure 5.8 la porosité de l'échantillon du milieu homogène (a) et du milieu macroporé (b) avec un diamètre de macropore 5 fois plus grand que le diamètre moyen des billes. Dans le cadre de la méthode de Boltzmann sur réseau, on distingue les noeuds solides (en noir) des noeuds liquides (en blanc) avec lesquels ils n'ont aucun contact.

La maille numérique est constituée d'un ensemble de 2000 par 666 noeuds. Pour un assemblage de billes choisi, pour une résolution de maille suffisamment grande, la taille de la maille a un effet négligeable sur les résultats numériques [Nabovati and Sousa, 2007].

## 5.3 Influence du débit sur le champ d'écoulement dans un milieu poreux

Différents débits d'injection imposés par des gradients de densité différents entre l'entrée et la sortie des échantillons numériques (en utilisant le schéma D2Q9i par [Zou and He, 1997]), ont été testés sur le milieu poreux homogène et le milieu macroporé. Les différents débits, testés sur deux ordres de grandeurs, ont permis de retrouver ceux imposés sur les colonnes expérimentales. On considère le champ de variation de densité en prenant  $\Delta\rho = \rho_{\text{in}} - \rho_{\text{out}}$  avec  $\rho_{\text{in}}$  et  $\rho_{\text{out}}$  les densités imposées en entrée et en sortie de colonne. Le calcul de la vitesse moyenne  $v_m$  dans les milieux poreux numériques suivant un seg-

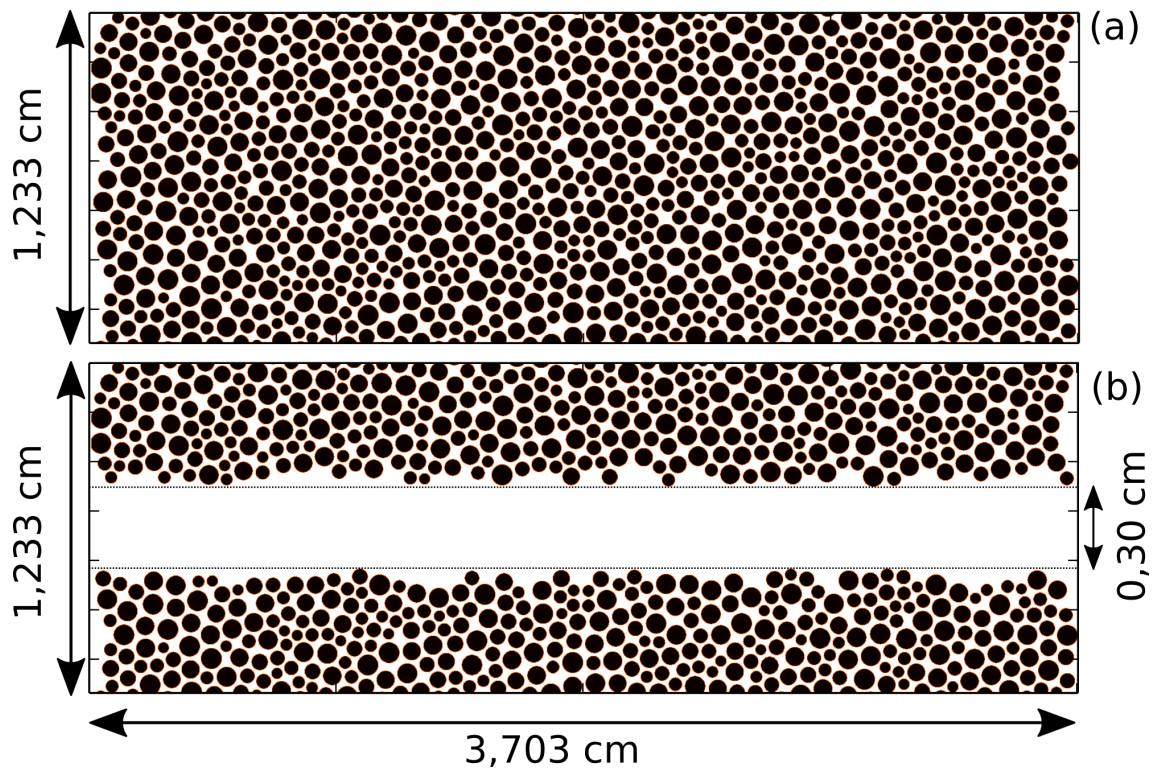


FIGURE 5.8: Échantillons numériques utilisés pour simuler les écoulements : (a) Échantillon homogène et (b) Échantillon avec un macropore de 24,77% de la largeur de l'échantillon, soit l'équivalent de 5 fois le diamètre moyen des billes. Le maillage compte 2000 par 666 noeuds.

ment parallèle ou perpendiculaire à la direction de l'écoulement, repose sur le calcul de la moyenne arithmétique des vitesses de chacun des noeuds (y compris les noeuds solides). La moyenne arithmétique des vitesses des noeuds liquides uniquement est notée  $v_l$ . Deux types d'injection ont été imposés au milieu poreux : avec la première, on considère que l'écoulement pénètre dans le milieu poreux numérique suivant toute la largeur de l'échantillon. Cependant, nos conditions expérimentales étaient différentes. En effet, l'injection dans les colonnes se faisait par un tube d'un diamètre équivalent à celui du macropore (3 mm), au milieu de la section des colonnes. Ainsi, le deuxième type d'injection consiste en l'imposition d'un écoulement sur une zone au niveau du macropore et de même dimension que ce dernier.

### 5.3.1 Injection sur la totalité du milieu poreux

Pour la colonne homogène, il n'a été possible d'appliquer qu'un seul gradient de pression. En effet, pour d'autres gradients simulés, les calculs ne convergent pas, et il apparaît des irrégularités sur les champs de vitesse. On montre en Figure 5.9 (a) le champ de variation de masse volumique  $\Delta\rho$ , soustrait de sa valeur moyenne, sur chacun des noeuds de l'échantillon, (b) le champ de vitesse de chacun des noeuds (norme du vecteur vitesse) et (c) l'évolution de la vitesse moyennée sur une ligne dans la direction  $y$  (vitesses nulles des noeuds solides comprises) sur la longueur du milieu poreux numérique après l'application d'un gradient de masse volumique de  $\Delta\rho = 0,02$ . On peut constater sur (a) que la variation de masse volumique est linéaire sur la longueur du milieu poreux numérique. L'écoulement correspondant en (b) est relativement bien distribué dans la totalité du volume poreux. Il n'apparaît pas d'écoulements préférentiels dans le milieu. On peut en déduire que la répartition des grains est suffisamment aléatoire pour avoir un écoulement homogène. On peut remarquer qu'à débit fixé, la vitesse est plus grande lorsque la taille des pores diminue. Cette constatation est une conséquence du principe de conservation de la masse pour un fluide newtonien incompressible. La vitesse moyenne en (c) dans l'axe de l'écoulement est relativement uniforme mais subit des fluctuations importantes et notamment aux extrémités. Pour un écoulement conservatif, cette vitesse est constante dans la direction de l'écoulement. On constate ici des variations locales. Cependant, cette vitesse fluctue autour d'une valeur constante  $\langle v \rangle = 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ . On assimilera  $\langle v \rangle$  à la vitesse de Darcy.

Pour la colonne macroporée, on peut aussi montrer sur la Figure 5.10, le champ de masse volumique (a), le champ d'écoulement correspondant (b), la composante transversale de l'écoulement (c) ainsi que la vitesse moyenne sur chaque ligne (d) dans le sens de l'écoulement pour un gradient de masse volumique  $\Delta\rho = 0,002$ . Le champ de densité (a) montre un gradient essentiellement parallèle à la direction de l'écoulement. Le champ de vitesse (b) montre que la quasi-totalité de l'écoulement a lieu dans le macropore. L'échelle de couleur ne permet pas de distinguer la vitesse dans la matrice poreuse qui est masqué dans l'échelle de couleur par les valeurs des vitesses dans le macropore. La vitesse moyenne sur la totalité du milieu poreux dans la direction de l'écoulement est constante avec des variations légères. La vitesse moyenne totale dans ce milieu vaut  $\langle v \rangle = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ . On peut voir que pour un gradient de densité 100 fois plus faible que dans le milieu poreux



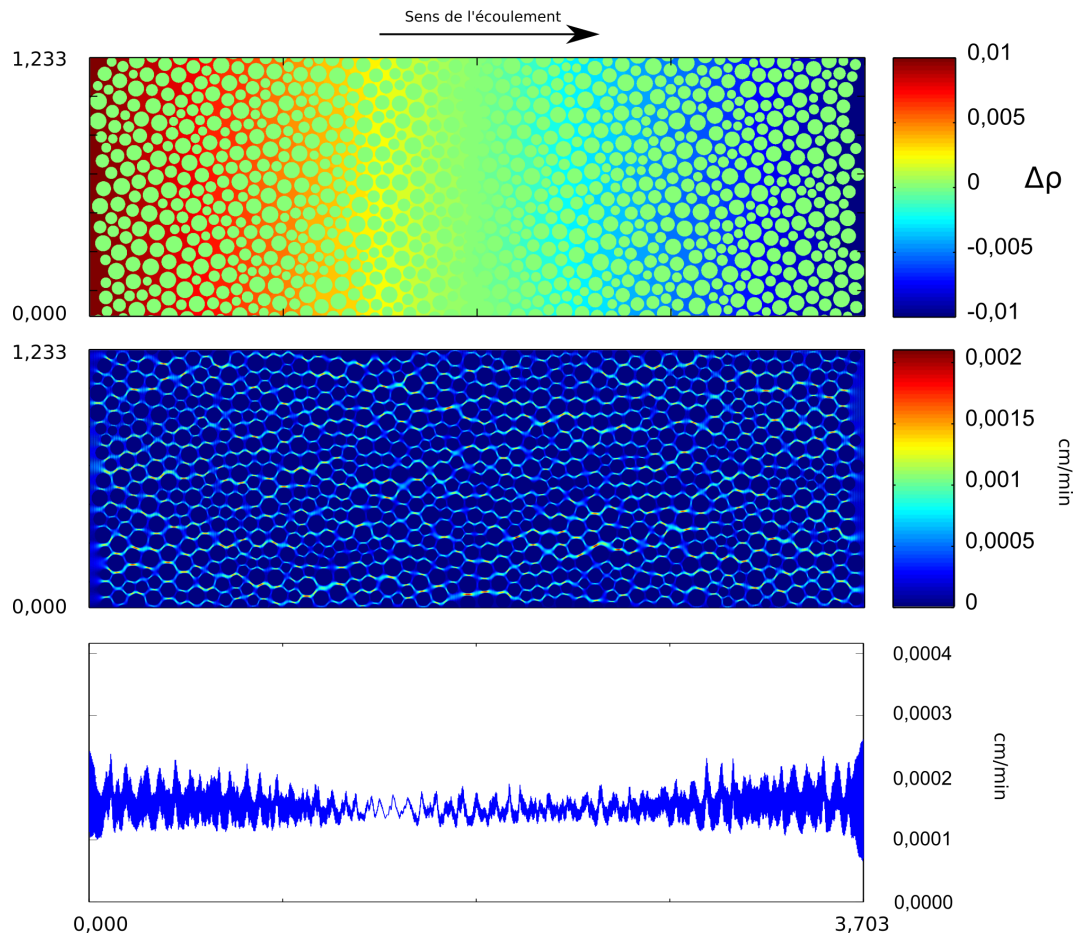


FIGURE 5.9: (a) Champ du gradient de masse volumique appliqué au milieu poreux sans macropore. (b) Champ de vitesse (norme) à l'échelle des pores dans le milieu. (c) Vitesse moyenne sur la longueur du milieu poreux numérique.



sans macropore (Figure 5.9), la vitesse moyenne du milieu avec macropore est environ 10 fois plus élevée que dans le milieu sans macropore.

On représente l'influence du débit d'injection pour la colonne macroporée, avec des profils de vitesses moyennées suivant la direction de l'écoulement et représentés selon la direction perpendiculaire à ce dernier. Les résultats sont visibles en Figure 5.11. On peut voir sur (a) l'action du macropore sur l'écoulement par le biais d'une augmentation de la vitesse du fluide de plus en plus importante à mesure que l'on s'éloigne de la matrice poreuse. Le profil de l'écoulement présente des similarités avec un écoulement de Poiseuille. Cependant, les limites du macropore (traits pointillés noirs) n'agissent pas comme un mur avec une condition de non glissement. En effet, les vitesses au-delà de la matrice poreuse ne s'annulent pas immédiatement. Le profil de vitesse présente une inflexion avec une diminution progressive de la vitesse vers la valeur moyenne calculée dans la matrice poreuse. Un zoom sur les ordres de grandeurs des vitesses d'écoulement dans la matrice poreuse (b), montre la façon dont le profil de vitesse dans le macropore se raccorde au profil de vitesse dans la matrice poreuse. On peut voir avec cette figure que la largeur de l'échantillon est suffisante pour le calcul numérique (pas d'effets de bords apparents).

Par ailleurs, les vitesses d'écoulement dans le macropore et dans la matrice poreuse sont proportionnelles au débit injecté. De plus on peut constater que l'allure du profil de vitesse n'est pas affectée par la valeur du débit. On représente les profils normalisés par la vitesse moyenne  $\langle v \rangle$  calculée dans le milieu (noeuds solides compris) pour la colonne macroporée en Figure 5.12. Ces profils normalisés montrent que dans l'échantillon macroporé, la valeur en tout point du champ de vitesse est proportionnelle au débit.

On peut voir que les profils de vitesse sont tous semblables avec de très légères modifications à l'échelle du macropore (a). De plus la vitesse dans le macropore atteint 5000 fois la vitesse moyenne mesurée sur la totalité de l'échantillon numérique. Si l'on s'intéresse aux vitesses dans la matrice poreuse (b), on retrouve des vitesses proches de la vitesse moyenne. La vitesse de l'eau dans la matrice poreuse est du même ordre de grandeur que la vitesse moyenne. Il existe une légère variation des profils de vitesse en fonction du débit d'injection. En effet, dans la matrice poreuse la moyenne des vitesses des noeuds liquide  $v_1$  pour un faible débit d'injection est légèrement supérieure à celle d'un débit élevé. En revanche dans le macropore, le profil de vitesse normalisé à faible débit d'injection atteint une valeur maximale un peu moins élevée que pour un débit d'injection élevé. Les rapports de vitesses entre le macropore et la matrice poreuse sont de l'ordre de plusieurs milliers (2500 si l'on prend la moitié de la vitesse maximum dans le macropore). Cette figure confirme l'hypothèse que le champ d'écoulement n'est pas modifié par le débit d'injection.

#### 5.3.2 Injection locale

Des simulations similaires sont effectuées avec une injection sur une zone de taille égale au diamètre du macropore et alignée avec ce dernier. On trouve les profils de vitesses correspondant en Figure 5.13.

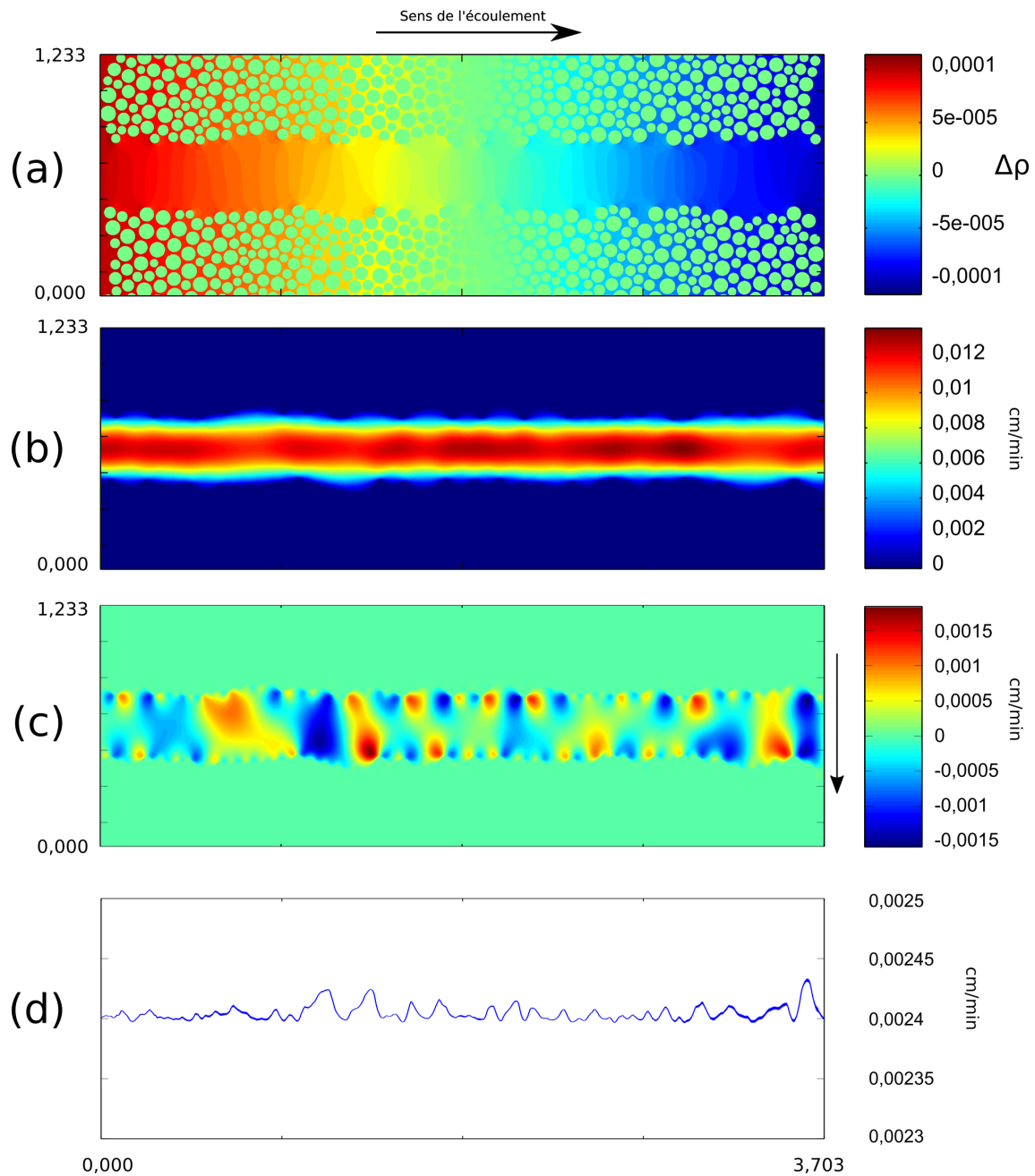


FIGURE 5.10: (a) Champ du gradient de masse volumique appliqué au milieu poreux avec macropore. (b) Champ de vitesse (norme) à l'échelle des pores dans le milieu. (c) Composante transversale de l'écoulement. (d) Vitesse moyenne sur la longueur du milieu poreux numérique.

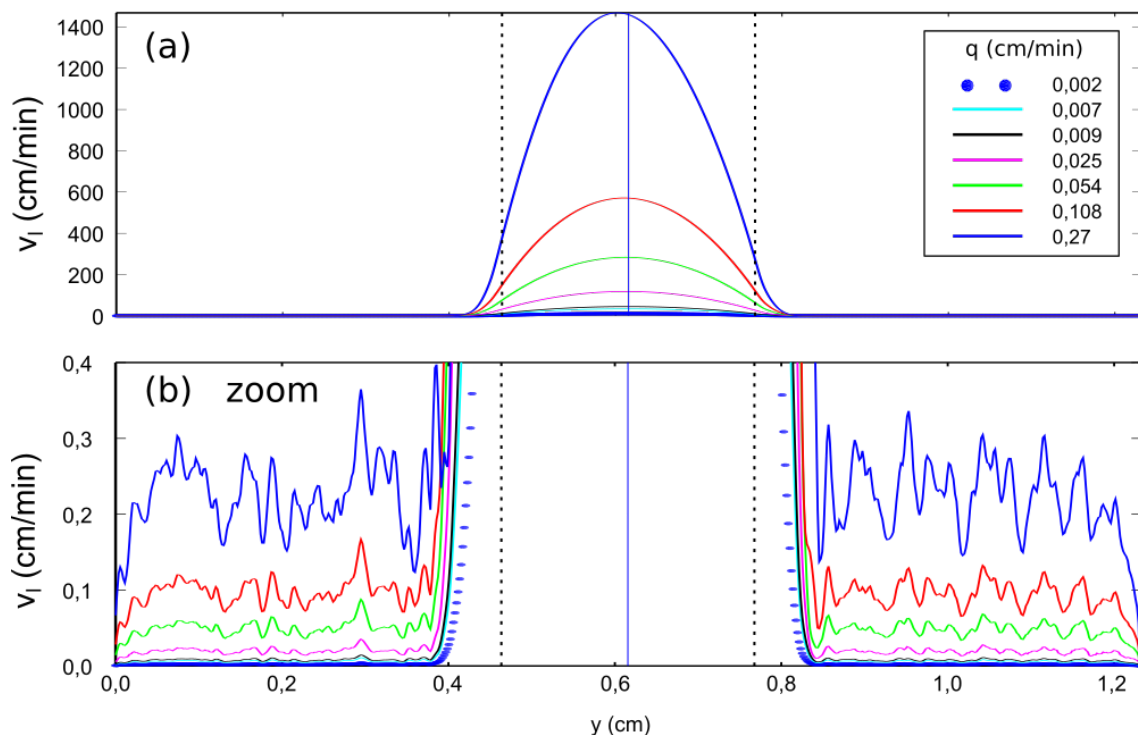


FIGURE 5.11: (a) Profils de vitesse dans la colonne macroporée. (b) Zoom sur les vitesses de la matrice poreuse.

