



HAL
open science

Imagerie par résonance magnétique du transport et de la rétention des colloïdes dans les sols

Alizée Lehoux

► **To cite this version:**

Alizée Lehoux. Imagerie par résonance magnétique du transport et de la rétention des colloïdes dans les sols. Géophysique [physics.geo-ph]. Université Paris-Est, 2016. Français. NNT : 2016PESC1131 . tel-01542079

HAL Id: tel-01542079

<https://pastel.hal.science/tel-01542079>

Submitted on 19 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 DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS-EST

École Doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement

Alizée LEHOUX

Imagerie par Résonance Magnétique du transport et de la rétention des colloïdes dans les sols

Soutenance prévue le 21 novembre 2016 devant le jury composé de :

M.	Jérôme LABILLE	Rapporteur
M.	Laurent LASSABATERE	Rapporteur
M.	Jean-Pierre HULIN	Examineur
M.	Michel QUINTARD	Examineur
M.	Henri BERTIN	Examineur
M.	Philippe COUSSOT	Directeur de thèse
M.	Eric MICHEL	Co-encadrant de thèse
Mme.	Paméla FAURE	Co-encadrante de thèse
M.	Stéphane RODTS	Invité

Remerciements

Je tiens à remercier sincèrement mon directeur de thèse, Philippe Coussot, qui depuis mon entretien d'embauche en avril 2013 m'a été d'un soutien exceptionnel dans mon travail. Toujours disponible pour m'aider, toujours souriant, ta rigueur scientifique et ton efficacité dans le travail seront toujours un exemple pour moi. J'ai beaucoup appris en travaillant avec toi, et je te remercie pour ton implication dans ma thèse, pourtant assez éloignée de tes thématiques de recherche actuelles.

Je souhaite remercier mes encadrants Paméla Faure et Eric Michel, qui ont eu l'idée originale de cette thèse. Merci Paméla pour m'avoir formée au monde de l'IRM, pour ton aide notamment pendant les manips IRM, pour ta patience pendant ces longues semaines bien remplies de manips, de gâteaux et de thés, mais aussi pour ta présence et ton soutien dans ma thèse et sur le plan personnel. Merci Eric pour nos nombreuses discussions scientifiques et pour ta rigueur.

Je remercie les membres du jury Laurent Lassabatere et Jérôme Labille, qui ont accepté de lire et d'évaluer ma thèse, et Jean-Pierre Hulin, Michel Quintard, et Henri Bertin pour leurs remarques lors de ma soutenance. Je les remercie pour les discussions scientifiques passionnantes que nous avons eues ce jour-là.

Je souhaite aussi remercier les membres "extérieurs" de mon comité de pilotage, Laurent Lassabatere, Pierre-Emmanuel Peyneau et Valérie Pot pour leurs conseils et leur aide au bon cheminement de ma thèse. Je les remercie particulièrement pour avoir accepté de faire les déplacements à Lyon et à Paris.

Je me dois de remercier l'Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) ainsi que l'Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux (IFSTTAR) pour avoir cofinancé ce projet. Plus précisément, je remercie les responsables des laboratoires EMMAH Sol (Environnement Méditerranéen et Modélisation des Agro-Hydrosystèmes) à Avignon et Navier à Champs-sur-Marne pour m'avoir ouvert leur portes ; respectivement Liliana Di Pietro et François Chevoir. L'association de ces deux laboratoires aux thématiques de recherche extrêmement différentes a fait la force de ma thèse, de par leur complémentarité. Elle engendre aussi la collaboration nécessaire d'un grand nombre de personnes qui m'ont apporté une aide précieuse. Toutes ont eu un impact sur mon travail,

toutes m'ont aidée à leur façon, m'ont apporté de nouveaux points de vue, des pistes de réflexion, ou un soutien moral. C'est pourquoi je pense sincèrement pouvoir écrire une thèse entière de remerciements si je me laissais aller. Il faudra donc que je restreigne à quelques mots, et en espérant n'oublier personne, sachez que je suis très reconnaissante envers vous tous.