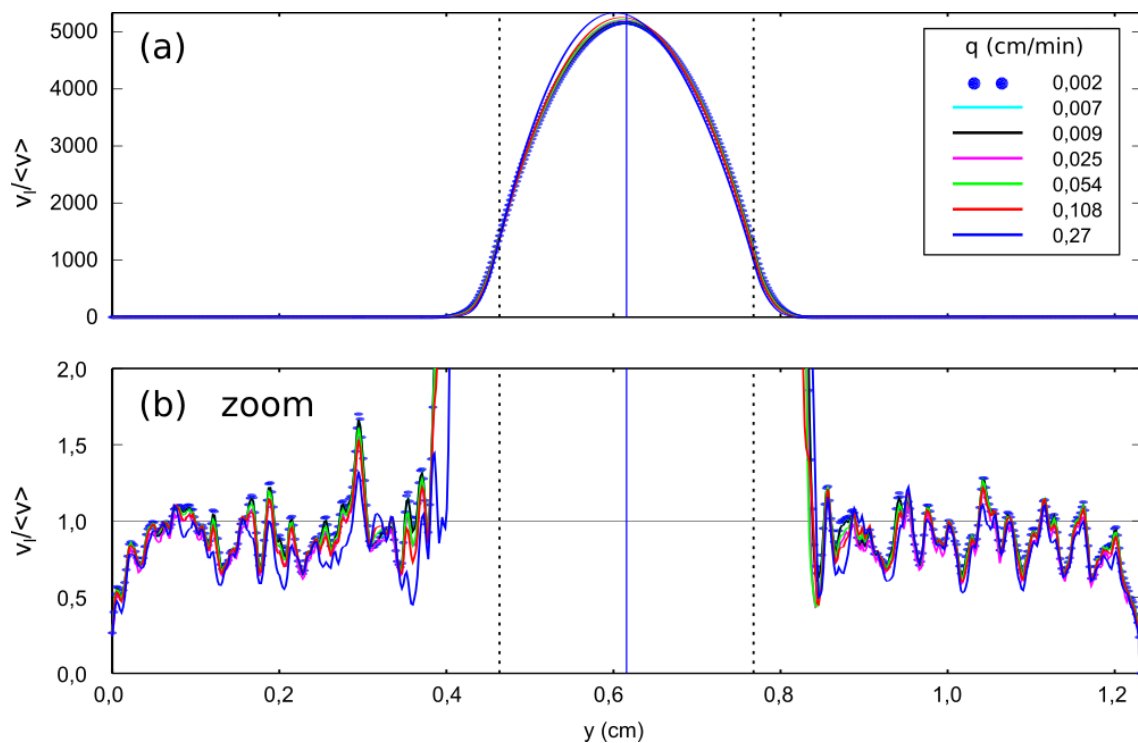


FIGURE 5.12: (a) Profils de vitesse normalisés par la vitesse moyenne  $\langle v \rangle$  dans la colonne macroporée. (b) Zoom sur les profils de vitesse dans la matrice poreuse.

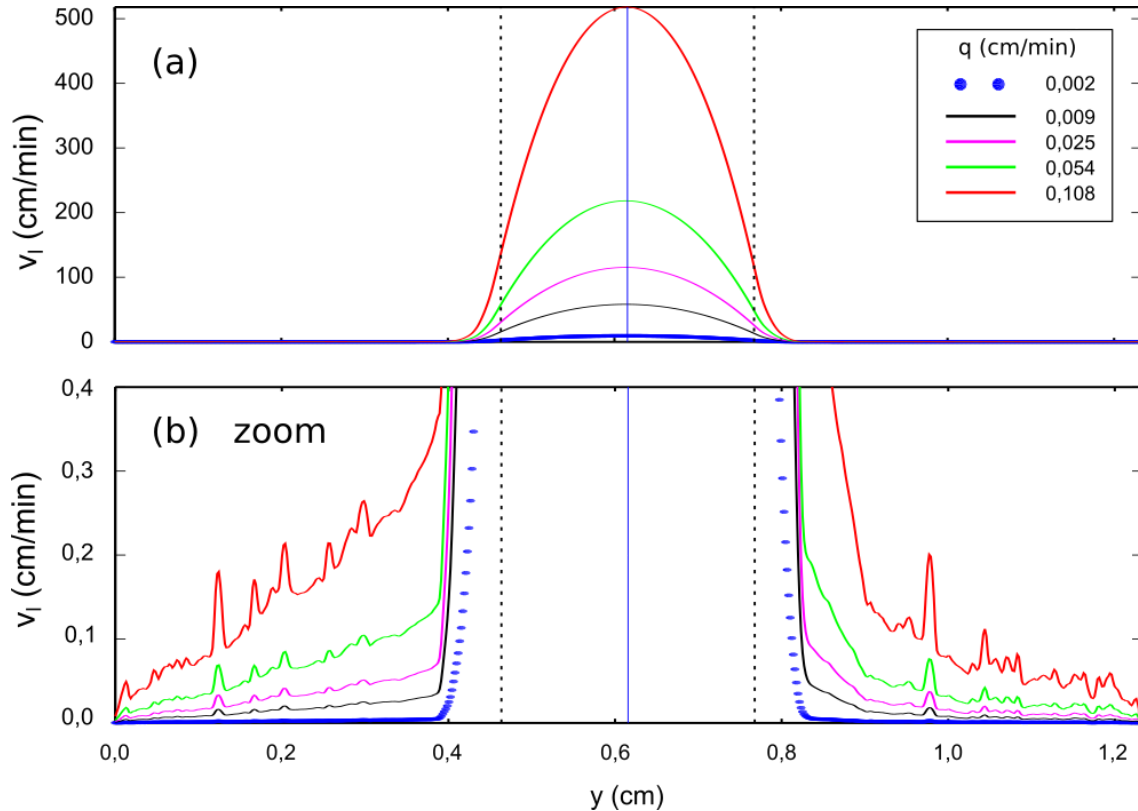


FIGURE 5.13: (a) Profils de vitesse dans la colonne macroporée (injection locale). (b) Zoom sur les profils de vitesse dans la matrice poreuse.

Le comportement des profils (a) est le même que lorsque le débit est injecté sur la totalité de la largeur de l'échantillon. L'allure des profils et la vitesse maximum sont également sensiblement identiques. En revanche en regardant les vitesses à l'échelle des pores (b) on peut voir que celles-ci évoluent suivant la direction perpendiculaire à l'écoulement et diminuent à mesure que l'on s'approche des frontières du milieu poreux. De la même manière que précédemment, on peut normaliser les vitesses par la vitesse moyenne de la totalité du milieu poreux  $\langle v \rangle$  pour chaque débit d'injection. Les résultats sont visibles en Figure 5.14.

Les profils de vitesse normalisés sont également tous identiques (a). De même si on regarde les profils de vitesse au niveau de la matrice poreuse (b), il y a peu d'évolutions des vitesses pour différents débits d'injection. Néanmoins, et contrairement au cas où le débit est injecté sur toute la largeur de l'échantillon, la valeur de la vitesse normalisée maximum augmente légèrement avec le débit. En revanche, la principale différence lorsque le débit est injecté sur une zone de même dimension que le diamètre du macropore est que la vitesse diminue progressivement à mesure que l'on se rapproche des frontières du milieu poreux. La vitesse moyenne des pores n'est plus égale à celle de la vitesse moyenne mais dépend de la distance avec les frontières du milieu sans atteindre une valeur limite constante. On peut constater que la vitesse normalisée proche du macropore est près de trois fois plus élevée que dans le cas où le débit est injecté sur toute la largeur de l'échantillon. La vitesse

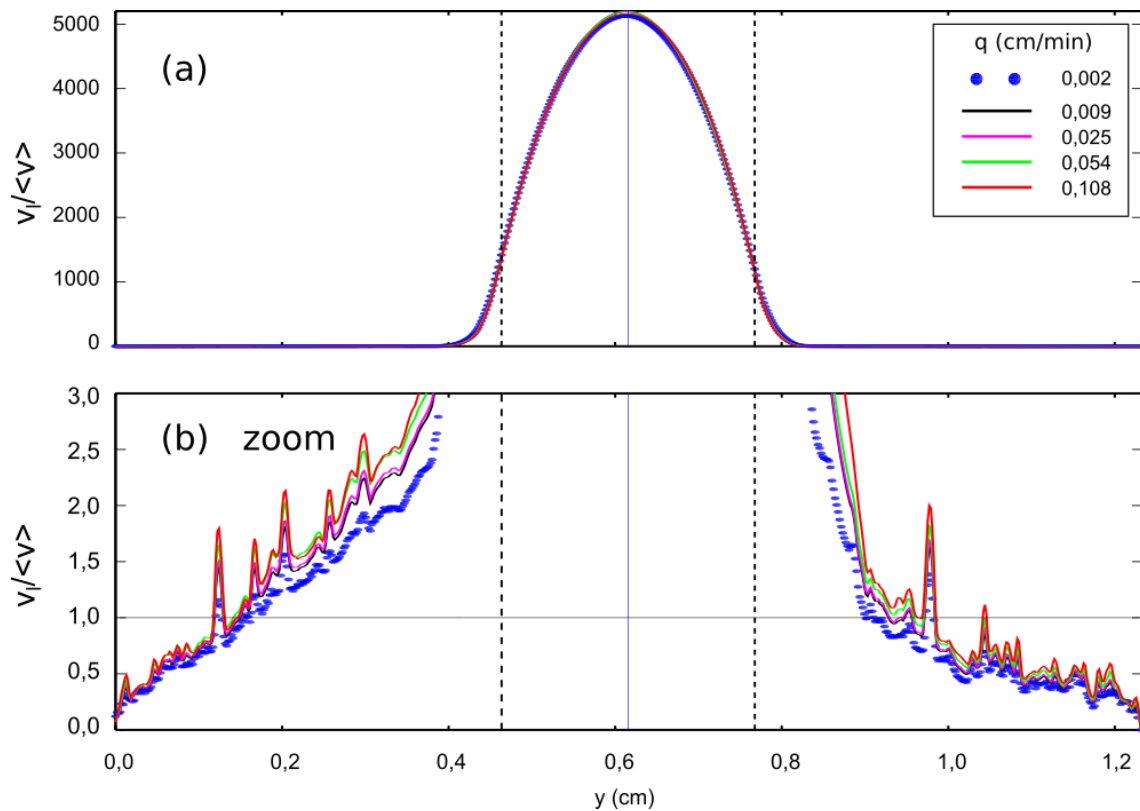


FIGURE 5.14: (a) Profils de vitesse normalisés par  $\langle v \rangle$  dans la colonne macroporée (injection locale). (b) Zoom sur les profils de vitesse dans la matrice poreuse.

Tableau 5.1: Tableau des porosités et tailles de billes des trois modèles. La distinction entre  $\phi_{analytique}$  et  $\phi_{num}$  vient de la précision du maillage.

Milieu poreux	Nb de billes	$\phi_{analytique}$	$\phi_{num}$	Diamètre moyen de billes (mm)
D1	750	47,1 %	47,5 %	0,79
D2	1436	46,4 %	47,0 %	0,57
D3	2333	45,9 %	46,2 %	0,45

moyenne diminue progressivement avec une pente qui doit dépendre de la distance entre le macropore et la frontière du milieu poreux. Il apparaît avec ces profils de vitesses que le milieu poreux numérique est trop petit dans la direction orthogonale à l'écoulement pour ce type d'injection.

Par ailleurs, les vitesses normalisées maximum dans le macropore sont de 5000 comme pour le cas de l'injection du traceur sur la totalité du milieu poreux. On peut constater que la région influencée par l'écoulement dans le macropore (Figure 5.14 (b)) est plus grande que la zone visible sur les Figures 5.12 (a). Cela montre que la localisation de l'injection accroît les vitesses localement car la redistribution entre le macropore et la matrice poreuse n'est pas complète. Cependant, en ce qui concerne le macropore, l'injection locale ne perturbe pas l'écoulement comparé à une injection sur la totalité de la largeur du milieu poreux.

## 5.4 Influence de la taille du macropore sur l'écoulement

Un travail complémentaire est consacré à l'étude de la zone d'écoulement renforcé dans la matrice poreuse autour du macropore et notamment l'influence de la taille du macropore ainsi que l'influence de la taille moyenne des billes sur la taille de cette zone d'écoulement préférentiel dans la matrice poreuse. Pour cela, le schéma D2Q9 a été utilisé.

Pour cette étude on a créé trois milieux poreux différents de dimensions identiques ( $L = 3,703 \text{ cm}$  et  $l = 1,233 \text{ cm}$ ) constitués de billes dont la distribution des diamètres est uniforme entre deux valeurs extrêmes ayant un rapport de 1,25 entre elles. Les maillages comptent  $N_x = 800$  noeuds suivant la direction parallèle à l'écoulement et  $N_{rmy} = 400$  noeuds suivant la direction orthogonale à l'écoulement. Les trois différents milieux poreux et leurs caractéristiques sont décrites dans le Tableau 5.1.

La taille du macropore (sa largeur) sur l'écoulement est étudiée ici. Une figure comparative (Figure 5.15) présente l'influence du diamètre du macropore pour un même milieu poreux (ici D1). On constate que lorsque la taille du macropore augmente la vitesse au centre de celui-ci augmente également et qu'il existe une zone d'écoulement renforcé dans la matrice poreuse. Cette zone d'écoulement renforcé correspond à la fraction de la matrice poreuse dans laquelle la vitesse est sensiblement supérieure à la vitesse moyenne calculée à bonne distance des limites du macropore. La longueur de la zone d'influence peut être mesurée en comparant le profil de vitesse (les vitesses sont moyennées sur des lignes parallèles à

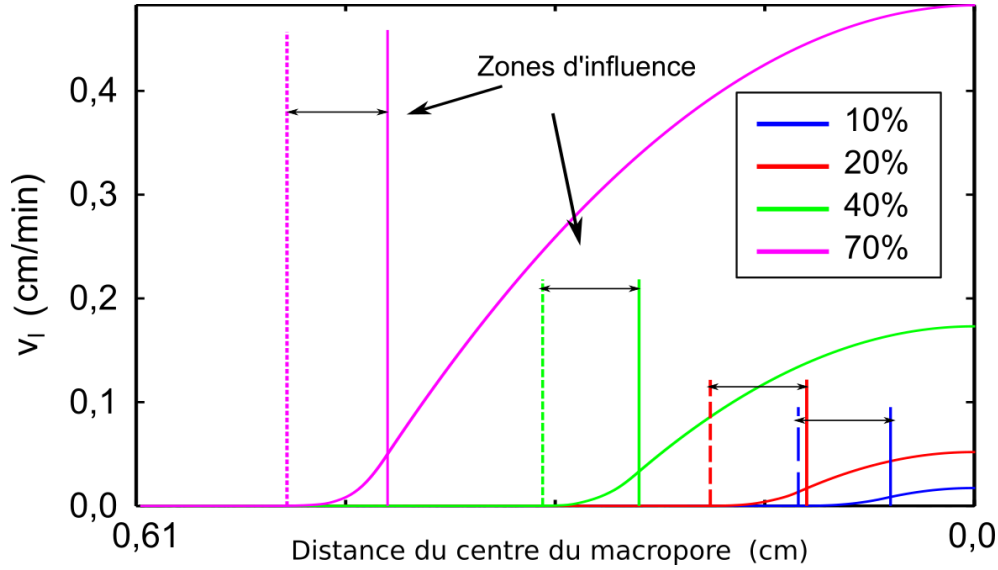


FIGURE 5.15: Zones d'influence du macropore sur le milieu poreux à partir des profils de vitesses pour le milieu poreux D1 en fonction de la chaque largeur de macropore. Les traits verticaux pleins sont les frontières théoriques des macropores et les traits pointillés sont les positions où l'écoulement n'est plus influencé par le macropore

l'écoulement) obtenu avec la présence du macropore  $\langle v_m(y) \rangle$  et le profil obtenu sans macropore  $\langle v_h(y) \rangle$ . On définit la longueur d'influence du macropore comme la distance entre le bord du macropore et la position  $y$  pour laquelle on obtient cette condition :

$$\left| \frac{\langle v_m(y) \rangle}{\langle v_h(y) \rangle} - 1 \right| \leq 10^{-6}. \quad (5.22)$$

Sur la Figure 5.16 on peut voir la valeur de l'étendue de cette zone de vitesse accrue dans le milieu poreux limitrophe des frontières du macropore en fonction de la taille du macropore (10 %, 20%, 40% et 70% de la largeur de l'échantillon) et pour chacun des milieux poreux étudié (D1, D2 et D3) et donc de la taille des billes. L'abscisse est le diamètres moyen des billes. On peut constater que la taille de la zone d'influence évolue avec la taille moyenne des grains du milieu poreux. De plus, la taille de la zone d'influence est, pour les trois milieux poreux testés, du même ordre de grandeur que le diamètre moyen. De plus sur cette même figure on représente l'influence de la taille du macropore sur la taille de la zone d'influence pour chacun des milieux poreux. Il n'apparaît pas de variation évidente de la taille de la zone d'influence avec la taille du macropore. La légère augmentation de la taille de la zone d'influence avec la taille du macropore est négligeable devant le rôle de la taille des grains.

Ainsi, un écoulement préférentiel apparaît dans la matrice sur une longueur équivalente à la taille des grains, de part et d'autre du macropore. Or, lors de la conception des échantillons numériques avec macropore, on retire les billes qui touchent les limites du macropore même si ces billes sont majoritairement présentes en dehors des frontières du macropore (voir Figure 5.2). Ainsi, il existe une zone de part et d'autre du macropore, dans la matrice poreuse qui a une porosité légèrement plus élevée que dans le reste de la

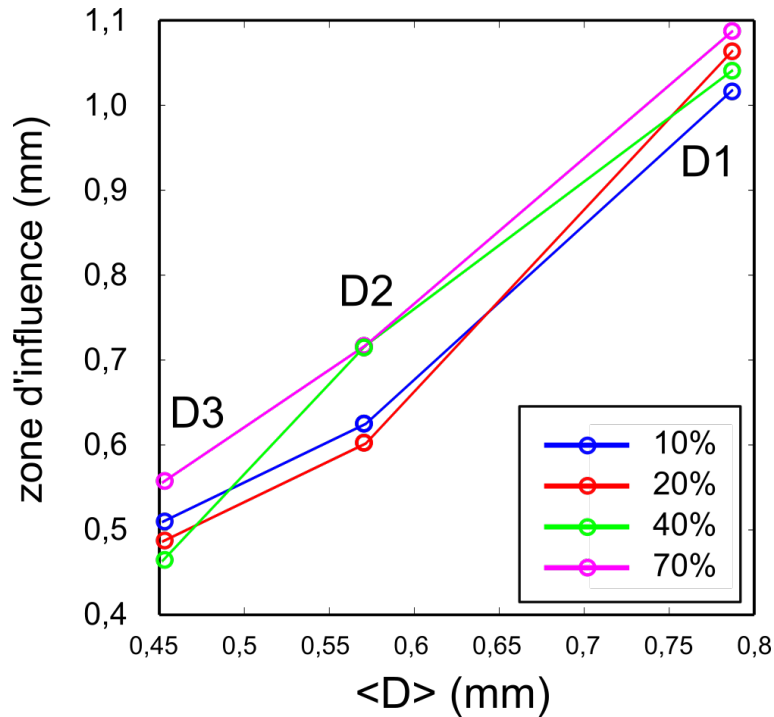


FIGURE 5.16: Évolution de la zone d'influence du milieu poreux limitrophe au macropore, en fonction de la taille moyenne des billes présentes dans le milieu poreux (domaines D1, D2 et D3). Les différentes courbes correspondent aux différentes tailles du macropore (10%, 20%, 40% et 70% de la largeur de l'échantillon).

matrice poreuse, dont la taille typique correspond donc à une fois le diamètre moyen des billes. Ainsi, dans le but d'évaluer l'influence de la méthodologie de création de macropore sur l'écoulement, il a été conçu à partir des mêmes milieux poreux (D1, D2, D3) des macropores où au lieu de retirer les billes touchées par la limite du macropore, on choisit de les tronquer pour ne conserver que la partie des billes qui se trouvent en dehors des limites théoriques du macropore. On obtient alors les domaines équivalents D1t, D2t et D3t avec des billes tronquées au niveau du macropore. Des erreurs sont apparues pour les simulations d'écoulement dans le domaine D3t. Pour ce domaine, on ne prend en compte que les macropores inférieurs strictement à 50% de la largeur de l'échantillon.

Sur la Figure 5.17 on peut voir la même étude comparative qu'en Figure 5.16 mais avec des billes tronquées. La taille de la zone d'influence croît avec la taille des billes mais avec des valeurs de deux à cinq fois inférieures à celles mesurées lorsque les billes intersectant les limites théoriques du macropore sont complètement retirées. Il apparaît cependant une plus grande variabilité de la taille de cette zone en fonction de la taille du macropore dans le cas des billes les plus grandes D1t.

Il apparaît que la zone d'influence dans la matrice poreuse où l'écoulement se retrouve renforcé par la présence du macropore n'est pas influencée par la taille du macropore. De la même manière que lorsque le débit d'injection est plus élevé (*cf.* 5.3) une vitesse d'écoulement dans le macropore pourtant croissante avec la taille du macropore n'influe



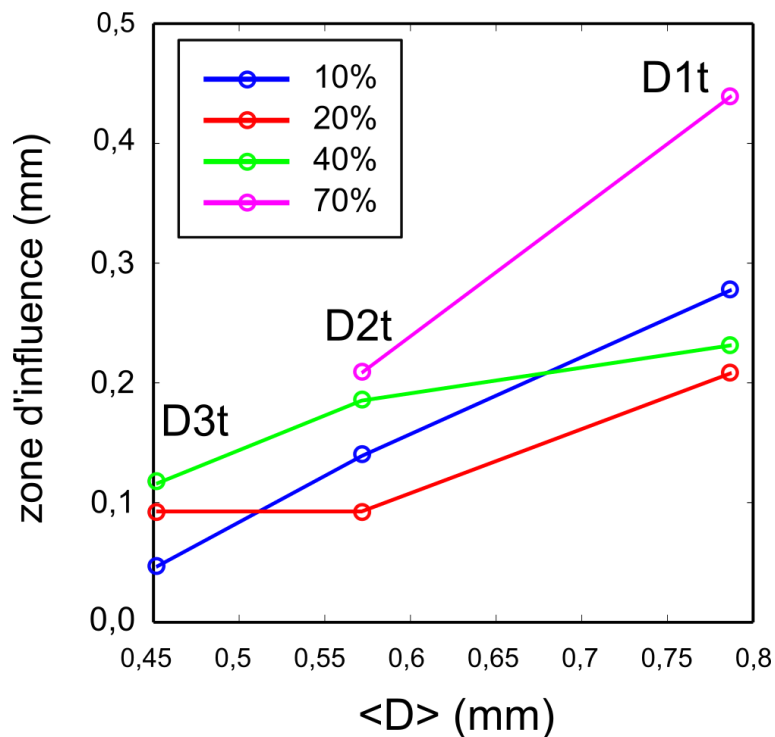


FIGURE 5.17: Évolution de la zone d'influence du milieu poreux limitrophe du macropore (les billes sont tronquées autour du macropore), en fonction de la taille moyenne des billes présentes dans le milieu poreux (domaines D1t, D2t et D3t). Les différentes courbes correspondent aux différentes tailles du macropore (10%, 20%, 40% et 70% de la largeur de l'échantillon).

en rien sur l'évolution de l'écoulement dans la matrice poreuse environnante. De plus, si l'on respecte les conditions expérimentales de création de macropore par l'insertion d'un tube dans la colonne avant l'insertion des billes, la largeur de la zone d'influence dans la matrice poreuse correspond au vide créé par le manque de billes autour des limites du macropore. Ces vides créent des écoulements transversaux localement qui permettent des vitesses d'écoulement relativement élevées dans cette zone. Cependant, on peut déduire de ces séries de simulations que l'écoulement dans la matrice poreuse est négligeable devant l'écoulement dans le macropore, et qu'il n'y a pas d'échange de vitesse entre le macropore et la matrice poreuse.

## 5.5 Conclusion sur les simulations numériques d'écoulement

Les simulations d'écoulement LBE-BGK présentées dans ce chapitre permettent de mieux comprendre l'impact sur l'écoulement de la présence d'un macropore rectiligne au sein d'un milieu poreux en condition saturée. On constate que le profil de vitesse dans le macropore est proche d'un profil de type Poiseuille sauf lorsqu'on s'approche des bords du macropore : au voisinage de la frontière théorique de ce dernier, le profil de vitesse présente une inflexion et finit par se raccorder à une vitesse uniforme égale à la vitesse moyenne de l'eau dans la matrice poreuse suffisamment loin du macropore. La taille typique de cette zone de raccord (appelée également zone d'influence du macropore ou zone d'écoulement renforcé) est de l'ordre de la taille moyenne des grains constitutifs du milieu. En outre, cette taille typique ne dépend pas de la taille du macropore alors que pour une valeur donnée du débit d'injection, la proportion de l'écoulement passant par le macropore augmente avec la largeur de ce dernier. On constate également que le profil de vitesse ne varie quasiment pas avec le débit lorsque le profil de vitesse est divisé par la vitesse moyenne de l'écoulement au sein de l'échantillon numérique : dans la gamme de débits testés, la valeur de chaque point du profil de vitesse est proportionnelle au débit. Enfin, les profils de vitesse mettent en évidence la grande hétérogénéité de la vitesse de l'eau dans un milieu macroporé : pour la configuration testée, le rapport entre la vitesse moyenne dans le macropore et la vitesse moyenne dans le coeur de la matrice poreuse, suffisamment loin du macropore, est égal à 2500, soit un écart de trois ordres de grandeurs. La vitesse de l'eau dans la matrice poreuse est négligeable devant la vitesse moyenne de l'eau dans le macropore.

La Figure 5.10 (b) et (c) montre également que l'écoulement dans un milieu poreux macroporé est essentiellement unidimensionnel. Dans le macropore et son voisinage immédiat, il y a environ un écart d'un ordre de grandeur entre la composante longitudinale (qui domine le vecteur vitesse) et la composante transversale de la vitesse. Néanmoins, la composante transversale du vecteur vitesse est plus marquée à proximité des bords du macropore, du fait de la présence de grains provoquant une sorte de contournement de l'écoulement. Il est possible que ces contournements permettent à des molécules de soluté de pénétrer par advection un peu plus facilement dans la matrice poreuse que si les frontières du macropore étaient rigoureusement rectilignes. Néanmoins, cet effet est probablement modeste.

Les résultats numériques obtenus confortent l'approche utilisée dans la section 3.2. Dans

cette approche, on suppose que l'écoulement dans la colonne macroporée résulte de la juxtaposition de deux écoulements darcéens indépendants (le premier dans le macropore et le second dans la matrice). Les simulations montrent effectivement qu'il existe un écoulement préférentiel essentiellement unidirectionnel localisé au niveau de l'emprise physique du macropore (à la taille typique de la zone d'influence près, égale à environ une fois le diamètre moyen des grains tout autour du macropore) et un écoulement dans la matrice poreuse environnante, avec pas ou peu d'échange d'eau entre les deux domaines. En revanche, si les résultats des simulations numériques d'écoulement sont bien cohérents avec une description simplifiée double-darcéenne de l'écoulement dans la colonne macroporée, il faut veiller à ne pas pousser la comparaison trop loin. En particulier, les résultats numériques obtenus par simulation ne peuvent pas être directement comparés avec ceux de la modélisation proposée dans la section 3.2. En effet, les simulations sont effectuées à deux dimensions (les vitesses moyennes dans le macropore et dans la matrice poreuse n'ont donc aucune raison de concorder numériquement et expérimentalement) et le rapport entre la largeur du macropore et la largeur de l'échantillon numérique est complètement différent du rapport entre la section du macropore et la section de la colonne macroporée expérimentale (donc, quand bien même les vitesses moyennes dans le macropore et dans la matrice poreuse coïncideraient par le plus grand des hasards entre les milieux poreux macroporés numérique et expérimental, la fraction du débit passant par le macropore ne serait pas la même). Enfin, ce n'est pas parce que l'écoulement dans la colonne macroporée peut être bien modélisé par une approche double darcéenne qu'il en est de même pour le transport. Pour s'en convaincre, on peut considérer le cas d'un tube cylindrique. Du point de vue du débit passant par ce milieu, un tel tube peut être vu comme un milieu poreux de perméabilité donnée par l'équation  $k_{\text{tube}} = D_{\text{tube}}^2/32$  [Guyon et al., 2001]. En revanche, en terme de transport de soluté, il est important de connaître le champ de vitesse dans ce système pour pouvoir modéliser la courbe de percée. Par exemple, c'est le profil parabolique de Poiseuille qui permet de rendre compte d'un phénomène comme la dispersion de Taylor-Aris. Si les lois de l'hydrodynamique imposaient au champ de vitesse d'être uniforme sur toute la section du tube (ce qui est la façon simplifiée dont le champ de vitesse est traité dans le cadre d'une approche effective darcéenne), la dispersion de Taylor-Aris n'existerait tout simplement pas. On conçoit donc qu'une modélisation effective satisfaisante du point de vue de l'écoulement puisse être insuffisante dès lors qu'on s'intéresse également au transport d'un soluté. Les simulations d'écoulement présentées dans ce chapitre montrent que le profil de vitesse est loin d'être uniforme dans le macropore et donc que l'approche effective double-darcéenne, justifiée pour l'écoulement, serait à coup sûr inadéquate pour décrire correctement le transport dans la colonne macroporée.

# Conclusion

La contamination croissante des milieux naturels par des substances polluantes d'origine anthropique oblige à contrôler régulièrement la qualité des eaux souterraines ou la qualité des sols utilisés pour l'agriculture. Il existe des modèles conceptuels prédisant le transport dans les sols en présence d'hétérogénéités, et notamment de macropores causant des chemins préférentiels qui accélèrent le passage et diminuent l'adsorption de substances polluantes dans les sols. Cependant les modèles classiques d'écoulement et de transport dans les milieux hétérogènes montrent certaines limitations à reproduire les données observées du fait de leurs hypothèses simplificatrices.

Les mécanismes potentiels d'accélération de l'écoulement dans la matrice poreuse par la présence d'un macropore ne sont pas bien connus. Il est ainsi nécessaire de bien comprendre les mécanismes d'écoulement à l'échelle des pores. Cette thèse a porté sur l'étude du transport d'un traceur non réactif dans un milieu poreux modèle constitué de billes de verre (sous forme de colonnes expérimentales), en présence d'un macropore cylindrique et notamment l'influence du débit sur le champ d'écoulement et les échanges de masse entre le macropore et la matrice poreuse. Un premier objectif de la thèse a été de comprendre de manière expérimentale les échanges de masse entre le macropore et la matrice poreuse, et d'établir les rôles respectifs des phénomènes d'advection et de diffusion moléculaire sur le transport dans le macropore et à l'interface entre celui-ci et la matrice poreuse. Un deuxième objectif a été de comprendre numériquement les mécanismes d'écoulement à l'échelle des pores dans le macropore et dans la matrice poreuse au voisinage du macropore.

Les courbes de percées expérimentales sur la colonne macroporée ont permis de mettre en évidence l'influence du débit d'injection sur les modalités de l'élution d'un traceur non réactif. En-dessous d'un débit seuil un épaulement apparaît sur la percée. De plus le facteur de retard (donc le volume d'eau impliqué dans le transport) déduit des courbes de percée, augmente et dépasse largement le volume du macropore, à mesure que le débit diminue. L'utilisation d'un modèle double porosité (modèle MIM) nous donne une indication sur les modalités de transport. Le volume mobile impliqué dans le transport, ainsi que la dispersion hydrodynamique augmentent à mesure que le débit diminue. Cependant, le modèle MIM montre ses limites pour l'interprétation fine de la percée car les courbes de percée modélisées ne s'ajustent pas aux données expérimentales pour les débits faibles, et notamment, car le modèle MIM ne reproduit pas l'apparition de l'épaulement de la percée obtenu expérimentalement.

Des expériences menées sur un macropore synthétique isolé de la matrice poreuse (traçage dans un tube de mêmes dimensions que le macropore) montrent des variations des modalités de transport en fonction du débit d'injection. En effet, pour un débit suffisamment élevé, les courbes de percée sont asymétriques et traduisent un transport dominé par l'advection d'un écoulement de Poiseuille (avec une variation de la vitesse d'écoulement importante sur la section du tube). En revanche, plus le débit faiblit, plus les courbes de percée retrouvent la forme rectangulaire du créneau de traceur. Dans ces dernier cas, la

diffusion moléculaire devient de moins en moins négligeable et homogénéise la concentration en traceur sur la section du tube. Ainsi à faible débit, la diffusion moléculaire permet des déplacements de molécules de traceur sur des distances pouvant dépasser le diamètre du macropore. Les molécules du traceur peuvent ainsi atteindre la matrice poreuse par déplacement diffusif. Une expérience complémentaire cherchant à mettre en évidence l'influence de la diffusion moléculaire sur le transport dans la colonne macroporeuse a été menée en diminuant artificiellement le coefficient de diffusion moléculaire du traceur. On peut remarquer dans ces conditions sur les courbes de percées obtenues, que la traînée est plus faible et que le volume impliqué dans le transport est également plus faible que dans les conditions où le coefficient de diffusion moléculaire du traceur est plus élevé. De plus pour un débit faible, il n'apparaît pas d'épaulement sur la percée dans ces conditions. Ainsi, la diffusion moléculaire joue un rôle important pour le transport de soluté du macropore vers la matrice poreuse. Elle est aussi responsable de l'apparition de l'épaulement de la percée, mais l'amplitude de cet épaulement et le nombre de volumes de pore auquel il apparaît reste à élucider.

Les résultats d'imagerie par résonance magnétique obtenus après injection d'un traceur paramagnétique non réactif ont permis de mettre en évidence cet échange latéral entre le macropore et la matrice poreuse pour les faibles débits. On ne peut néanmoins pas déduire des imageries les mécanismes permettant l'élution du traceur présent dans la matrice poreuse. En effet, les vitesses de déplacement dans la matrice poreuse vers la sortie de la colonne étant trop faible, il n'est pas possible de déduire des images IRM si le transport dans la matrice poreuse est provoqué par advection, par diffusion ou par la contribution des deux mécanismes. Par ailleurs, les courbes de percée du Gd-DTPA ne montrent pas d'épaulement pour un débit faible comme celui constaté avec le bromure de potassium. Il n'est ainsi pas possible d'interpréter expérimentalement, avec le Gd-DTPA, les mécanismes permettant l'apparition de cet épaulement constaté avec un traceur dont le coefficient de diffusion moléculaire est plus fort.

La simulation d'écoulement à l'échelle des pores, grâce à l'utilisation de la méthode de Boltzmann sur réseau dans un milieu poreux numérique simulant la porosité granulaire des colonnes expérimentales, montre que l'écoulement préférentiel dépasse les frontières du macropore pour tout débit. De plus, en normalisant cet écoulement par la vitesse moyenne, on peut voir qu'il ne subit pas de modification pour différents débits d'injection. La zone d'écoulement préférentiel dans la matrice poreuse provoquée par la présence du macropore ne varie ni avec le débit d'injection, ni avec la taille du macropore. Il apparaît que la taille de la zone d'écoulement préférentiel dans la matrice poreuse est du même ordre de grandeur que la taille moyenne des grains. Ainsi l'essentiel de l'écoulement a lieu dans le macropore avec un rapport de vitesse de trois ordres de grandeur entre la vitesse moyenne dans le macropore et la vitesse de pore dans la matrice poreuse.

Dans la continuité de ce travail, on pourrait envisager de faire des simulations numériques de l'écoulement dans un milieu poreux tridimensionnel ainsi que des simulations de transport d'un traceur à l'échelle de la taille des pores. De telles simulations permettraient en effet de comprendre finement la façon dont le traceur se déplace dans la colonne macro-

porée et d'élucider l'origine de l'épaulement observé à petit débit pour les traçages au bromure de potassium au sein de la colonne macroporée. Ces simulations permettraient également de proposer un modèle effectif (probablement sensiblement différent des modèles classiques à double-porosité ou à double-perméabilité), reposant sur des bases physiques, pour l'écoulement et le transport dans un milieu poreux macroporé.

L'imagerie par résonance magnétique, qui permet de "voir" l'intérieur d'un milieu poreux opaque, s'est révélée être un outil qualitatif très intéressant. Obtenir des informations quantitatives serait un plus et la voie la plus prometteuse pour y parvenir consisterait à utiliser de l'eau lourde. L'eau lourde est en effet invisible en RMN du proton ce qui rend sa quantification particulièrement commode. Néanmoins, les expériences préliminaires menées dans le cadre de ce travail ont montré que l'eau lourde ne semble pas se comporter comme un bon traceur de l'eau dans les colonnes modèles que nous avons utilisées, sans que l'on sache précisément pourquoi. Il conviendrait d'effectuer des batchs pour voir si des molécules d'eau lourde sont susceptibles de remplacer des molécules d'eau légère présentes à la surface de la phase solide des colonnes et, si le résultat est négatif, de réaliser des percées en injectant de l'eau lourde dans les colonnes saturées en eau ultrapure. Si l'on s'aperçoit encore que l'eau lourde a tendance à rester en bas de la colonne, il est possible que la différence de densité entre l'eau lourde et la solution saturant les colonnes soit à l'origine de ce phénomène. Il conviendrait alors d'effectuer des percées en injectant l'eau lourde dans les colonnes cette fois ci saturées en solution aqueuse de même densité que le  $D_2O$ .

Ce travail a montré que les conditions d'entrée dans la colonne jouaient un rôle sur les courbes de percée mesurées et sur les paramètres hydrodispersifs obtenus. Il serait intéressant de comprendre plus en détail l'effet de ces conditions d'entrée sur le transport. Cette question est liée à celle de la représentativité et de la reproductibilité de colonnes expérimentales. L'idéal serait de construire en une seule fois un milieu poreux (dont la géométrie serait précisément connue) et son contenant afin d'obtenir une colonne très bien caractérisée, sans hétérogénéités locales ou effets de bord mal maîtrisés. À notre connaissance, une telle technique de construction n'existe pas à l'heure actuelle mais l'impression 3D pourrait être un procédé prometteur.

Nous avons également mis en évidence que dans un milieu macroporé, le transport d'un soluté, même non réactif, dépend en partie de son coefficient de diffusion. Il serait très intéressant d'étudier également le transport d'autres contaminants, de nature très différente (solutés réactifs, colloïdes, particules, microbes, etc.), pour lesquels les mécanismes élémentaires de transport sont encore plus riches.

Enfin, il conviendrait d'étudier l'effet du degré de saturation sur l'activation du macropore et sur le transport préférentiel pour se rapprocher des conditions de saturation observées sur le terrain.



# Annexe A

## Méthode des moments pour le bilan de masse et le facteur de retard

On décrit dans cet annexe l'algorithme permettant d'obtenir le bilan de masse et le facteur de retard des courbes de percée préalablement normalisées obtenues par mesures en continu (conductivité électrique) ou par mesure analytique (spectrométrie et chromatographie ionique). Cette manipulation est effectuée sur un programme Scilab.

La courbe de percée normalisée est interpolée à l'aide d'une fonction d'interpolation cubique et donne une fonction évoluant dans le temps  $f(t)$  entre les bornes temporelles  $t_0$  et  $t_1$ . On détermine le moment d'ordre 0  $\mu_0$  :

$$\mu_0 = \int_{t_0}^{t_1} f(t)dt \quad (\text{A.1})$$

On obtient ainsi l'aire sous la courbe  $f(t)$ , or du fait de la normalisation, on a la quantité injectée comme étant égale à  $\delta t$  (la durée d'injection du traceur). On obtient ainsi le bilan de masse BM :

$$BM = \frac{\mu_0}{\delta t} \quad (\text{A.2})$$

Le facteur de retard se détermine à l'aide du moment d'ordre 1  $\mu_1$  :

$$\mu_1 = \int_{t_0}^{t_1} f(t) \left( t - \frac{\delta t}{2} \right). \quad (\text{A.3})$$

Pour l'obtention du facteur de retard  $R$  on divise  $\mu_1$  par le temps de séjour théorique moyen de l'eau dans la colonne :

$$R = \frac{\mu_1}{\tau_{s,eau}}. \quad (\text{A.4})$$

Pour rappel :

$$\tau_{s,eau} = \frac{L_{ég}\theta_{tot}}{q} \quad (\text{A.5})$$





# Annexe B

## Validation des mesures de conductivité électrique par mesures analytiques du KBr

### Sommaire

---

<b>B.1 Instruments de mesure</b> . . . . .	<b>165</b>
B.1.1 Chromatographie ionique . . . . .	165
B.1.2 Spectrométrie de masse . . . . .	166
<b>B.2 Validation pour le traceur KBr</b> . . . . .	<b>170</b>
B.2.1 Colonne macroporee (M) . . . . .	170
B.2.2 Colonne homogène (C) . . . . .	171

---

### B.1 Instruments de mesure

#### B.1.1 Chromatographie ionique

##### B.1.1.1 Principe des mesures par chromatographie ionique

L'appareil de mesure de chromatographie ionique, ou chromatographie à échange d'ions, est de marque THERMO Scientific (anciennement DIONEX) ICS 2100. Le système est composé d'une colonne poreuse faite de latex échangeur d'ions. Ces colonnes chargées positivement ou négativement, séparent les espèces chargées selon leur charge, leur taille et leur polarisabilité. Cette étape permet la séparation des espèces chimiques [Small et al., 1975].

Le mode de détection de ces solutions ioniques se fait par conductimétrie : la réponse est directement proportionnelle à la concentration des espèces chimiques. L'amplitude du signal dépend de la conductivité équivalente des ions, de leur charge et de leur concentration. Les temps de rétention des différentes espèces chimiques sont préalablement déterminés par un étalonnage des solutions de concentrations connues. À partir des courbes donnant la conductivité électrique en fonction du temps, on obtient différents pics correspondant à différentes espèces chimiques (fluorure, chlorure, nitrate, bromure, sulfate et phosphate). En intégrant les aires sous chaque pic, on peut déterminer la concentration de l'espèce chimique.