Un grand merci à mes deux encadrants "non-officiels" (du côté Navier) Denis Courtier-Murias et Stéphane Rodts, dont la présence a éclairé des parties différentes de ma thèse. Denis, merci pour ton aide pendant ces fameuses semaines IRM, et pour les longs post-traitements et interprétations. Nous n'avons jamais compris si tu étais officiellement encadrant de ma thèse ou non mais il est certain que ton implication, même par mail lorsque j'étais en Avignon, a fortement enrichi mon travail. Stéphane, ton aide a apporté beaucoup d'équations à ma thèse, et de brillantes réflexions ; je ne peux que t'en remercier ! Merci aussi pour ta précision scientifique remarquable, et pour tes qualités humaines.

Du côté EMMAH, je tiens à remercier François Lafolie pour nos échanges sur les résultats de mes manips, pour son expertise pointue des colloïdes qu'il a accepté de partager avec moi, et son aide avec la plate-forme Sol Virtuel. J'en profite pour remercier l'équipe Sol Virtuel, Nicolas et Nathalie Moitrier, Nicolas Beudez et Cédric Nouguier. L'utilisation de la plate-forme a été une expérience fortement enrichissante bien que les résultats n'aient malheureusement pas été inclus dans ma thèse. Je voudrais aussi remercier Stéphane Sammartino pour ce qu'il m'a appris sur la tomographie, et pour notre courte collaboration, ainsi qu'avec Anne-Sophie, qui j'espère se prolongera.

Je souhaite aussi remercier Marion Vielpeau, stagiaire pendant 3 mois à EMMAH, qui m'a apporté son aide d'un point de vue expérimental, pour la préparation d'une grande campagne IRM. Je te remercie pour ta gentillesse, ton efficacité et ta motivation qui ont fait de toi une équipière hors pair.

Un remerciement particulier à Régis pour son aide continue malgré mes nombreux problèmes informatiques, et cela avec le sourire ! Merci à Ghislain pour son relais informatique, mais aussi et surtout pour son aide avec la chimie analytique. Merci pour ta patience ! Merci aussi à Line pour son aide au laboratoire, pour nos fous rires et pour ton accent exceptionnel. Merci à Bruno pour la construction des colonnes ou bien de morceaux de colonnes ou encore de ces fameux joints, malgré l'urgence dans laquelle nous étions souvent plongés. Merci pour ton soutien moral et ta disponibilité.

Je souhaite aussi remercier l'équipe administrative, Carine Baudet, Chantal Gars, Christine Boute et Elodie Canchon pour leur aide en particulier pour l'organisation de mes nombreuses missions entre Avignon et Paris, et les envois de grosses malles remplies de matériel.

J'ai passé de très bon moments à EMMAH grâce aux pauses au soleil avec toute l'équipe, et les discussions scientifiques (ou non) ont contribué à la réussite de ce travail. Merci donc à tout le personnel permanent pour ces échanges, en particulier l'équipe de la cantine : Bernadette, Frank, Claude, Dominique.

Dans l'équipe des doctorants d'EMMAH, je tiens à remercier avant tout Romain et Mohammed pour avoir été de super partenaires de bureau. Sauf oublier Mounia pour sa douceur et sa joie de vivre contagieuse. Merci à Guillaume, José, Vincent, Lucie pour les pauses café et les soirées "au bar" qu'on a longtemps cru être le seul bar d'Avignon. Merci aussi à Nicolas (tu comptes presque comme un doctorant vu les horaires que tu faisais) pour les soirées karaoké. Enfin, je te remercie François pour tout ce que tu m'as apporté, et pour ton sourire.

Du côté Navier, je tiens à remercier l'équipe technique en particulier pour la construction du simulateur de pluie : Pascal Moucheron et Cédric Mézière. Merci Pascal pour tout ce temps passé à imaginer ce système, à le créer avec Cédric, à l'étalonner avec moi, et à le réparer... Merci aussi à Eric Dias pour son aide à tous moments, pour les aller-retours à l'IRM ou pour réparer ma voiture !

J'ai eu la chance de bénéficier du micro-tomographe de l'IFSTTAR avec l'aide de Patrick Aïmedieu, que je souhaite remercier.