On utilise la loi de Kohlrausch pour retrouver la concentration, car chaque ion apporte sa propre contribution à la conductivité totale de la solution. La loi de Kohlrausch nous donne la concentration de l'espèce ionique  $C_i$  :

$$C_i = \frac{\sigma_i}{\lambda_i}, \quad (\text{B.1})$$

avec  $\sigma_i$  la conductivité électrique ionique de l'ion est  $\lambda_i$  la conductivité molaire ionique de l'espèce chimique. Pour une solution, les conductivités électriques de chaque espèce ionique s'additionnent, on a ainsi la loi de Kohlrausch sous sa forme générale :

$$\sigma = \sum \lambda_i \cdot C_i. \quad (\text{B.2})$$

Chaque élément séparé à la sortie de la colonne donne un signal de conductivité électrique mesurée par le conductimètre. La courbe obtenue montre la conductivité électrique mesurée sur l'éluat en fonction du temps. Chaque pic de conductivité électrique correspond à un ion ou une espèce chimique chargée. Sur la Figure B.1 (a), on peut voir les pics de conductivité électrique pour chaque élément. L'aire sous la courbe sous chaque pic permet d'obtenir la concentration de l'élément du pic. La Figure B.1 (b) est une courbe d'étalonnage pour les mesures de l'ion bromure : l'intégrale des conductivités électriques est tracée en fonction de la concentration de points de concentrations en bromure connues. La relation est linéaire avec une pente de 0,10.

## B.1.2 Spectrométrie de masse

### B.1.2.1 Principe des mesures de spectrométrie par torche à plasma (ICP MS)

L'ICP MS VARIAN 820-MS (*mass spectrometry with inductively coupled plasma*) ou spectrométrie de masse par torche à plasma permet de mesurer plusieurs éléments simultanément par mesure de leur rapport masse sur charge. Le principe de fonctionnement est le suivant : l'échantillon est d'abord ionisé en l'injectant dans un plasma d'argon chauffé jusqu'à 8000 K afin de détruire toutes les espèces chimiques et isoler chaque élément atomique. Ensuite les éléments sont séparés les uns des autres par application d'un champ électromagnétique, en fonction de leur masse, de leur charge électrique et de leur vitesse. Remarques : La précision des mesures de concentration de l'ICP MS pour l'élément bromure n'est pas connue, et il a fallu diluer par 200 (voire par 1000 pour les échantillons les plus concentrés) avec un diluteur, car les mesures de concentrations de l'ICP sont calibrées pour des concentrations de l'ordre de la centaine de microgramme par litre. La caractérisation des volumes de chaque fraction (dont la concentration en bromure est mesurée) se fait par l'ajout de barre d'erreur sur chaque point. Celle-ci représente la valeur médiane entre le début et la fin de l'extraction de la fraction.

### B.1.2.2 Courbe d'étalonnage pour le bromure

Les mesures de la concentration en ions bromure ont été effectuées vers la fin de la thèse et notamment à cause de l'ajout de glycérol dans la solution qui en augmentant la viscosité du fluide empêche les mesures par chromatographie ionique. Des analyses complémentaires de l'ion bromure dans une solution en eau ultrapure uniquement ont été effectuées par la suite car les analyses du bromure précédentes étaient satisfaisantes.

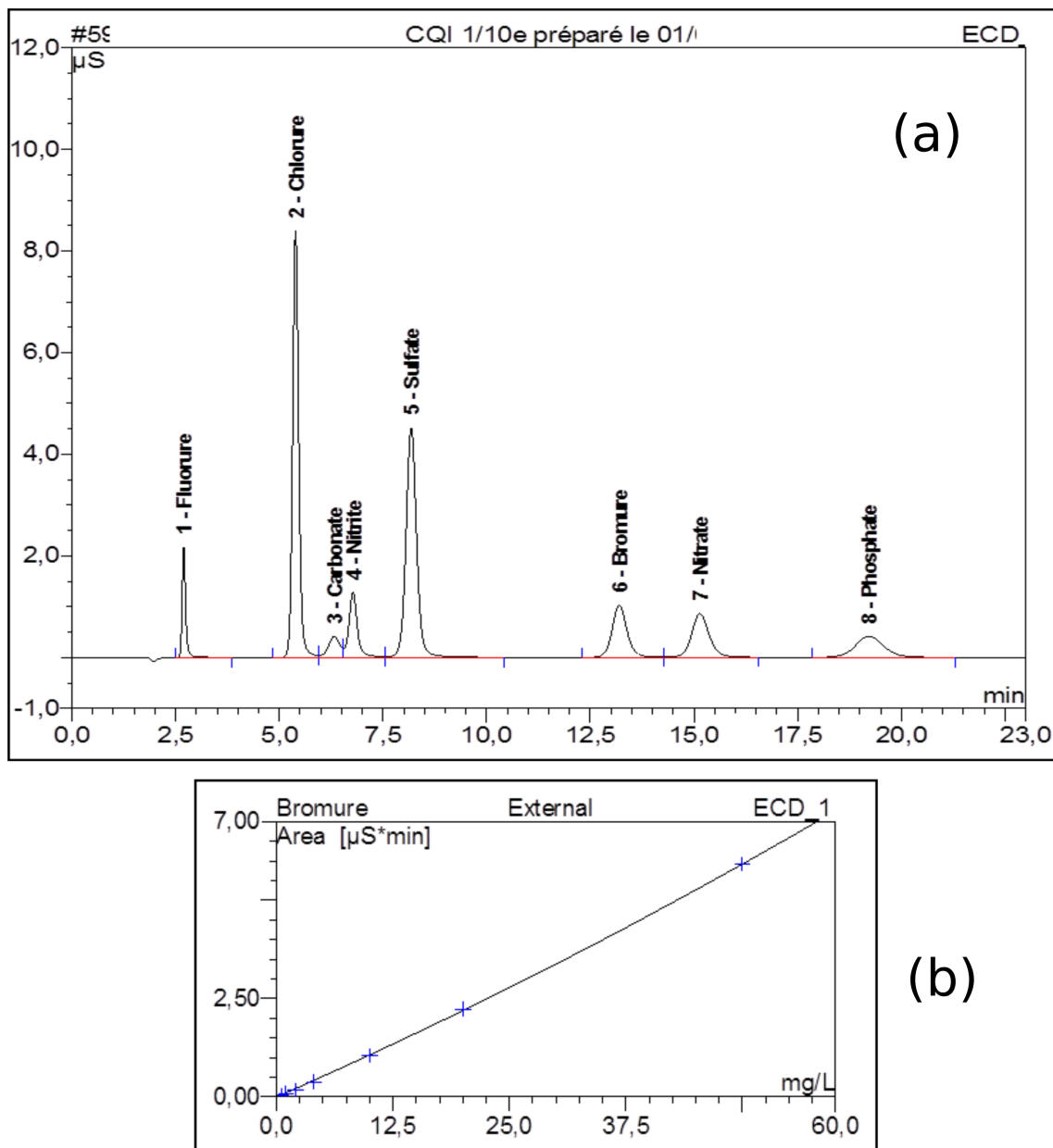


FIGURE B.1: (a) Profil d'élution des ions d'un échantillon de contrôle de qualité interne. (b) Courbe d'étalonnage des concentrations en ions bromure déterminé pour détermination de la concentration en ions bromures en sortie de colonne.

Tableau B.1: Étalonage de l'ion bromure par l'analyse des isotopes  $^{79}\text{Br}$  et  $^{81}\text{Br}$  dans une solution d'eau et de glycérol à 50% massique.

Echantillon	$C_{\text{théorique Br}} \mu\text{g.L}^{-1}$	$^{79}\text{Br}$ c/s	$^{81}\text{Br}^{81}$ c/s
Blanc	0	535,5	2927,5
Etalon 1	0,671937	871,75	3091,5
Etalon 2	3,359684	2220,75	4507,25
Etalon 3	6,719368	3909,25	6349,75
Etalon 4	19,79842	9079,25	11894,5
Etalon 5	33,59684	17793,75	20895,25
Etalon 6	67,19367	34437,25	38475
CQI (Br)(100 mg.L $^{-1}$ )	-	7220,25	10132,25
Echantillon	-	$^{79}\text{Br} \mu\text{g.L}^{-1}$	$^{81}\text{Br} \mu\text{g.L}^{-1}$
CQI (Br) (100 mg.L $^{-1}$ )	-	104619	109033,6

L'utilisation du spectromètre de masse pour l'analyse de l'ion bromure n'a jamais été effectuée sur l'appareil du laboratoire, ainsi les courbes d'étalonnage présentées ne permettent pas encore de connaître l'incertitude des mesures.

Sont présentées ici les courbes d'étalonnage de la concentration en ions bromure dans une solution constituée d'un mélange d'eau et de glycérol (50% massique) et une solution composée uniquement d'eau ultrapure.

**Étalonnage Br mélange/glycérol :** Les mesures de concentrations en ions bromure ont été effectuées sur les isotopes  $^{79}\text{Br}$  et  $^{81}\text{Br}$  avec une abondance relative naturelle respective de 51% et 49%. Les résultats des mesures en coup par seconde (c/s) et en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  sont présentés dans le Tableau B.1.

Le CQI à concentration connue est un indicateur de la qualité de l'étalonnage et nous indique que l'isotope  $^{79}\text{Br}$  est le plus caractéristique pour l'étude de l'ion bromure (par ailleurs cet isotope est le plus abondant). Ainsi on obtient la courbe d'étalonnage de l'isotope  $^{79}\text{Br}$  en Figure B.2. La courbe présente une bonne linéarité, mais nous ne disposons pas des incertitudes des mesures faute de suffisamment de mesures.

**Étalonnage Br eau ultrapure :** De la même manière, les mesures de concentrations en ions bromure ont été effectuées sur les isotopes  $^{79}\text{Br}$  et  $^{81}\text{Br}$  dans un solution d'eau ultrapure. Les résultats des mesures en coup par seconde (c/s) et en  $\mu\text{g.L}^{-1}$  sont présentés dans le Tableau B.2.

Le CQI à concentration connue nous indique que l'isotope  $^{79}\text{Br}$  est ici aussi, le plus caractéristique pour l'étude de l'ion bromure . Ainsi on obtient la courbe d'étalonnage de l'isotope  $^{79}\text{Br}$  en Figure B.3. Là aussi, la courbe présente une bonne linéarité pour notre

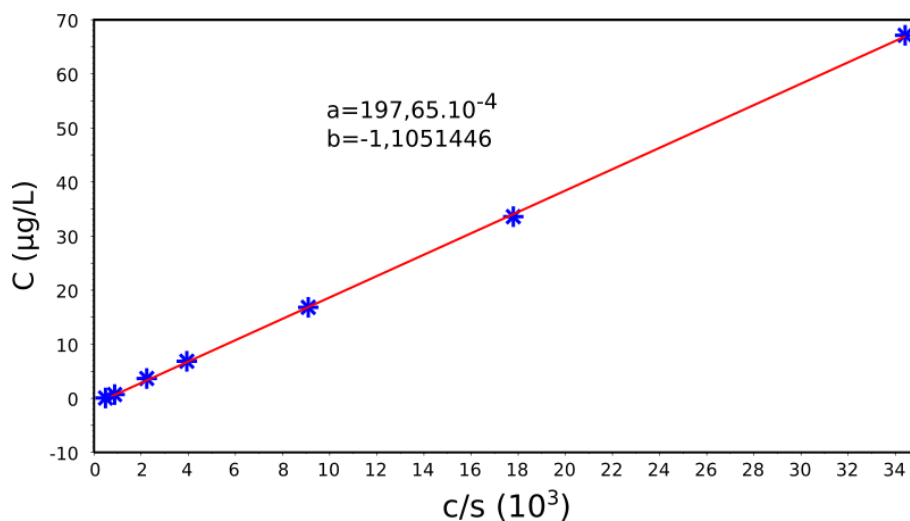


FIGURE B.2: Courbe d'étalonnage de l'ion bromure dans une solution d'eau et de glycérol à 50% massique, par spectrométrie de masse. Courbe de l'isotope  $^{79}\text{Br}$ . Les étoiles bleues sont les mesures étalons et la droite rouge est une régression linéaire sur ces points.

Tableau B.2: Étalonage de l'ion bromure par l'analyse des isotopes  $^{79}\text{Br}$  et  $^{81}\text{Br}$  dans une solution d'eau ultrapure.

Echantillon	$C_{\text{théorique Br}} \mu\text{g.L}^{-1}$	$^{79}\text{Br c/s}$	$^{81}\text{Br c/s}$
Blanc	0	868,5	3080,75
Etalon 1	0,671429	1189,25	3358,5
Etalon 2	3,357143	2421,75	4730,5
Etalon 3	6,714286	3925,5	6418
Etalon 4	16,78571	8649	11322
Etalon 5	33,57143	16440,25	19383,25
Etalon 6	67,14286	32500,25	36205,25
Etalon 7	134,2857	62179,25	67460,75
Etalon 8	201,4286	96158,25	103102,3
Etalon 9	268,5714	128563,3	136960,8
CQI (Br) ( $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ )	-	24635,5	28121,25
Echantillon	-	$^{79}\text{Br } \mu\text{g.L}^{-1}$	$^{81}\text{Br } \mu\text{g.L}^{-1}$
CQI (Br) ( $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ )	-	51,96607	53,10375

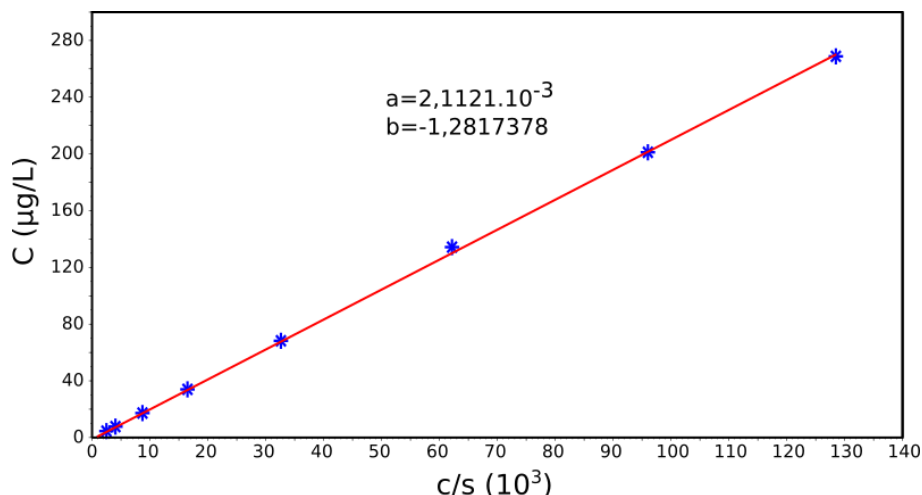


FIGURE B.3: Courbe d'étalonnage de l'ion bromure dans une solution d'eau ultrapure, par spectrométrie de masse. Courbe de l'isotope  $^{79}\text{Br}$ . Les étoiles bleues sont les mesures étalons et la droite rouge est une régression linéaire sur ces points.

Tableau B.3: Série de mesures de courbes de percée du KBr dans les colonnes macroporée (M) et homogène (H). Chrom pour chromatographie ionique et ICP pour spectrométrie de masse.

Série	1	2	3	4	5	6
Colonne	M	M	M	H	H	H
Débit (mL/min)	5,0	0,20	0,10	2,0	0,50	0,10
Mesures analytiques	Chrom	Chrom	Chrom	ICP	ICP	ICP
Vol injecté (mL)	50	5	5	5	5	5

analyse, mais nous ne disposons pas d'incertitude sur les mesures.

## B.2 Validation pour le traceur KBr

Trois séries de mesures comparatives ont été menées avec la colonne macroporée M et quatre séries avec la colonne homogène H (voir Tableau B.3).

### B.2.1 Colonne macroporée (M)

Pour la colonne macroporée (M) la série 1 correspond au premier essai d'injection dans M afin d'atteindre un plateau de conductivité qui nous donne  $\sigma_0$  pour la suite des calculs. Les deux autres séries correspondent à des débits où l'on a constaté une inflexion sur les courbes de conductivité. Il était nécessaire de voir si cela était le cas avec le bromure. Les séries 2, 3 correspondent à des injections d'un créneau dans la colonne macroporée de 5,0 mL de solution traçante aux débits respectifs de 0,20 mL.min<sup>-1</sup> et 0,10 mL.min<sup>-1</sup>. Les mesures analytiques de concentration en élément Br se font par chromatographie ionique.

Pour la colonne homogène la série 4 correspond à l'injection d'un créneau de 5,0 mL dans la colonne au débit de 5,0 mL.min<sup>-1</sup>. Les mesures analytiques de concentration en élément Br se font par chromatographie ionique. Les séries 5, 6 et 7 correspondent à l'injection de 5,0 mL de traceur mais les mesures analytiques sont faites ici avec la spectrométrie de masse car à ce moment de l'étude la climatisation de la salle du chromatographe ionique est tombée en panne.

Pour valider les mesures de conductivité électrique en les comparant avec les mesures analytiques de concentrations en ion bromure par chromatographie ionique (ou par spectrométrie de masse) des échantillons en sortie de colonne, il faut d'abord normaliser les deux jeux de données.

On constate visuellement sur les Figures B.4, B.5 et B.6 que les jeux sont relativement bien corrélés, de part leur comportement évolutif (début de la percée, début de la descente ou apparition de bimodalité) mais il existe une légère différence entre eux. Les valeurs normalisées et mesurées par chromatographie sont globalement plus faibles que celles des mesures de conductivité électrique. On peut expliquer ces différences autour des pics d'élu-tion avec la plus forte incertitude des mesures de chromatographie ionique. Les incertitudes  $\Delta(C/C_0)$  sont calculées à partir du coefficient de variation déterminé sur les mesures de l'élément du chromatographe avec  $CV = 0.0562$ , et en utilisant la formule pour les valeurs normalisées avec  $C_{\min}$  et  $C_{\max}$ , on déduit celle de l'erreur absolue sur la mesure de concentration en Br :

$$\Delta(C/C_0) = \frac{4CVC(t)}{C_{\max} - C_{\min}}. \quad (\text{B.3})$$

À partir de ces deux jeux de données, il est possible d'obtenir une régression linéaire à partir du nuage de points. Pour cela, l'ensemble des points des mesures de conductivité électrique sont moyennés sur les volumes correspondant à ceux de chaque échantillon collecté (afin d'avoir les mêmes types de données discrètes à comparer) comme on peut le voir sur les Figures B.4, B.5 et B.6 avec les points verts. On effectue ensuite une régression linéaire d'ordre 1 sur les deux jeux de données visibles en Figure B.10 (a-c). Les valeurs de corrélation sont toutes supérieures à 0,90 et les valeurs des coefficients directeurs des régressions linéaires sont toutes supérieures à 0,80 excepté pour le cas du débit faible à 0,1 mL.min<sup>-1</sup> ce qui laisse penser une légère imprécision des mesures de conductivité électrique à mesure que le débit diminue. Cela est dû notamment à l'étalement des mesures de conductivité électrique dans la descente.

## B.2.2 Colonne homogène (C)

Concernant la colonne homogène, trois séries de mesures de la concentration en ion bromure ont été effectuées pour des débits différents : ( $Q = 2,0$  mL.min<sup>-1</sup>,  $Q = 0,50$  mL.min<sup>-1</sup> et  $Q = 0,10$  mL.min<sup>-1</sup>). Les mesures analytiques ont été effectuées par spectrométrie de masse. En effet, une panne de la climatisation de la salle du chromatographe ionique nous a empêché d'y effectuer des mesures à température constante. Ainsi l'équipe du labora-



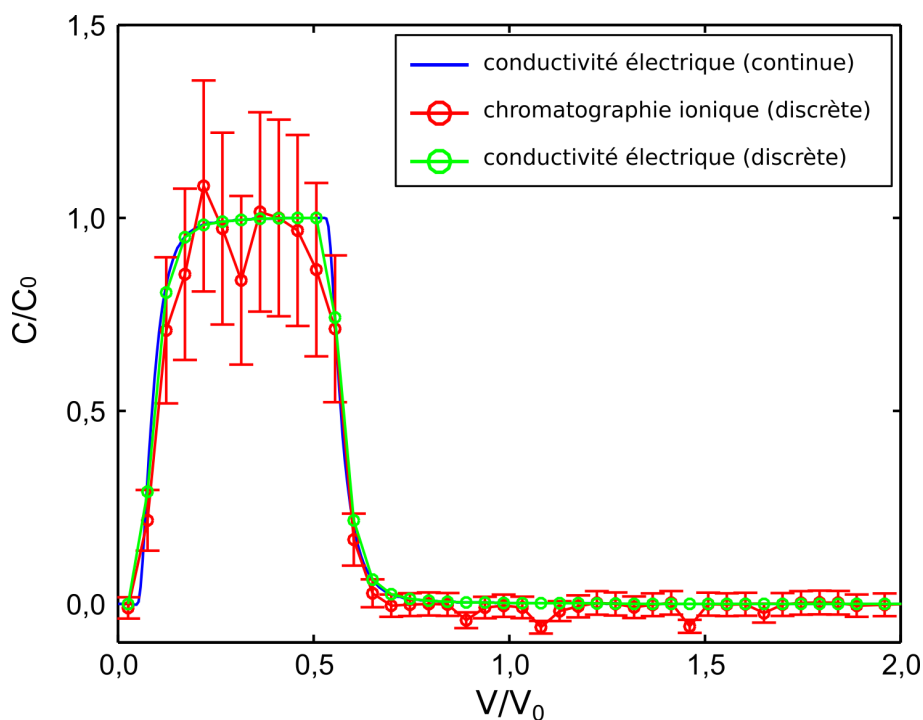


FIGURE B.4: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de chromatographie ionique après injection d'un créneau de 50,0 mL de KBr dans la colonne macroporée au débit de  $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Série 1).