Merci à Nathalie Cherer, Sandrine Coqueret, Delhia Adeline, Carmen Sanchez, Cécile Blanchemanche et Marie-Françoise Kaspi pour leur aide administrative notamment pendant l'organisation de ma soutenance. Merci aussi à Florence Rouyer sans qui ma soutenance aurait pu avoir lieu dehors !

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel permanent de Képler pour cette ambiance de travail très chaleureuse. Un remerciement tout particulier à l'équipe "piscine" qui s'est élargi au fil des mois, et qui m'a apporté une énergie et une motivation incroyables : Yacine, David, Blandine, Xiao. Merci pour votre dynamisme et pour les fous rires dans la voiture !

Merci à tous les doctorants, tellement nombreux à Képler, pour leur amitié et tous les moments mémorables passés en leur compagnie ! Merci à Marine et Manu de m'avoir introduite à Képler, merci à Mamadou de m'avoir fait découvrir un peu de rap pendant que l'on partageait le même bureau, et puis à Mathilde, Benjamin, Claire, Guillaume et Benoit. Merci aux filles de ma "génération", Ilham, Jennifer et Yousra pour ces magnifiques pauses thé, pour les petits restos improvisés du soir, et pour tant d'autres choses. Sans oublier les garçons ; Jules merci de m'avoir trouvé l'appartement le plus dingue de Paris, et d'avoir été présent lors de ma soutenance malgré... oh, on ne reviendra pas là-dessus ! Simon merci pour ta quiétude exemplaire et apaisante, et Remy pour cette fameuse course en plein Paris. Merci

aussi aux "nouveaux", à Blandine pour m'avoir accompagnée au semi-Marathon de Marseille et pour nos soirées diner ou loisirs créatifs, à Marie, Gaétan et Francesco, le trio de choc pour des soirées de folie, à Xiao, François, Michel, Meng, Asmaa, et Oumar. Merci à Imane, stagiaire au laboratoire, pour sa douceur et son sourire lorsque nous partagions le même bureau.

Merci à Annette Hofmann, mon encadrante de stage de Master, d'avoir fait le déplacement pour assister à ma soutenance. Merci aussi à mes amies Morgane, Aurélie, Mathilde, Karen, Margaux, Micha, Marie pour leur présence et leur accompagnement depuis de nombreuses années.

Pour finir, je tiens à remercier du fond de mon coeur mes parents, mon frère, ma soeur, Pauline et mes grands parents pour leur soutien pendant mes études, mes voyages, et jusqu'à ma soutenance pour certains. Une pensée toute particulière à ma nièce Maëlle dont l'arrivée récente dans ma famille me remplit de joie.

Table des matières

Introduction	9
1 Etat de l'art	13
1.1 Le transport de colloïdes dans les sols	14
1.2 Caractéristiques du sol et des colloïdes	15
1.3 Mécanismes de transport et de rétention	20
1.4 Synthèse et objectifs de la thèse	29
2 Matériaux, instrumentation et méthodes	33
2.1 Matériaux étudiés et particules	35
2.2 Protocoles de préparation des colonnes	40
2.3 Techniques de mesure utilisées	45
2.4 Expériences de transport	61
3 Etude de la dispersion de colloïdes en milieux poreux modèles	65
3.1 Description des expériences	66
3.2 Courbes de percée	66
3.3 Images IRM pendant le transport	68
3.4 Profils de distribution des particules	71
3.5 Estimation de la dispersion	74
3.6 Conclusion	81
4 Etude de l'adsorption de colloïdes en milieux poreux modèles	83
4.1 Description des expériences	84
4.2 Résultats de l'analyse des effluents	84
4.3 Distribution des particules en fin d'expérience	85
4.4 Profils pendant le transport et l'adsorption	92
4.5 Analyse des dynamiques de transport et d'adsorption	98
4.6 Conclusion	100