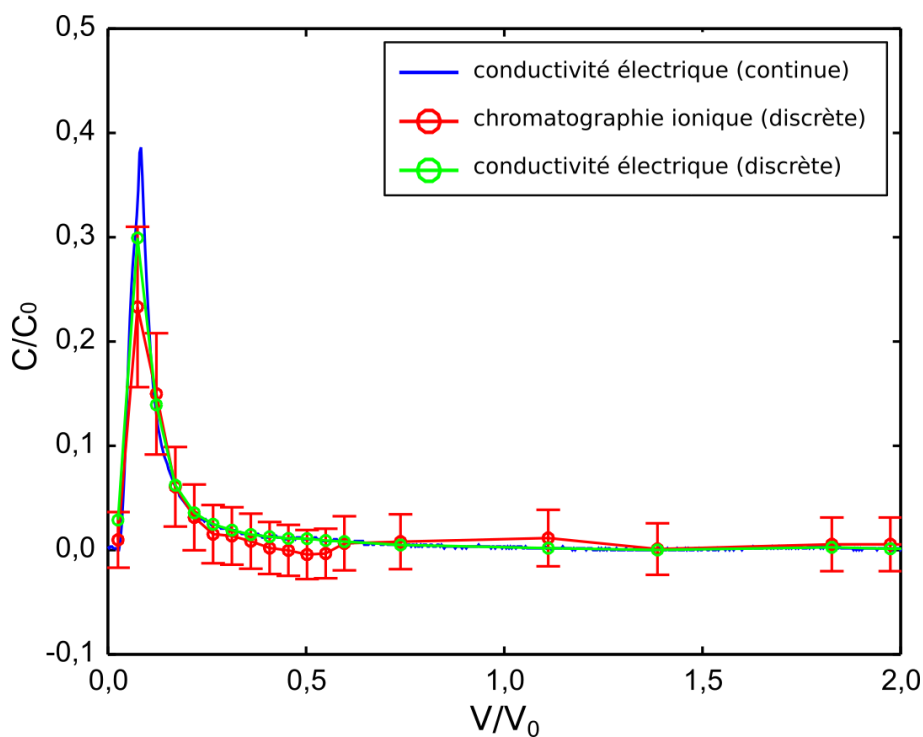


FIGURE B.5: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de chromatographie ionique après injection d'un créneau de 5,0 mL de KBr dans la colonne macroporée au débit de  $0,20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Série 2).

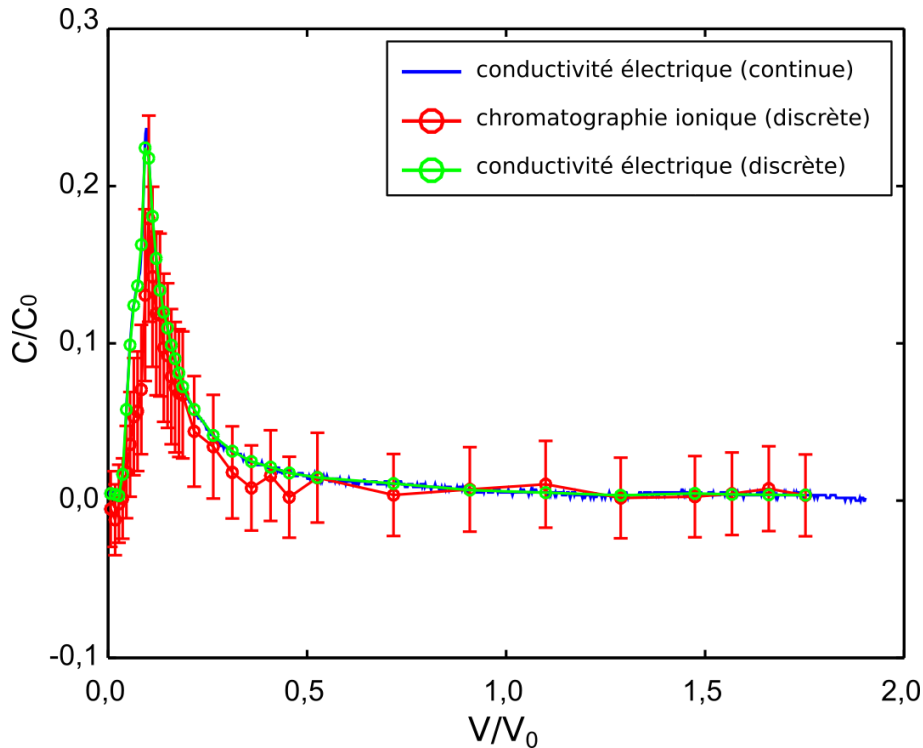


FIGURE B.6: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de chromatographie ionique après injection d'un créneau de 5,0 mL de KBr dans la colonne macroporée au débit de  $0,10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Série 3).

toire a effectué une gamme de mesure pour le bromure de potassium en spectrométrie de masse, mais ne disposant que peu de mesures sur cet élément l'erreur relative des mesures s'élève à 17%. Pour cette raison, je n'affiche pas les barres d'erreur sur les Figures suivantes. La gamme de mesure est linéaire et la variation d'un échantillon blanc est prise en compte.

De la même manière que pour la colonne macroporée, on montre en Figures [B.7](#), [B.8](#) et [B.9](#).

Les jeux de courbes normalisés montrent une bonne corrélation, excepté sur la fin des mesures lorsque la totalité du traceur est déjà évacuée à très faible débit. On peut en effet voir pour le débit  $Q = 0,10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  des déviations sur les jeux de données. Le comportement des jeux de données est semblable avec une percée débutant au même moment, un maximum similaire est une dispersion semblable. La différence s'explique par une impossibilité des mesures de conductivité électrique à atteindre une ligne de base, comme on peut le voir dès la descente. On peut de la même manière que la colonne macroporée effectuer une régression linéaire sur les deux jeux de données de chaque série visible en Figure [B.10](#)(d-f). Les valeurs de corrélation sont toutes 0,99 et les valeurs des coefficients directeurs des régressions linéaires sont toutes proches de 1.

En conclusion des mesures faites sur les colonnes homogène et macroporée, on obtient les coefficients de corrélation, les coefficients directeurs et les ordonnées à l'origine des nuages de points de chaque série de mesures de la colonne macroporée sur le Tableau [B.4](#). La

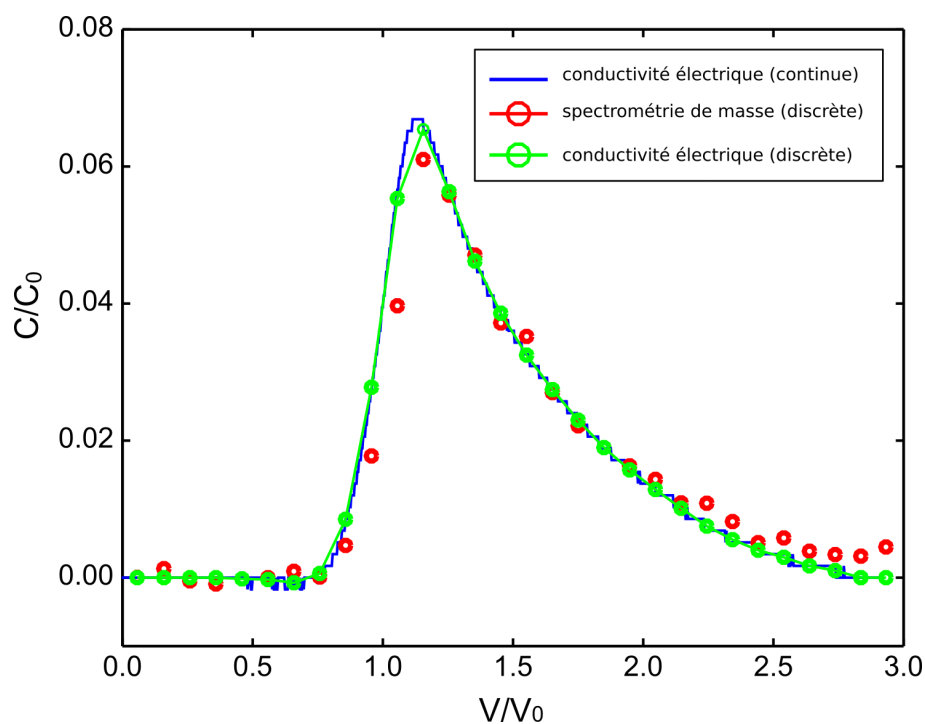


FIGURE B.7: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de spectrométrie de masse après injection d'un créneau de 5,0 mL de KBr dans la colonne homogène au débit de 2,0 mL.min<sup>-1</sup> (Série 4).

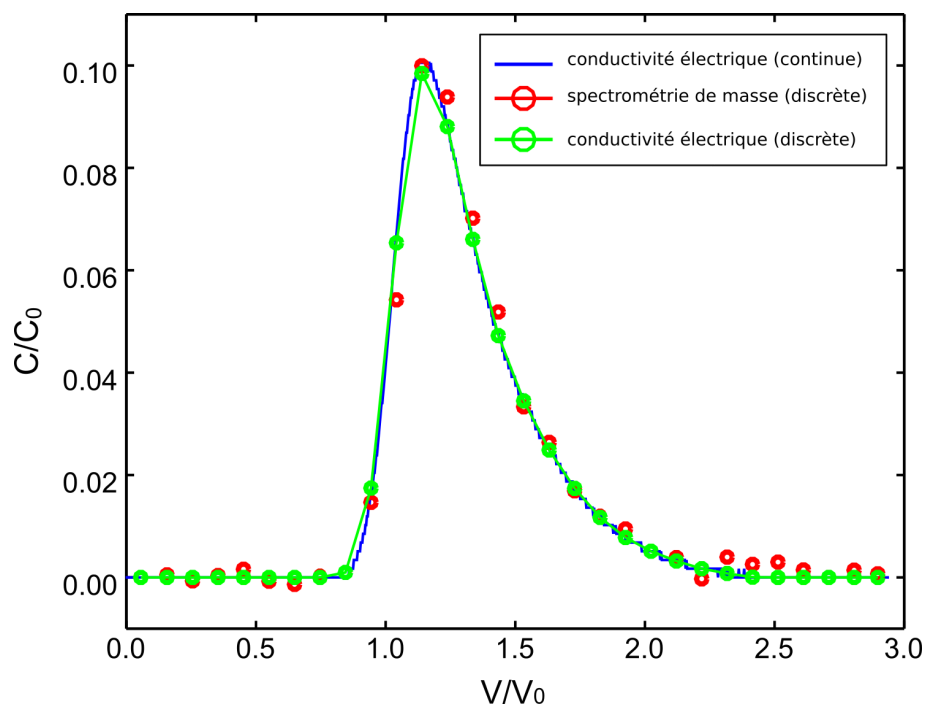


FIGURE B.8: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de spectrométrie de masse après injection d'un créneau de 5,0 mL de KBr dans la colonne homogène au débit de 0,50 mL.min<sup>-1</sup> (Série 5).

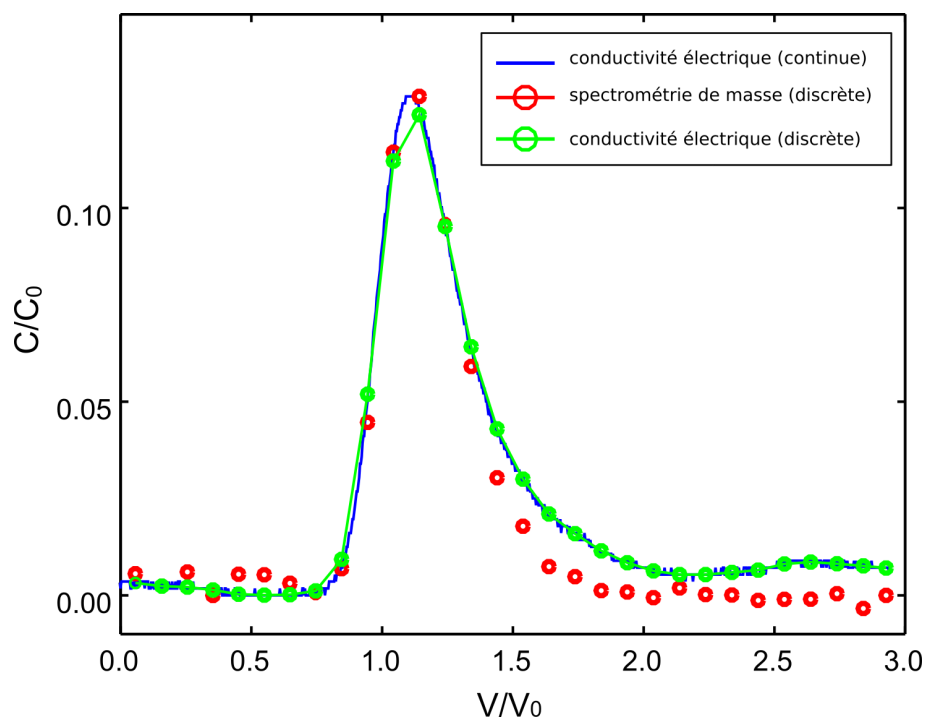


FIGURE B.9: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de chromatographie ionique après injection d'un créneau de 5,0 mL de KBr dans la colonne homogène au débit de  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Série 6).

mesure de conductivité électrique comme indicateur de l'évolution de la concentration en élément traceur est un bon outil qualitatif.

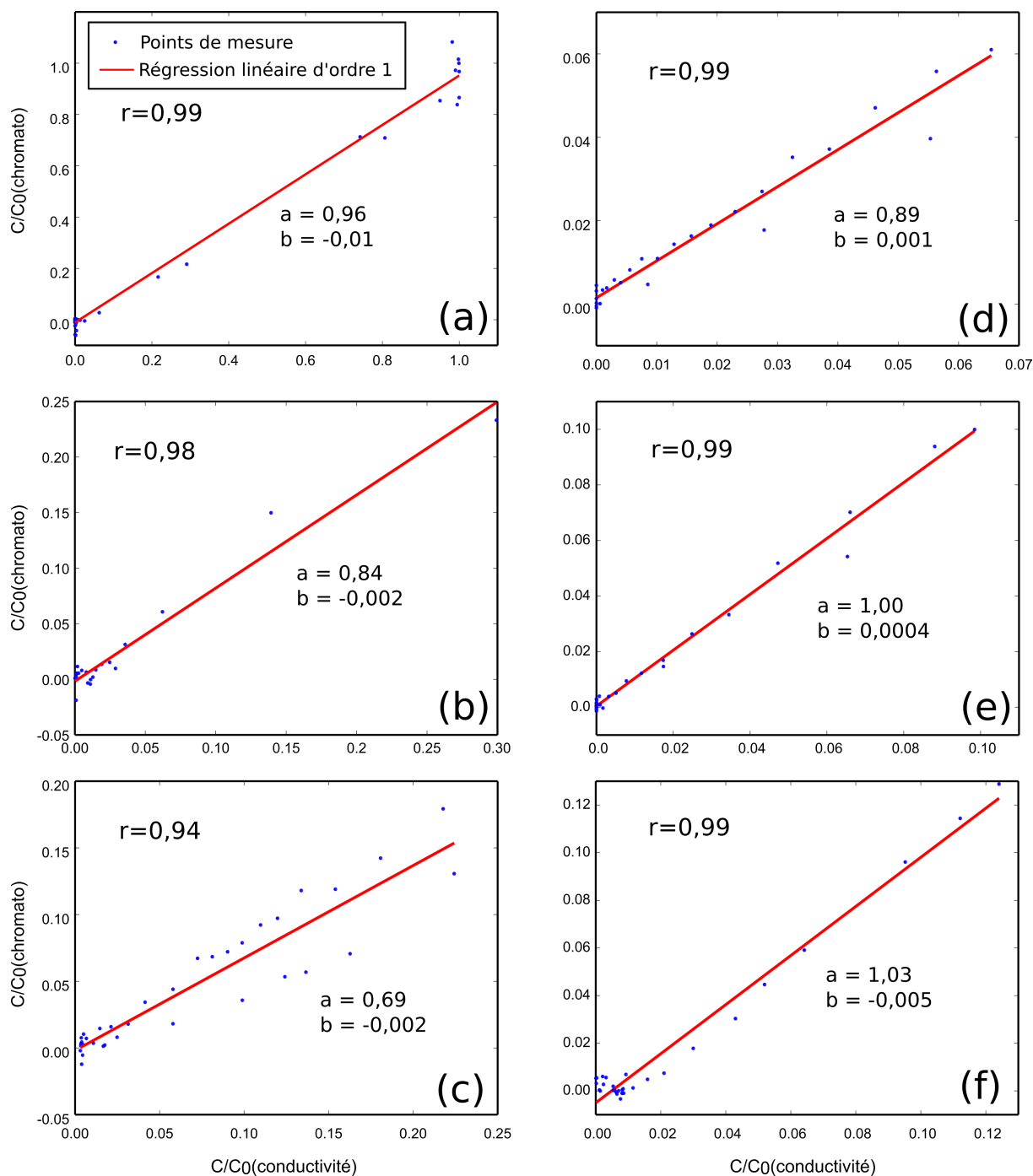


FIGURE B.10: Nuages de points des jeux de données de chromatographie ionique et spectrométrie de masse pour le Br et de la conductivité électrique pour le KBr et régression linéaire dans la colonne macroporée (a-c)(mesures analytiques par chromatographie ionique) et la colonne homogène (d-e) (mesures analytiques par spectrométrie de masse). Les débits d'injection sont : (a)  $5,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (b)  $0,20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (c)  $0,10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (d)  $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (e)  $0,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (f)  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le créneau d'injection dans les colonnes est de 5 mL, sauf pour (a) qui est de 50 mL.

Tableau B.4: Comparaison des jeux de données de conductivité électrique et de chromatographie ionique (Chrom) ou spectrométrie de masse (ICP-MS) sur les colonnes macroporée (M) et homogène (H) après injection de 5 mL de solution de KBr. Les coefficients de corrélation  $r$ , les coefficients directeurs  $a$  et les ordonnées à l'origine  $b$  sont déterminés par régression linéaire des nuages de points, et les bilans de masse sont déterminés par la méthode des moments à partir des mesures de conductivité électrique  $BM_\sigma$  et à partir des mesures analytiques  $BM_{an}$ .

Colonne	Q (mL.min <sup>-1</sup> )	Mesure <sub>an</sub>	r	a	b	BM <sub>σ</sub>	BM <sub>an</sub>
M	5,0	Chrom	0,99	0,96	-0,01	1,01	0,80
	0,20	Chrom	0,98	0,84	-0,002	0,75	0,52
	0,10	Chrom	0,94	0,69	-0,002	0,73	0,45
H	2,00	ICP-MS	0,99	0,89	0,001	0,92	0,86
	0,50	ICP-MS	0,99	1,00	0,0004	0,95	0,92
	0,10	ICP-MS	0,99	1,03	-0,005	1,2	0,93



# Annexe C

## Validation des mesures de conductivité électrique par mesures analytiques du Gd-DTPA

### Sommaire

---

<b>C.1 Instruments de mesure</b> . . . . .	<b>179</b>
C.1.1 Principe des mesures de spectrométrie par torche à plasma (ICP MS) . . . . .	179
C.1.2 Principe des mesures de spectrométrie par résonance magnétique	180
<b>C.2 Validation pour le traceur Gd-DTPA</b> . . . . .	<b>180</b>
C.2.1 Colonne macroporée (M) . . . . .	180
C.2.2 Colonne homogène (H) . . . . .	182

---

### C.1 Instruments de mesure

#### C.1.1 Principe des mesures de spectrométrie par torche à plasma (ICP MS)

La description du fonctionnement général du spectromètre de masse est visible dans l'Annexe précédent en [B.1.2.1](#).

Remarques : La précision des mesures de concentration de l'ICP MS pour l'élément gadolinium n'est pas connue, et il a fallu diluer par 200 (voire par 1000 pour les échantillons les plus concentrés) avec un diluteur, car les mesures de concentrations de l'ICP sont calibrées pour des concentrations de l'ordre de la centaine de microgramme par litre. Ce qui peut aussi ajouter des erreurs aux mesures.

##### C.1.1.1 Courbe d'étalonnage pour le gadolinium

La courbe d'étalonnage des concentrations en élément gadolinium est établie à partir de solutions étalons de concentrations connues. Les mesures sont interpolées à partir de cette courbe d'étalonnage que l'on souhaite la plus linéaire possible. On présente ici les courbes d'étalonnage de la concentration en élément gadolinium dans de l'eau ultrapure. Les mesures de concentrations en gadolinium ont été effectuées sur les isotopes  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{158}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}$  avec une abondance relative naturelle respective de 16,65%, 24,84% et 14,80%. Les résultats des mesures en coup par seconde (c/s) et en  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  sont présentés dans le Tableau [C.1](#).



Tableau C.1: Étalonnage du gadolinium par l'analyse des isotopes  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{158}\text{Gd}$  et  $^{155}\text{Gd}$ .

Echantillon	$C_{\text{théorique Gd}} \mu\text{g.L}^{-1}$	$^{157}\text{Gd c/s}$	$^{158}\text{Gd c/s}$	$^{155}\text{Gd c/s}$
Blanc	0	74	121,7	69,5
Etalon 1	0,1	2062,7	3211	1838
Etalon 2	0,5	9753	15690	9021
Etalon 3	1	18062	28968	16731
Etalon 4	5	108928,3	173901	99928
Etalon 5	10	190520,3	302410	174375
Etalon 6	50	951066,5	1513122	871078
Etalon 7	100	1871533	2962806	1710425
Etalon 8	200	3720659	-	3426408
CQI ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ )(86,76 $\text{mg.L}^{-1}$ )	-	1591035	2534811	1435521
Echantillon	-	$^{157}\text{Gd} \mu\text{g.L}^{-1}$	$^{158}\text{Gd} \mu\text{g.L}^{-1}$	$^{155}\text{Gd} \mu\text{g.L}^{-1}$
CQI ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) (86,76 $\text{mg.L}^{-1}$ )	-	85,9103	85,7287	86,0779

Un échantillon CQI de  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  à concentration connue est un indicateur de la qualité de l'étalonnage et nous indique que l'isotope  $^{155}\text{Gd}$ , est le plus caractéristique pour l'étude de l'atome Gd. Ainsi on obtient la courbe d'étalonnage de l'isotope  $^{155}\text{Gd}$  en Figure C.1.

### C.1.2 Principe des mesures de spectrométrie par résonance magnétique

L'appareil minispec utilisé permet, par une technique de spectrométrie par résonance magnétique de déduire les concentrations en un élément paramagnétique après étalonnage précis de cet élément. Il consiste en la mesure précise des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  d'un petit échantillon placé dans le système.

Pour l'étalonnage de la courbe concentration vs temps de relaxation  $T_1$ , les mesures brutes des temps  $T_1$  sont à ajuster en retirant le temps  $T_1$  d'un échantillon de référence d'eau (ici  $T_1^{\text{eau}} = 2,4 \text{ s}$ ). On obtient la courbe d'étalonnage utilisée pour les mesures de concentration en gadolinium C.2.

## C.2 Validation pour le traceur Gd-DTPA

Deux séries de mesures ont été menées avec la colonne macroporée (M), (Tableau C.2).

### C.2.1 Colonne macroporée (M)

Les essais d'injection du Gd-DTPA ont été menées de la même manière que pour le KBr. Cependant à faible débit ( $< 0,20 \text{ mL.min}^{-1}$ ) les mesures de conductivité électrique pour le Gd-DTPA sont perturbées et ne permettent pas de suivre l'évolution de la concentration en élément Gd. À fort débit cependant (de  $0,50 \text{ mL.min}^{-1}$  à  $2,0 \text{ mL.min}^{-1}$ ) la mesure

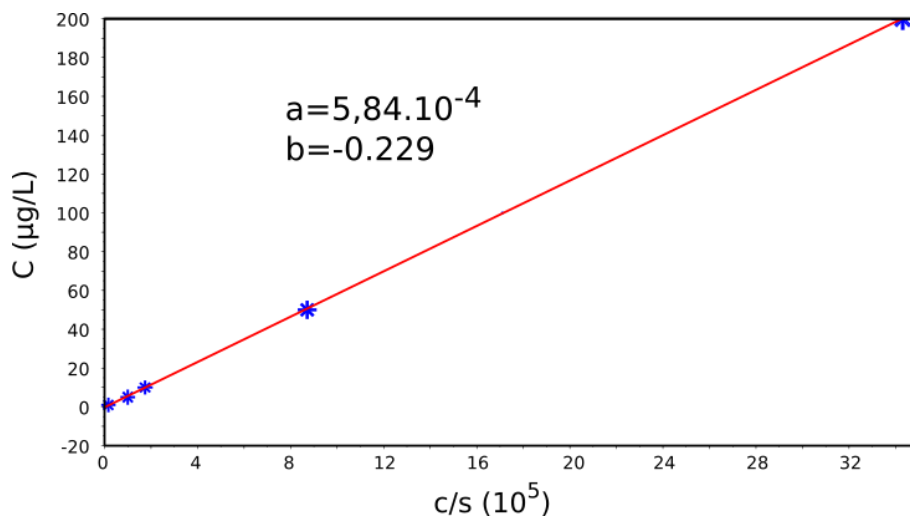


FIGURE C.1: Courbe d'étalonnage du gadolinium dans une solution d'eau ultrapure par spectrométrie de masse. Courbe de l'isotope  $^{155}\text{Gd}$ . Les étoiles bleues sont les mesures étalons et la droite rouge est une régression linéaire sur ces points.

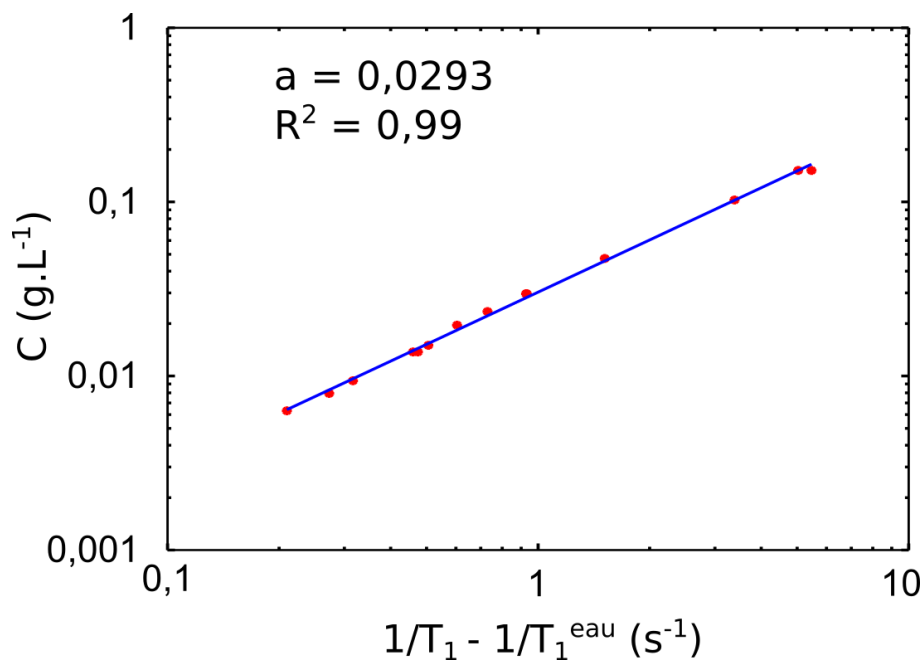


FIGURE C.2: Courbes d'étalonnage pour les mesures des  $T_1$  sur des échantillons composés de Gd-DTPA à différentes concentrations (mesures par minispec).

Tableau C.2: Série de mesures de courbes de percée du Gd dans les colonnes macroporée (M) et homogène (H). ICP pour spectrométrie de masse et RMN pour spectrométrie RMN.

Série	1	2	3	4	5	6
Colonne	M	M	M	H	H	H
Q (mL.min <sup>-1</sup> )	2,0	0,50	0,50	0,50	0,20	0,10
Mesures analytique	ICP	ICP	RMN	ICP	ICP	ICP
Vol injecté (mL)	5	5	5	5	5	5

de la conductivité électrique est possible et permet une bonne étude de l'évolution en concentration de l'élément Gd.

Donc sont présentés ici les jeux de données de conductivité électrique et de spectrométrie de masse (ou de spectrométrie RMN comme indication) pour les séquences de mesures utilisées pour l'imagerie.

On constate sur les Figures C.3, C.4 et C.5 que les jeux sont bien corrélés, de par leur comportement évolutif, et leur valeur normalisée sont quasiment identiques (Les valeurs de concentrations normalisées sont légèrement plus élevées avec les mesures par spectrométrie de masse que par conductivité électrique). Cependant ces différences peuvent être dues à une imprécision des mesures de concentration en Gd ou de la conductivité électrique de la solution traçante. Il est à noter que l'incertitude de mesure de l'élément Gd par le spectromètre de masse dépasse les 10%.

À partir de ces jeux de données, on effectue une régression linéaire sur les nuages de points. Pour cela, l'ensemble des points des mesures de conductivité électrique sont moyennés sur les volumes correspondant à ceux de chaque échantillon collecté (visible avec les points verts sur les Figures C.3, C.4 et C.5). On effectue une régression linéaire d'ordre 1 sur les jeux de données visibles en Figure C.9 (a-c). Les points sont bien alignés et les valeurs de corrélation entre les nuages de points et les régressions sont toutes égales à 0,99, et les coefficients directeurs de régression linéaire sont très proches de 1.

### C.2.2 Colonne homogène (H)

Pour la colonne homogène les mesures de conductivité électrique avec l'injection du Gd-DTPA se sont révélées très difficiles à stabiliser. En effet, la ligne de base avant la montée et après la descente du pic de conductivité correspondant au passage du traceur était rarement linéaire et rarement nulle après normalisation. Ce cas de figure se présente systématiquement à fort débit. À faible débit ( $< 0,5 \text{ mL.min}^{-1}$ ), on arrive à trouver une ligne de base stable. On peut voir sur les Figures C.6, C.7 et C.8 les jeux de données de conductivité électrique et les mesures pour l'élément Gd à trois différents débit  $0,5 \text{ mL.min}^{-1}$ ,  $0,2 \text{ mL.min}^{-1}$  et  $0,1 \text{ mL.min}^{-1}$ .

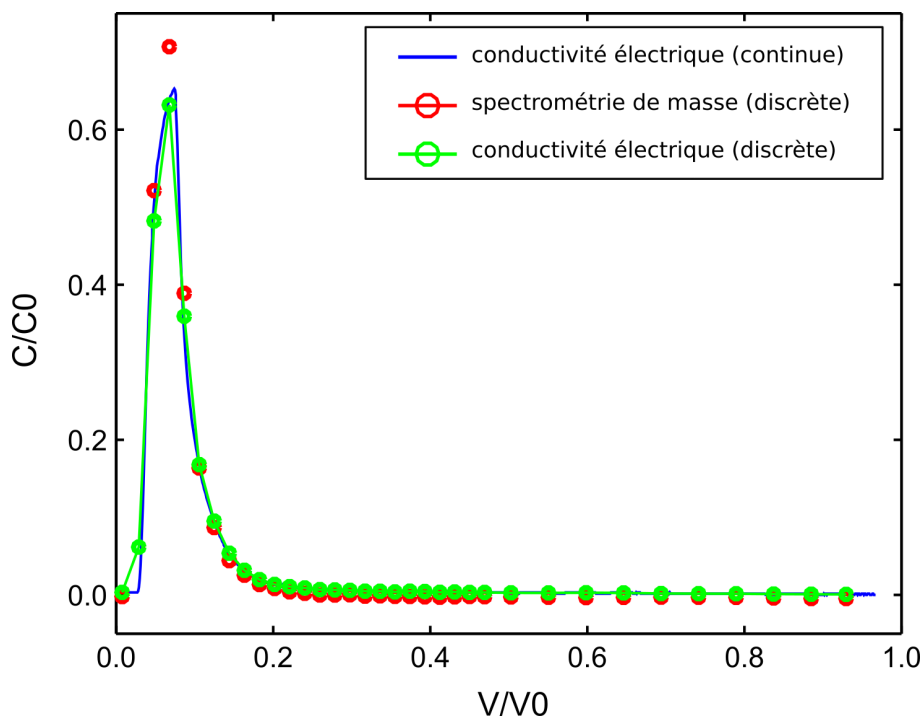


FIGURE C.3: Courbe de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de spectrométrie de masse après injection d'un créneau de 5,0 mL de Gd-DTPA dans la colonne macroporée au débit de  $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Série 1).

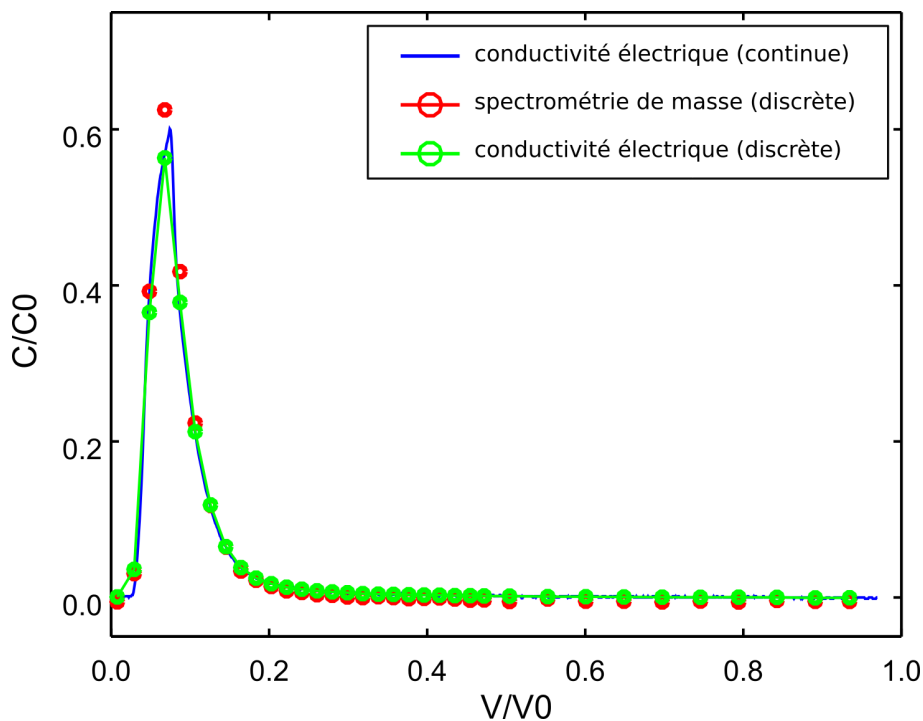


FIGURE C.4: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de spectrométrie de masse après injection d'un créneau de 5,0 mL de Gd-DTPA dans la colonne macroporée au débit de  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Série 2).

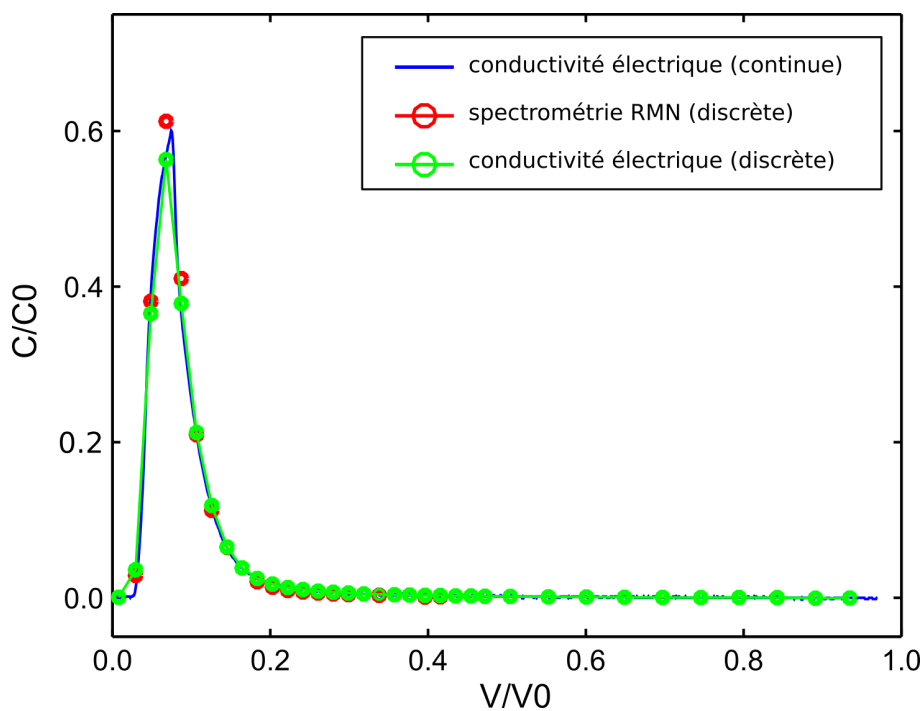


FIGURE C.5: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de spectrométrie RMN après injection d'un créneau de 5,0 mL de Gd-DTPA dans la colonne macroporée au débit de  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Série 3).

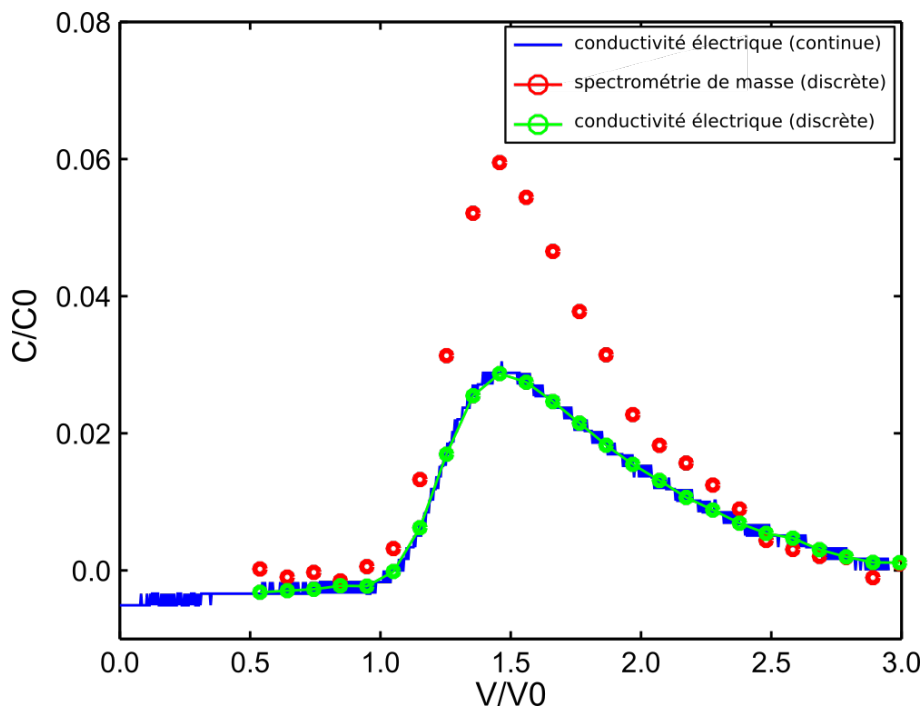


FIGURE C.6: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de spectrométrie de masse après injection d'un créneau de 5,0 mL de Gd-DTPA dans la colonne homogène au débit de  $0,5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Série 4).

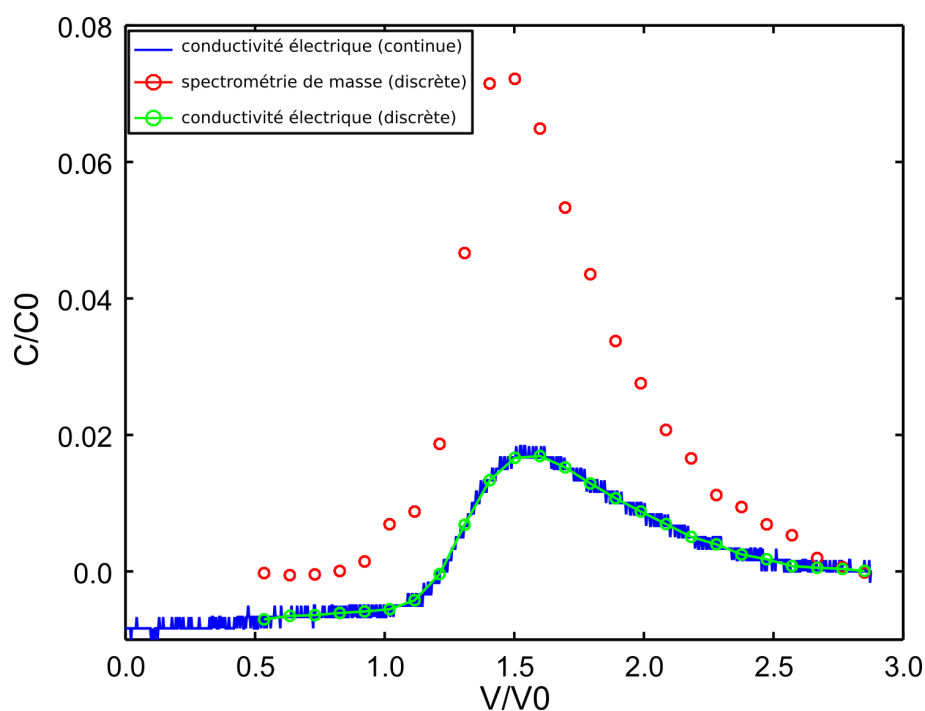


FIGURE C.7: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de spectrométrie de masse après injection d'un créneau de 5,0 mL de Gd-DTPA dans la colonne homogène au débit de  $0,2 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Série 5).

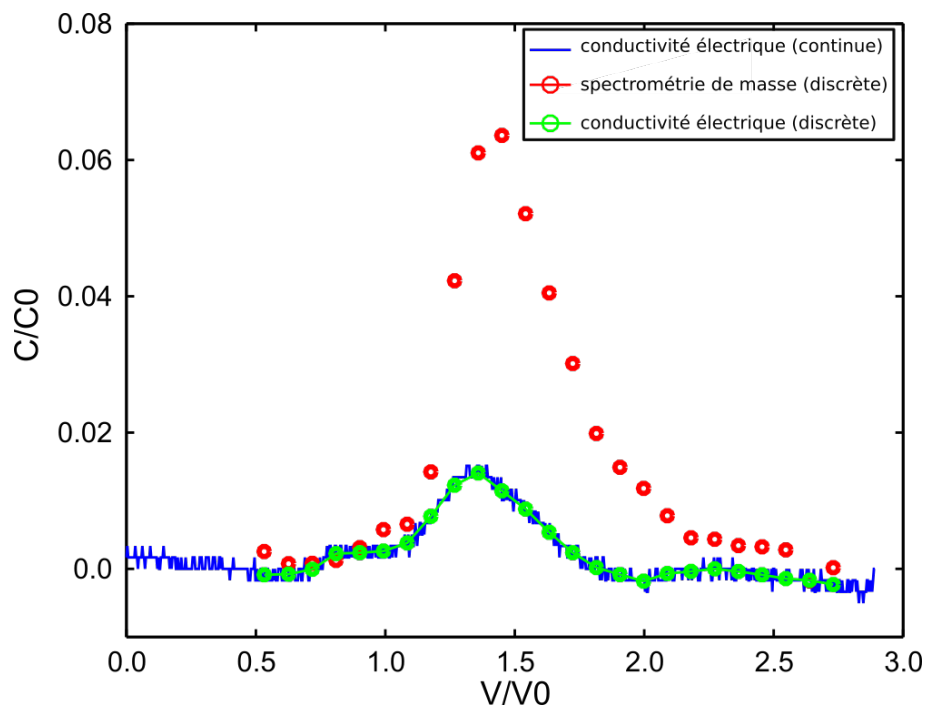


FIGURE C.8: Courbes de percée obtenues par normalisation des mesures de conductivité électrique et de spectrométrie de masse après injection d'un créneau de 5,0 mL de Gd-DTPA dans la colonne homogène au débit de  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  (Série 6).