5	Transport et adsorption des colloïdes dans les sols modèles	101
5.1	Description des expériences	103
5.2	Etat initial	104
5.3	Résultats pendant le transport et l'adsorption	109
5.4	Interprétation des dynamiques	116
5.5	Conclusion	123
6	Transport et adsorption des colloïdes dans les sols intacts	125
6.1	Description des expériences	127
6.2	Résultats du transport de l'eau dans la colonne 1	128
6.3	Résultats du transport des particules dans la colonne 1	137
6.4	Résultats du transport de l'eau dans la colonne 2	142
6.5	Résultat du transport des particules dans la colonne 2	146
6.6	Conclusion	147
	Conclusion générale et perspectives	149
	Bibliographie	153
	Annexe A : Paramètres et résultats des expériences du chapitre 3	163
	Annexe B : Images d'injection	165

Introduction

De nos jours, les nanoparticules artificielles sont utilisées pour la fabrication de nombreux produits. Les rejets dans l'environnement peuvent engendrer de graves conséquences sur les sols et l'eau souterraine. Une fois les sources de pollution identifiées, le dimensionnement des mesures de remédiation repose sur la prédiction du transport des nanoparticules. Elle se fait à partir de modèles basés sur la compréhension des mécanismes de transport et de rétention des nanoparticules dans les sols.

Les mêmes modèles sont utilisés pour prédire le transport de toutes les particules dont la taille est comprise entre environ 10 nm et 1 μm ; ces particules sont appelées "colloïdes". Elles peuvent être des polluants (pesticides, bactéries, virus, etc.) ou des particules provenant des éléments organiques et minéraux du sol. Ces dernières peuvent entraîner des polluants qui ne seraient autrement pas mobiles, sur de longues distances. Le transport des colloïdes est spécifique car ces particules sont sensibles à l'agitation thermique des molécules, résultant en un mouvement aléatoire appelé "mouvement brownien".

De nombreuses études s'appliquent à comprendre les mécanismes de transport et de rétention des colloïdes dans les sols. Les expériences traditionnelles de transport se font par l'injection d'un pulse de solution bien caractérisée dans un milieu poreux (lui aussi bien caractérisé) en conditions saturées ou bien sous une simulation de pluie. Les effluents sont échantillonnés à une période régulière et analysés. L'évolution des variables d'intérêt (concentration en particules, en ions, pH, etc.) en fonction du temps ou du volume élué sont représentées par les "courbes de percée". Celles-ci sont utilisées pour comprendre les mécanismes ayant lieu à l'intérieur du milieu poreux. Cette approche n'offre pas un accès direct aux mécanismes car elle se fait par déduction ; le sol est une boîte noire. L'ouverture de cette dernière peut se faire par des méthodes destructrices, c'est-à-dire l'extraction du matériau poreux en fin d'expérience afin de déterminer les concentrations en colloïdes dans chaque tranche d'échantillon.

Des techniques de visualisation peuvent être utilisées pour réaliser cette ouverture sans détruire l'échantillon. Certaines permettent de déterminer la répartition finale des particules, et d'autres de mesurer les évolutions de concentration en fonction du temps et de l'espace. En particulier, l'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) offre un suivi dynamique 1D

et/ou 2D de la répartition de l'eau dans des échantillons pouvant atteindre jusqu'à 20 centimètres de hauteur. Cet outil étant adapté au suivi de particules dans les milieux poreux, nous l'avons utilisé et associé aux mesures traditionnelles de courbes de percée dans le but d'améliorer la compréhension des mécanismes de transport et de rétention des colloïdes dans les sols.

Le transport et la rétention des colloïdes dans les sols dépend de multiples facteurs et les mécanismes sont divers. Compte tenu de cette diversité et de la complexité des sols, notre approche va consister à explorer, essentiellement par IRM, différents effets avec différents types de matériaux, des plus modèles jusqu'aux plus proches de la réalité.

Nous allons donc commencer notre étude par la caractérisation du transport et de l'adsorption de nanoparticules dans des milieux poreux homogènes saturés. Puis, nous reproduirons le même type d'expériences de transport dans un empilement saturé d'agrégats de sol. Enfin, des pluies seront simulées et suivies par IRM, sans et avec particules. La complexité des mécanismes ainsi que les difficultés techniques d'interprétation du signal IRM sont croissantes au fil des chapitres présentés.