Tableau C.3: Comparaison des jeux de données de conductivité électrique et spectrométrie de masse (ICP-MS) ou spectrométrie RMN (RMN) sur les colonnes macroporée (M) et homogène (H) après injection de 5 mL de solution de Gd-DTPA. Le coefficient de corrélation  $r$ , le coefficient directeur  $a$  et l'ordonnée à l'origine  $b$  sont déterminés par régression linéaire, tandis que les bilans de masse sont établis à partir des jeux de données par la méthode des moments.

Colonne	$Q$ (mL.min <sup>-1</sup> )	Mesure <sub>an</sub>	r	a	b	$BM_\sigma$	$BM_{an}$
M	2,0	ICP-MS	0,99	1,11	-0,007	0,81	0,35
	0,50	ICP-MS	0,99	1,11	-0,006	0,76	0,65
	0,50	RMN	0,99	1,07	-0,003	0,76	0,70
H	0,50	ICP-MS	0,98	1,85	-0,0002	-	0,79
	0,20	ICP-MS	0,90	2,79	-0,012	-	0,94
	0,10	ICP-MS	0,86	3,64	0,007	-	0,68

On constate que les mesures normalisées de conductivité électrique sont de 2 à 3 fois inférieures à celles de spectrométrie de masse. De plus le comportement des deux jeux de données n'est pas similaire.

De la même manière que pour la colonne macroporée, on effectue une régression linéaire d'ordre 1 des nuages de points. Ceux-ci sont visibles en Figure C.9 (d-f). Les nuages de points montrent la dispersion des points entre les jeux de données. Le coefficient directeur  $a$ , et l'ordonnée à l'origine  $b$ , sont déterminés à partir de la régression linéaire sur le nuage de points des deux jeux de données. Les résultats sont visibles dans le Tableau C.3. Les coefficients de corrélation sont inférieurs à 0,9. De plus les coefficients directeurs  $a$  des régressions linéaires sont supérieurs à 1, confirmant la sous-estimation des mesures par conductivité électrique.

On a de bonnes corrélations entre les mesures de conductivité électrique et de spectrométrie de masse et RMN pour le gadolinium dans la colonne macroporée, avec de très bons coefficients de corrélation entre les jeux de données. Cependant dans la colonne homogène la corrélation entre les deux jeux de mesures est très mauvaise pour le gadolinium et s'explique par le fait que les mesures de conductivité électrique pour l'acide gadopentatique sont très faibles et ne sont pas liées à l'évolution de la concentration en gadolinium.

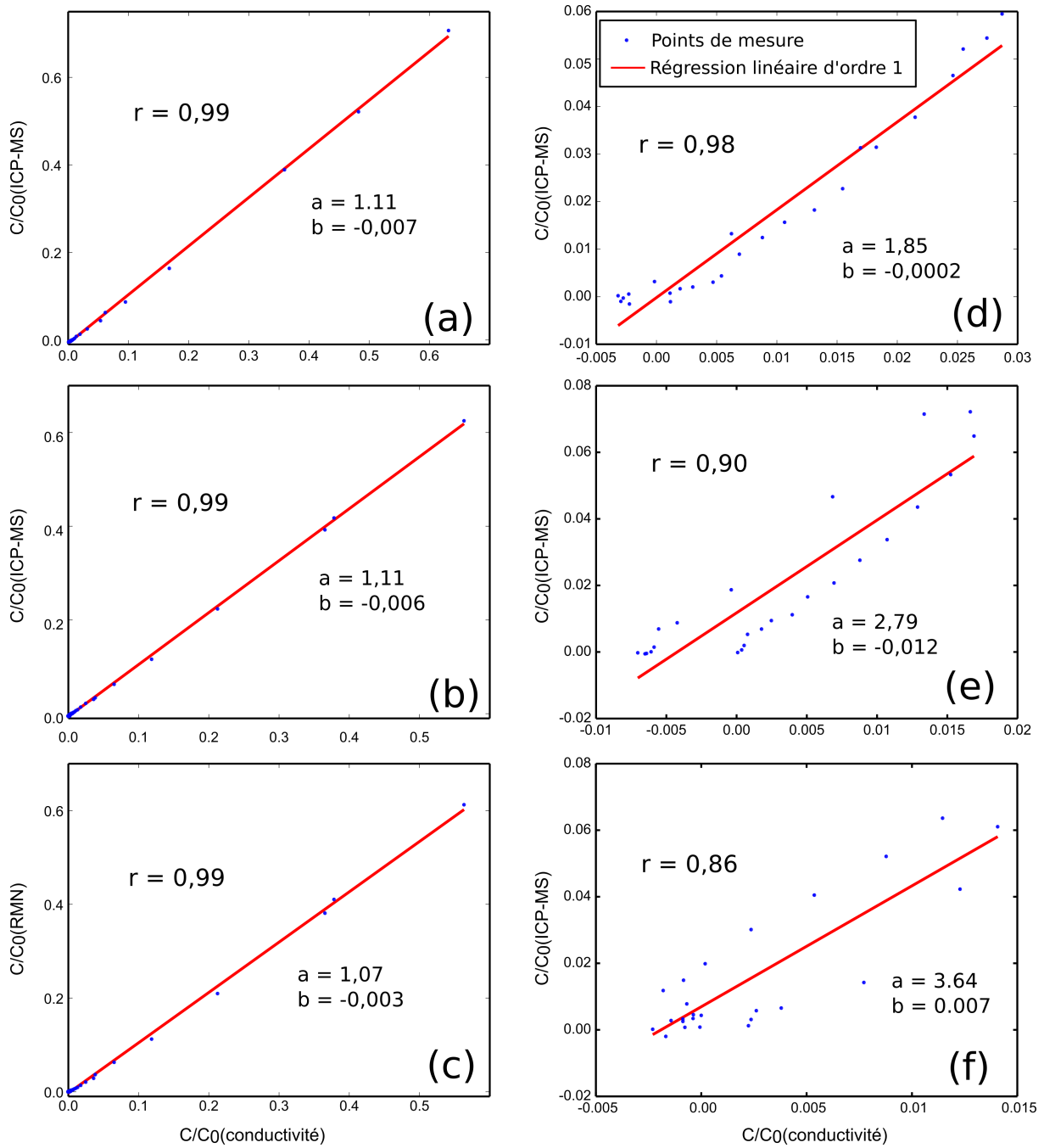


FIGURE C.9: Nuages de points des jeux de données de spectrométrie de masse et RMN pour le Gd et de la conductivité électrique pour le Gd-DTPA et régression linéaire dans la colonne macroporée (a-b)(mesures analytiques par spectrométrie de masse) et (c) (mesures par spectrométrie RMN) et la colonne homogène (d-e) (mesures analytiques par spectrométrie de masse). Les débits d'injection sont : (a)  $2,0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (b)  $0,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (c)  $0,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (d)  $0,50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (e)  $0,20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ; (f)  $0,1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Le créneau d'injection dans les colonnes est de  $5 \text{ mL}$ .





# Bibliographie

- [AFNOR, 1999] AFNOR, N. (1999). Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure.
- [Ahuja et al., 2000] Ahuja, L., Rojas, K., and Hanson, J. (2000). *Root zone water quality model : modelling management effects on water quality and crop production*. Water Resources Publication.
- [Allaire et al., 2002a] Allaire, S. E., Gupta, S. C., Nieber, J., and Moncrief, J. F. (2002a). Role of macropore continuity and tortuosity on solute transport in soils : 1. Effects of initial and boundary conditions. *Journal of contaminant hydrology*, 58(3-4) :299–321.
- [Allaire et al., 2002b] Allaire, S. E., Gupta, S. C., Nieber, J., and Moncrief, J. F. (2002b). Role of macropore continuity and tortuosity on solute transport in soils : 2. Interactions with model assumptions for macropore description. *Journal of contaminant hydrology*, 58(3-4) :283–298.
- [Allaire et al., 2009] Allaire, S. E., Roulier, S., and Cessna, A. J. (2009). Quantifying preferential flow in soils : A review of different techniques. *Journal of Hydrology*, 378(1-2) :179–204.
- [Allaire-Leung et al., 2000a] Allaire-Leung, S., Gupta, S., and Moncrief, J. (2000a). Water and solute movement in soil as influenced by macropore characteristics : 1. Macropore continuity. *Journal of contaminant hydrology*, 41((3-4)) :283–301.
- [Allaire-Leung et al., 2000b] Allaire-Leung, S., Gupta, S., and Moncrief, J. (2000b). Water and solute movement in soil as influenced by macropore characteristics : 2. Macropore tortuosity. *Journal of contaminant hydrology*, 41((3-4)) :303–315.
- [Allaire-Leung et al., 1999] Allaire-Leung, S., Gupta, S. C., and Moncrief, J. F. (1999). Dye Adsorption in a Loam Soil as Influenced by Potassium Bromide. *Journal of environment quality*, 28(1977) :1831–1837.
- [Ananthkrishnan et al., 1965] Ananthkrishnan, V., Gill, W. N., and Barduhn, A. J. (1965). Laminar dispersion in capillaries : Part I. Mathematical analysis. *AIChE Journal*, 11(6) :1063–1072.
- [Andreini and Steenhuis, 1990] Andreini, M. S. and Steenhuis, T. S. (1990). Preferential paths of flow under conventional and conservation tillage. *Geoderma*, 46(1) :85–102.
- [Aris, 1956] Aris, R. (1956). On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube. *Proceedings of the Royal Society of London A : mathematical, physical and engineering sciences*, 235(1200) :67–77.
- [Atwood and Golay, 1981] Atwood, J. G. and Golay, M. J. E. (1981). Dispersion of peaks by short straight open tubes in liquid chromatography systems. *Journal of Chromatography A*, 218 :97–122.
- [Barenblatt et al., 1960] Barenblatt, G., Zheltov, I., and Kochina, I. (1960). Basic concepts in the theory of seepage of homogeneous liquids in fissured rocks. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 24(5) :1286–1303.
- [Batany, 2012] Batany, S. (2012). Influence de l'hétérogénéité sur les propriétés de transport : étude par simulations sur réseaux de tubes 2D et 3D. Technical report, IPGP.

- [Bear, 1972] Bear, J. (1972). *Dynamics of fluids in porous media*. Courier Corporation.
- [Beavers and Joseph, 1967] Beavers, G. S. and Joseph, D. (1967). Boundary conditions at a naturally permeable wall. *Journal of Fluid Mechanics*, 30(1) :197–208.
- [Benzi et al., 1992] Benzi, R., Succi, S., and Vergassola, M. (1992). The lattice Boltzmann equation : theory and applications. *Physics Reports*, 222(3) :145–197.
- [Bernabé, 1995] Bernabé, Y. (1995). The transport properties of networks of cracks and pores. *Journal of Geophysical Research*, 100(B3) :4231.
- [Bernabé et al., 2010] Bernabé, Y., Li, M., and Maineult, A. (2010). Permeability and pore connectivity : A new model based on network simulations. *Journal of Geophysical Research*, 115(10) :1–14.
- [Beven and Germann, 1982] Beven, K. and Germann, P. (1982). Macropores and water flow in soils. *Water resources research*, 18(5) :1311–1325.
- [Bhatnagar et al., 1954] Bhatnagar, P. L., Gross, E. P., and Krook, M. (1954). A model for collision processes in gases. I. Small amplitude processes in charged and neutral one-component systems. *Physical Review*, 94(3) :511–525.
- [Bockris and Reddy, 2001] Bockris, J. O. and Reddy, A. K. (2001). *Modern Electrochemistry 2B : Electrodicts in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, volume 2. Springer Science & Business Media.
- [Bouma et al., 1977] Bouma, J., Jongerius, a., Boersma, O., Jager, a., and Schoonderbeek, D. (1977). The Function of Different Types of Macropores During Saturated Flow through Four Swelling Soil Horizons. *Soil Science Society of America Journal*, 41(5) :945–950.
- [Brenner and Edwards, 1993] Brenner, H. and Edwards, D. A. (1993). *Macrotransport Processes*. Butterworth-Heinemann.
- [Buttle and Leigh, 1997] Buttle, J. and Leigh, D. (1997). The influence of artificial macropores on water and solute transport in laboratory soil columns. *Journal of Hydrology*, 191 :290–314.
- [Cercignani, 1988] Cercignani, C. (1988). The boltzmann equation. In *The Boltzmann Equation and Its Applications*, pages 40–103. Springer.
- [Chapman and Cowling, 1970] Chapman, S. and Cowling, T. G. (1970). *The mathematical theory of non-uniform gases : an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*. Cambridge university press.
- [Chevalier, 2013] Chevalier, T. (2013). *Ecoulements de fluides à seuil en milieux confinés*. PhD thesis, Université Paris Est.
- [Clavaud, 2001] Clavaud, J.-B. (2001). *Etude des propriétés de transport (hydraulique et électrique) des roches : effets de la microstructure, de la présence de plusieurs fluides, de la fracturation et de l'interaction eau-roche*. PhD thesis.
- [Collins, 1976] Collins, R. (1976). *Flow of fluids through porous materials*. Petroleum Publishing Co.,Tulsa, OK.
- [Coppola et al., 2009a] Coppola, A., Comegna, V., Basile, A., Lamaddalena, N., and Severino, G. (2009a). Darcian preferential water flow and solute transport through bimodal porous systems : Experiments and modelling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 104(1-4) :74–83.

- [Coppola et al., 2009b] Coppola, A., Kutilek, M., and Frind, E. O. (2009b). Transport in preferential flow domains of the soil porous system : Measurement, interpretation, modelling, and upscaling. *Journal of Contaminant Hydrology*, 104(1-4) :1–3.
- [Darcy, 1856] Darcy, H. P. G. (1856). *Les Fontaines publiques de la ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau, etc.* Victor Dalmont.
- [Das and Kluitenberg, 1996] Das, B. S. and Kluitenberg, G. J. (1996). Moment analysis to estimate degradation rate constants from leaching experiments. *Soil Science Society of America Journal*, 60(6) :1724–1731.
- [De Smedt and Wierenga, 1984] De Smedt, F. and Wierenga, P. J. (1984). Solute Transfer Through Columns of Glass Beads. *Water Resources Research*, 20(2) :225–232.
- [Dorsey, 1940] Dorsey, N. E. (1940). Properties of ordinary water-substance.
- [Durst and Loy, 1985] Durst, F. and Loy, T. (1985). Investigations of laminar flow in a pipe with sudden contraction of cross sectional area. *Computers and Fluids*, 13(1) :15–36.
- [Ebrahimi Khabbazi et al., 2013] Ebrahimi Khabbazi, A., Ellis, J., and Bazylak, A. (2013). Developing a new form of the Kozeny–Carman parameter for structured porous media through lattice-Boltzmann modeling. *Computers & Fluids*, 75 :35–41.
- [Einstein, 1905] Einstein, A. (1905). Investigation on the theory of brownian movement. *Ann. der Physik*.
- [Ersahin et al., 2002] Ersahin, S., Papendick, R. I., Smith, J. L., Keller, C., and Manoranjan, V. S. (2002). Macropore transport of bromide as influenced by soil structure differences. *Geoderma*, 108(3-4) :207–223.
- [Ferreol and Rothman, 1995] Ferreol, B. and Rothman, D. (1995). Lattice-Boltzmann simulations of flow through Fontainebleau sandstone. *Transport in porous media*, 20 :3–20.
- [Ferziger and Peric, 2002] Ferziger, J. H. and Peric, M. (2002). *Computational methods for fluid dynamics*. Springer.
- [Fesch et al., 1998] Fesch, C., Lehmann, P., Haderlein, S. B., Hinz, C., Schwarzenbach, R. P., and Flühler, H. (1998). Effect of water content on solute transport in a porous medium containing reactive micro-aggregates. *Journal of contaminant hydrology*, 33 :211–230.
- [Février, 2001] Février, L. (2001). *Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonate. Approche en colonnes de laboratoire*. PhD thesis.
- [Flury and Flühler, 1994] Flury, M. and Flühler, H. (1994). Brilliant Blue FCF as a dye tracer for solute transport studies—a toxicological overview. *Journal of Environmental Quality*, 23(5) :1108–1112.
- [Foy and Blake, 2001] Foy, B. D. and Blake, J. (2001). Diffusion of paramagnetically labeled proteins in cartilage : enhancement of the 1-D NMR imaging technique. *Journal of magnetic resonance*, 148(1) :126–34.
- [Freeze and John, 1979] Freeze, R. A. and John, A. (1979). Groundwater. Technical report, New Jersey, US : Prentice-Hall.

- [Freundlich and Neumann, 1909] Freundlich, H. and Neumann, W. (1909). On the adsorption of dyeing materials. *Z. Phys. Chem-Stoch. Ve.*, 67 :538–550.
- [Frisch et al., 1986] Frisch, U., Hasslacher, B., and Pomeau, Y. (1986). Lattice-Gas Automata for the Navier-Stokes Equation. *Physical Review Letters*, 56(14) :1505–1508.
- [Gaudet et al., 1977] Gaudet, J. P., Jégat, H., Vachaud, G., and Wierenga, P. J. (1977). Solute Transfer, with Exchange between Mobile and Stagnant Water, through Unsaturated Sand. *Soil Science Society of America Journal*, 41(4) :665–671.
- [Gerke and Genuchten, 1993] Gerke, H. and Genuchten, M. (1993). A dual-porosity model for simulating the preferential movement of water and solutes in structured porous media. *Water Resources Research*, 29(2) :305–319.
- [Gerke and van Genuchten, 1996] Gerke, H. H. and van Genuchten, M. T. (1996). Macroscopic representation of structural geometry for simulating water and solute movement in dual-porosity media. *Advances in Water Resources*, 19(6) :343–357.
- [Germann, 1985] Germann, P. F. (1985). Kinematic wave approach to infiltration and drainage into and from soil macropores. *Transactions of the ASAE*, 28(3) :745–749.
- [Germann, 2014] Germann, P. F. (2014). *Preferential flow : Stokes approach to infiltration and drainage*. University of Bern, Institute of Geography.
- [Germann and Beven, 1985] Germann, P. F. and Beven, K. (1985). Kinematic Wave Approximation to Infiltration Into Soils With Sorbing Macropores. *Water Resources Research*, 21(7) :990–996.
- [Ghodrati et al., 1999] Ghodrati, M., Chendorain, M., and Chang, Y. J. (1999). Characterization of macropore flow mechanisms in soil by means of a Split Macropore Column. *Soil Science Society of America Journal*, 63(5) :1093–1101.
- [Giles and Smith, 1974] Giles, C. H. and Smith, D. (1974). A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm I. Theoretical. *Journal of Colloid and Interface Science*, 47(3) :755–765.
- [Gupta et al., 1999] Gupta, A., Destouni, G., and Jensen, M. B. (1999). Modelling tritium and phosphorus transport by preferential flow in structured soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35(4) :389–407.
- [Guyon et al., 2001] Guyon, E., Hulin, J.-P., Petit, L., and de Gennes, P. G. (2001). *Hydrodynamique physique*. EDP Sciences.
- [Habert-Pohlmeier et al., 2010] Habert-Pohlmeier, S., Bechtold, M., Stapf, S., and Pohlmeier, A. (2010). Water flow monitored by tracer transport in natural porous media using magnetic resonance imaging. *Vadose Zone Journal*, 9(4) :935–845.
- [Hanna et al., 2012] Hanna, K., Lassabatere, L., and Bechet, B. (2012). Transport of two naphthoic acids and salicylic acid in soil : Experimental study and empirical modeling. *Water Research*, 46(14) :4457–4467.
- [Hardy et al., 1976] Hardy, J., De Pazzis, O., and Pomeau, Y. (1976). Molecular dynamics of a classical lattice gas : Transport properties and time correlation functions. *Physical Review A*, 13(5) :1949–1961.
- [Hardy et al., 1973] Hardy, J., Pomeau, Y., and de Pazzis, O. (1973). Time evolution of a two-dimensional model system. I. Invariant states and time correlation functions. *Journal of Mathematical Physics*, 14(12) :1746.

- [Harris et al., 2005] Harris, R. J., Sederman, A. J., Mantle, M. D., Crawshaw, J., and Johns, M. L. (2005). A comparison of experimental and simulated propagators in porous media using confocal laser scanning microscopy, lattice Boltzmann hydrodynamic simulations and nuclear magnetic resonance. *Magnetic Resonance Imaging*, 23 :355–357.
- [Haws et al., 2004] Haws, N. W., Das, B. S., and Rao, P. S. C. (2004). Dual-domain solute transfer and transport processes : evaluation in batch and transport experiments. *Journal of contaminant hydrology*, 75(3-4) :257–280.
- [Haws et al., 2005] Haws, N. W., Rao, P. S. C., Simunek, J., and Poyer, I. C. (2005). Single-porosity and dual-porosity modeling of water flow and solute transport in subsurface-drained fields using effective field-scale parameters. *Journal of Hydrology*, 313(3-4) :257–273.
- [He and Luo, 1997a] He, X. and Luo, L.-S. (1997a). Lattice Boltzmann Model for the Incompressible Navier–Stokes Equation. *Journal of Statistical Physics*, 88(3/4) :927–944.
- [He and Luo, 1997b] He, X. and Luo, L.-S. (1997b). Theory of the lattice Boltzmann method : From the Boltzmann equation to the lattice Boltzmann equation. *Physical Review E*, 56(6) :6811–6817.
- [He et al., 1997] He, X., Zou, Q., Luo, L. S., and Dembo, M. (1997). Analytic Solutions of Simple Flows and Analysis of Nonslip Boundary Conditions for the Lattice Boltzmann BGK Model. *Journal of Statistical Physics*, 87(1-2) :115–136.
- [Heijs et al., 1995] Heijs, A. W., de Lange, J., Schoute, J., and Bouma, J. (1995). Computed tomography as a tool for non-destructive analysis of flow patterns in macroporous clay soils. *Geoderma*, 64(3) :183–196.
- [Huang et al., 1995] Huang, K., Toride, N., and Genuchten, M. T. (1995). Experimental investigation of solute transport in large, homogeneous and heterogeneous, saturated soil columns. *Transport in Porous Media*, 18(3) :283–302.
- [Irwin et al., 1999] Irwin, N., Altobelli, S., and Greenkorn, R. (1999). Concentration and velocity field measurements by magnetic resonance imaging in aperiodic heterogeneous porous media. *Magnetic resonance imaging*, 17(6) :909–917.
- [Jacques et al., 2002] Jacques, D., Šimůnek, J., Timmerman, A., and Feyen, J. (2002). Calibration of Richards’ and convection-dispersion equations to field-scale water flow and solute transport under rainfall conditions. *Journal of Hydrology*, 259 :15–31.
- [Johnson et al., 2003] Johnson, G. R., Gupta, K., Putz, D. K., Hu, Q., and Brusseau, M. L. (2003). The effect of local-scale physical heterogeneity and nonlinear, rate-limited sorption/desorption on contaminant transport in porous media. *Journal of contaminant hydrology*, 64(1-2) :35–58.
- [Kastler and Vetter, 2011] Kastler, B. and Vetter, D. (2011). *Comprendre l’IRM : manuel d’auto-apprentissage*. Elsevier.
- [Koch and Flühler, 1993] Koch, S. and Flühler, H. (1993). Solute transport in aggregated porous media : Comparing model independent and dependent parameter estimation. *Water, Air, and Soil Pollution*, 68 :275–289.

- [Köhne et al., 2009] Köhne, J. M., Köhne, S., and Simůnek, J. (2009). A review of model applications for structured soils : b) Pesticide transport. *Journal of contaminant hydrology*, 104(1-4) :36–60.
- [Koplik, 1981] Koplik, J. (1981). On the effective medium theory of random linear networks. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 14(4821-4837).
- [Koplik et al., 1993] Koplik, J., Ippolito, I., and Hulin, J. (1993). Tracer dispersion in rough channels : A two-dimensional numerical study. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 5(6) :1333–1343.
- [Korenaga, 1989] Korenaga, T. (1989). An Experimental Study of the Dispersion in Laminar Tube Flow. *AIChE Journal*, 35(8) :1395–1398.
- [Lamy, 2008] Lamy, E. (2008). *Ecoulement et transfert colloïdal dans des matrices hétérogènes et stratifiées, application à des milieux poreux modèles*. PhD thesis.
- [Lamy et al., 2009] Lamy, E., Lassabatere, L., Bechet, B., and Andrieu, H. (2009). Modeling the influence of an artificial macropore in sandy columns on flow and solute transfer. *Journal of Hydrology*, 376(3-4) :392–402.
- [Lamy et al., 2013] Lamy, E., Lassabatere, L., Bechet, B., and Andrieu, H. (2013). Effect of a nonwoven geotextile on solute and colloid transport in porous media under both saturated and unsaturated conditions. *Geotextiles and Geomembranes*, 36 :55–65.
- [Langmuir, 1918] Langmuir, I. (1918). The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40(9) :1361–1403.
- [Larsbo and Jarvis, 2003] Larsbo, M. and Jarvis, N. (2003). Macro 5.0 : A model of water flow and solute transport in macroporous soil. *Technical description. Emergo*, 6.
- [Larsbo et al., 2005] Larsbo, M., Roulier, S., Stenemo, F., Kasteel, R., and Jarvis, N. (2005). An Improved Dual-Permeability Model of Water Flow and Solute Transport in the Vadose Zone. *Vadose Zone Journal*, 4(2) :398.
- [Lassabatere et al., 2011] Lassabatere, L., Lenoir, T., Peyneau, P., Lamy, E., Bechet, B., Angulo-Jaramillo, R., Simionovici, A., and Manceau, A. (2011). Experimental lighting of water velocity around macropores in a porous media. In *AGU Fall Meeting Abstracts*, volume 1, page 1194.
- [Lassabatere et al., 2004] Lassabatere, L., Winiarski, T., and Galvez-Cloutier, R. (2004). Retention of three heavy metals (Zn, Pb, and Cd) in a calcareous soil controlled by the modification of flow with geotextiles. *Environmental Science and Technology*, 38(15) :4215–4221.
- [Leij and Dane, 1992] Leij, F. J. and Dane, J. H. (1992). Moment Method Applied to Solute Transport with Binary and Ternary Exchange. *Soil Science Society of America Journal*, 56(3) :667–674.
- [Levenspiel, 1999] Levenspiel, O. (1999). Chemical reaction engineering. *Industrial & engineering chemistry research*, 38(11) :4140–4143.
- [Li and Ghodrati, 1997] Li, Y. and Ghodrati, M. (1997). Preferential Transport of Solute through Soil Columns Containing Constructed Macropores. *Soil Science Society of America Journal*, 61(5) :1308–1317.

- [Limousin et al., 2007] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., and Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms : A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22(2) :249–275.
- [Luo, 2000] Luo, L. (2000). Theory of the lattice Boltzmann Equation. Technical report.
- [Luo et al., 2008] Luo, L., Lin, H., and Halleck, P. (2008). Quantifying Soil Structure and Preferential Flow in Intact Soil Using X-ray Computed Tomography. *Soil Science Society of America Journal*, 72(4) :1058.
- [Luxmoore, 1981] Luxmoore, R. (1981). Micro-, meso-, and macroporosity of soil. *Soil Science Society of America Journal*, 45(3) :671–672.
- [Ma and Selim, 1996] Ma, L. and Selim, H. M. (1996). Solute transport in soils under conditions of variable flow velocities. *Water Resources Research*, 32(11) :3277–3283.
- [Malone et al., 2004] Malone, R. W., Ahuja, L. R., Ma, L., Wauchope, R. D., Ma, Q., and Rojas, K. W. (2004). Application of the Root Zone Water Quality Model (RZWQM), to pesticide fate and transport : An overview. *Pest Management Science*, 60(3) :205–221.
- [Marcus, 1998] Marcus, Y. (1998). *The properties of solvents*, volume 16.
- [Martys et al., 1994] Martys, N., Bentz, D. P., and Garboczi, E. J. (1994). Computer simulation study of the effective viscosity in Brinkman’s equation. *Physics of Fluids*, 6(4) :1434–1439.
- [Matsubayashi et al., 1997] Matsubayashi, U., Devkota, L., and Takagi, F. (1997). Characteristics of the dispersion coefficient in miscible displacement through a glass beads medium. *Journal of Hydrology*, 192(1-4) :51–64.
- [McNamara and Zanetti, 1988] McNamara, G. R. and Zanetti, G. (1988). Use of the Boltzmann equation to simulate lattice-gas automata. *Physical Review Letters*, 61(20) :2332–2335.
- [Menahem et al., 2016] Menahem, A., Dror, I., and Berkowitz, B. (2016). Transport of gadolinium- and arsenic-based pharmaceuticals in saturated soil under various redox conditions. *Chemosphere*, 144 :713–720.
- [Mualem, 1976] Mualem, Y. (1976). A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 12(3) :513–522.
- [Nabovati and Sousa, 2007] Nabovati, A. and Sousa, A. (2007). Fluid flow simulation in random porous media at pore level using the Lattice Boltzmann Method. *Journal of Engineering Science and Technology*, 2(3) :226–237.
- [Nielsen and Biggar, 1986] Nielsen, D. and Biggar, J. (1986). Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water resources research*, 22(9) :89–108.
- [Nimmo, 2012] Nimmo, J. R. (2012). Preferential flow occurs in unsaturated conditions. *Hydrological Processes*, 26(5) :786–789.
- [Omoti and Wild, 1979] Omoti, U. and Wild, A. (1979). Use of fluorescent dyes to make the pathways of solute movement through soils under leaching conditions : 1. laboratory experiments. *Soil Science*, 128(1) :28–33.
- [Oswald et al., 1997] Oswald, S., Kinzelbach, W., Greiner, a., and Brix, G. (1997). Observation of flow and transport processes in artificial porous media via magnetic resonance imaging in three dimensions. *Geoderma*, 80(3-4) :417–429.



- [Padilla et al., 1999] Padilla, I. Y., Yeh, T.-C. J., and Conklin, M. H. (1999). The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 35(11) :3303–3313.
- [Pan et al., 2006] Pan, C., Luo, L.-S., and Miller, C. T. (2006). An evaluation of lattice Boltzmann schemes for porous medium flow simulation. *Computers & Fluids*, 35(8-9) :898–909.
- [Parker and van Genuchten, 1984] Parker, J. C. and van Genuchten, M. T. (1984). Flux-averaged and volume-averaged concentrations in continuum approaches to solute transport. *Water Resources Research*, 20(7) :866–872.
- [Perret et al., 1999] Perret, J., Prasher, S. O., Kantzas, A., and Langford, C. (1999). Three-Dimensional Quantification of Macropore Networks in Undisturbed Soil Cores. *Soil Science Society of America Journal*, 63 :1530–1543.
- [Petelet-Giraud et al., 2009] Petelet-Giraud, E., Klaver, G., and Negrel, P. (2009). Natural versus anthropogenic sources in the surface- and groundwater dissolved load of the Dommel river (Meuse basin) : Constraints by boron and strontium isotopes and gadolinium anomaly. *Journal of Hydrology*, 369(3-4) :336–349.
- [Peyret and Taylor, 2012] Peyret, R. and Taylor, T. D. (2012). *Computational methods for fluid flow*. Springer.
- [Pohlmeier et al., 2009] Pohlmeier, A., van Dusschoten, D., Weihermüller, L., Schurr, U., and Vereecken, H. (2009). Imaging water fluxes in porous media by magnetic resonance imaging using D2O as a tracer. *Magnetic resonance imaging*, 27(2) :285–92.
- [Qian et al., 1992] Qian, Y. H., D’Humières, D., and Lallemand, P. (1992). Lattice BGK Models for Navier-Stokes Equation. *EPL (Europhysics Letters)*, 17 :479–484.
- [Richards, 1931] Richards, L. a. (1931). Capillary conduction of liquids through porous mediums. *Journal of Applied Physics*, 1(5) :318–333.
- [Roth et al., 1991] Roth, K., Jury, W. a., Flühler, H., and Attinger, W. (1991). Transport of Chloride Through an Unsaturated Field Soil. *Water Resources Research*, 27(10) :2533–2541.
- [Salles et al., 1993] Salles, J., Thovert, J.-F., Delannay, R., Prevors, L., Auriault, J.-L., and Adler, P. M. (1993). Taylor dispersion in porous media. Determination of the dispersion tensor. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics*, 5(10) :2348–2376.
- [Sander and Gerke, 2009] Sander, T. and Gerke, H. H. (2009). Modelling field-data of preferential flow in paddy soil induced by earthworm burrows. *Journal of Contaminant Hydrology*, 104(1-4) :126–136.
- [Sardin et al., 1991] Sardin, M., Schweich, D., Leu, F. J., and van Genuchten, M. T. (1991). Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media : A review. *Water resources research*, 27(9) :2287–2307.
- [Seyfried and Rao, 1987] Seyfried, M. S. and Rao, P. (1987). Solute Transport in Undisturbed Columns of an Aggregated Tropical Soil : Preferential Flow Effects. *Soil Science Society of America Journal*, 51 :1434–1444.
- [Simunek et al., 2008] Simunek, J., van Genuchten, M. T., and Sejna, M. (2008). Development and Applications of the HYDRUS and STANMOD Software Packages and Related Codes. *Vadose Zone Journal*, 7(2) :587–600.

- [Šimůnek, Jirka and van Genuchten, Martinus Th, ] Šimůnek, Jirka and van Genuchten, Martinus Th, journal=Vadose Zone Journal, v. n. p. y. p. Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS.
- [Simunek et al., 2005] Simunek, J., Van Genuchten, M. T., and Sejna, M. (2005). The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. *University of California-Riverside Research Reports*, 3 :1–240.
- [Small et al., 1975] Small, H., Stevens, T. S., and Bauman, W. C. (1975). Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection. *Analytical Chemistry*, 47(11) :1801–1809.
- [Succi, 2001] Succi, S. (2001). *The lattice Boltzmann equation : for fluid dynamics and beyond*. Oxford University Press.
- [Taylor, 1953] Taylor, G. (1953). Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 219(1137) :186–203.
- [Taylor, 1954] 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 A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 225(1163) :473–477.
- [Tsuboyama et al., 1994] Tsuboyama, Y., Sidle, R. C., Noguchi, S., and Hosoda, I. (1994). Flow and Solute Transport Through the Soil Matrix and Macropores of a Hillslope Segment. *Water Resources Research*, 30(4) :879–890.
- [van Genuchten, 1980] van Genuchten, M. T. (1980). A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil science society of America journal*, 44(5) :892–898.
- [van Genuchten and Wagenet, 1989] van Genuchten, M. T. and Wagenet, R. J. (1989). Two-Site/Two-Region Models for Pesticide Transport and Degradation : Theoretical Development and Analytical Solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 53(5) :1303–1310.
- [van Genuchten and Wierenga, 1976] van Genuchten, M. T. and Wierenga, P. (1976). Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil Science Society of America Journal*, 40(4) :473–480.
- [Vanderborght et al., 2000] Vanderborght, J., Timmerman, A., and Feyen, J. (2000). Solute Transport for Steady-State and Transient Flow in Soils with and without Macropores. *Soil Science Society of America Journal*, 64 :1305–1317.
- [Villiermaux, 1985] Villiermaux, J. (1985). *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*. Techniques & Documentation (Lavoisier).
- [Šimůnek et al., 2003] Šimůnek, J., Jarvis, N., van Genuchten, M. T., and Gärdenäs, A. (2003). Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology*, 272 :14–35.
- [Wan et al., 1996] Wan, J., Tokunaga, T. K., Tsang, C.-F., and Bodvarsson, G. S. (1996). Improved Glass Micromodel Methods for Studies of Flow and Transport in Fractured Porous Media. *Water Resources Research*, 32(7) :1955–1964.

- [Werth et al., 2010] Werth, C. J., Zhang, C., Brusseau, M. L., Oostrom, M., and Baumann, T. (2010). A review of non-invasive imaging methods and applications in contaminant hydrogeology research. *Journal of contaminant hydrology*, 113 :1–24.
- [Xu and Yu, 2008] Xu, P. and Yu, B. (2008). Developing a new form of permeability and Kozeny-Carman constant for homogeneous porous media by means of fractal geometry. *Advances in Water Resources*, 31(1) :74–81.
- [Yang et al., 2013] Yang, T., Wang, Q., Zhou, B., and Warrington, D. (2013). Preferential Solute Transport in a Loess Silt Loam Soil. *Soil Science*, 178(4) :157–164.
- [Zhang, 2012] Zhang, X. (2012). Single Component, Multiphase Fluids Flow Simulation in Porous Media with Lattice Boltzmann Method. *International Journal of Engineering and Manufacturing*, 2(2) :44–49.
- [Zhang et al., 2015] Zhang, Z. B., Peng, X., Zhou, H., Lin, H., and Sun, H. (2015). Characterizing preferential flow in cracked paddy soils using computed tomography and breakthrough curve. *Soil and Tillage Research*, 146(PA) :53–65.
- [Zou and He, 1997] Zou, Q. and He, X. (1997). On pressure and velocity boundary conditions for the lattice Boltzmann BGK model. *Phys. Fluids*, 9(6) :1591–1598.
- [Zurmühl and Durner, 1996] Zurmühl, T. and Durner, W. (1996). Modeling transient water and solute transport in a biporous soil. *Water Resources Research*, 32(4) :819–829.



# **Influence d'un macropore sur l'écoulement et le transport de solutés en milieu poreux : expérimentations sur sol modèle macroporé et simulations numériques**

## **Résumé**

La modélisation des écoulements et du transport dans les milieux poreux est un domaine actif pour, notamment, progresser dans la compréhension du transfert des polluants dans les sols. Les sols présentent fréquemment des hétérogénéités comme des macropores (provoqués par la faune, la flore ou des fissures) et un certain nombre de modèles numériques utilisent les concepts de double ou de multi-perméabilité pour tenir compte de tous les types d'écoulements susceptibles de coexister dans un tel système. Cependant, les modèles classiques semblent sous-estimer l'effet de la macroporosité sur l'écoulement et le transfert préférentiels et restreindre la zone d'écoulement préférentiel au seul volume occupé par la macroporosité. Diverses études expérimentales antérieures à cette thèse ont questionné cette hypothèse. Cette étude se propose de comprendre l'établissement de l'écoulement et du transport préférentiel et en particulier les mécanismes d'échange d'eau et de masse entre un macropore et une matrice poreuse environnante en condition saturée. Pour cela, des traçages de l'eau sont réalisés pour un milieu poreux modèle constitué de billes de verre traversé par un macropore synthétique et mis en place en colonnes de laboratoire. Elution et transfert dans les colonnes sont caractérisés par suivi de la concentration en sortie et par imagerie par résonance magnétique. Un modèle numérique développé sur la base de la méthode de Boltzmann sur réseau est utilisé pour simuler numériquement le système macroporé et identifier les mécanismes d'écoulements préférentiels à l'échelle du macropore. Les données expérimentales montrent que le transfert du traceur est fortement dépendant du débit d'injection ainsi que du coefficient de diffusion dans l'eau. À fort débit, le transfert semble s'effectuer exclusivement dans le macropore, avec très peu d'échange avec la matrice. Pour des débits plus faibles, la percée présente une inflexion suivie d'un pic. Les images IRM montrent alors un échange significatif de traceur entre le macropore et la matrice poreuse environnante. Cet échange est dominé par un transfert latéral diffusif. Les simulations numériques sont utilisées pour calculer le champ de vitesse de l'écoulement dans le système en fonction du débit. Les modélisations numériques montrent que l'écoulement préférentiel est étendu dans la matrice poreuse sur une zone de même dimension que le diamètre moyen des grains indépendamment de la taille du macropore et du débit, dans la gamme de débits simulés. Ces résultats expérimentaux et numériques montrent que l'influence du macropore sur les transferts doit être étendue dans la matrice poreuse sur une zone de la taille des grains pour l'écoulement et sur une zone dépendant du coefficient de diffusion du traceur ainsi que du temps de séjour moyen de celui-ci pour le transfert des solutés.

## **Influence of a macropore on flow and solute transport in porous media: experiments on macroporous model soil and numerical simulations**

### **Abstract**

Flow and transport modeling through porous media is of primary concern nowadays, especially in order to improve our understanding of pollutant transfer through soils. Soils present frequently heterogeneities such as macropores (caused by fauna, flora or cracks) and several numerical models use multi permeability concepts in order to take into account all flow types that may exist in such porous systems. Nevertheless, classical models seem to underestimate the effect of a macropore on preferential flow and transport by restricting the preferential flow zone only to the volume occupied by the macroporosity. Various experimental studies prior to this thesis have questioned this hypothesis. This study proposes to understand the establishment of preferential flow and transport and in particular the mechanisms of flow and solute exchanges between a synthetic macropore and a surrounding porous matrix in saturated condition. For this purpose, water tracing experiments are realized for a model porous media constituted by glass beads, crossed by a synthetic macropore and implemented in laboratory columns. Breakthrough and transport in columns are characterized by monitoring the concentration at the end of the column and by magnetic resonance imaging. A numerical model based on the lattice-Boltzmann method is used to simulate flow in a macroporous system and identify preferential flow mechanisms at pore scale. Experimental data show that tracer transport is strongly dependent on injection flow rate and the diffusion coefficient of the solute in water. At high flow rate, the transport seems to occur exclusively in the macropore, with very little mass exchange with the porous matrix. At lower flow rates, the breakthrough exhibits an inflexion followed by a peak. The MRI images show a significant mass exchange of tracer between the macropore and the surrounding porous matrix. This mass exchange is strongly dominated by lateral molecular diffusion. The numerical simulations are used to calculate the flow field in a porous system as a function of flow rate. They show that preferential flow is extended in the porous matrix into a zone having the same dimension than the mean diameter of beads, regardless of macropore size or injected flow rate, in the range of simulated flow rates. These experimental and numerical results show that macropore influence on transport should be extended through the surrounding porous matrix into a zone of the same size than the diameter of the beads for flow and into a zone depending on the diffusion coefficient and the mean residence time of the studied tracer for solute transport.