Ce manuscrit est composé de six chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons les spécificités du sol, milieu poreux complexe et pilier de la biosphère. Nous nous intéresserons aux divers colloïdes pouvant être transportés dans les sols. Nous ferons une synthèse de l'état des connaissances sur les mécanismes de transport et d'adsorption des particules colloïdales dans les milieux poreux modèles et dans les sols.

Le chapitre 2 concerne les aspects techniques ; nous détaillerons les protocoles utilisés pour l'ensemble de l'étude, ainsi que les différents matériaux et instruments.

Ensuite, nous présenterons dans le chapitre 3 des expériences sous IRM permettant d'observer le transport de colloïdes dans des milieux poreux modèles. Grâce à la mesure d'images et de profils IRM couplée aux courbes de percée, nous mènerons une étude complète du transport en milieux poreux modèles saturés.

Dans le quatrième chapitre nous étudierons l'adsorption des particules dans une matrice poreuse modèle saturée. L'IRM permet de visualiser le transport et l'adsorption des particules, ce qui offre une vision quantitative et dynamique des mécanismes.

Dans le chapitre 5, les expériences de transport sont reproduites dans des colonnes d'agrégats de sol saturés. L'écoulement de l'eau est plus complexe que dans les milieux poreux modèles car il existe des écoulements préférentiels entre les macropores. De plus, les charges

des surfaces sont variées donc l'adsorption des particules sera possible. Nous verrons qu'elle suit une dynamique particulière.

Finalement, le chapitre 6 sera consacré à la simulation de pluies sur des échantillons de sol dans l'IRM. L'interprétation du signal IRM sera très complexe mais nous essayerons de comprendre le transport de l'eau et des particules.

Chapitre 1

Etat de l'art

Sommaire

1.1	Le transport de colloïdes dans les sols	14
1.2	Caractéristiques du sol et des colloïdes	15
1.2.1	Composition et caractéristiques du sol	16
1.2.2	Origines et caractéristiques des colloïdes	18
1.3	Mécanismes de transport et de rétention	20
1.3.1	Écoulement de l'eau	20
1.3.2	Transport des colloïdes	23
1.3.3	La mesure de la dispersion	25
1.3.4	Mécanismes de rétention des colloïdes	27
1.4	Synthèse et objectifs de la thèse	29

1.1 Le transport de colloïdes dans les sols

Le sol est l'interface entre l'atmosphère, la biosphère, la lithosphère et l'hydrosphère. C'est une interface importante puisqu'elle permet le développement de l'agriculture, elle est le lieu de vie de nombreux organismes, et elle a aussi un rôle de filtre protecteur des nappes phréatiques. Plus précisément, le sol est la couche solide qui résulte de l'altération et la fracturation d'une roche (appelée roche mère) sous l'influence du climat, de la végétation, de la topographie, et du temps. Ce processus de formation est très lent ; en moyenne, un centimètre de sol se forme en 1000 ans. Or, il suffit d'une tempête sur un terrain pentu mal protégé pour détruire une dizaine de centimètres en quelques minutes, et d'un rejet chimique mal contrôlé pour polluer toute une épaisseur de sol. Les pratiques agricoles peuvent aussi affecter le sol de façon irréversible, modifiant sa géochimie et sa structure [60, 24, 23].

Il est donc important de protéger cette ressource fragile. Comme le disait Franklin D. ROOSEVELT dans sa "Letter to all State Governors on a Uniform Soil Conservation Law" en 1937, « *a Nation that destroys its soils destroys itself* » [103]. Cette thèse s'applique à améliorer la description des mécanismes de transport et de rétention des colloïdes dans les sols, importants acteurs de la formation des sols mais aussi de leur pollution, dans le but de mieux prévoir l'évolution des sols, leur possible contamination, ainsi que celle des nappes d'eau souterraines.

La formation des sols, appelée pédogenèse, se déroule en trois étapes fondamentales : l'incorporation de la matière organique, le lessivage des roches et le remaniement de matériaux dans le sol [35]. Ces étapes comprennent le transport vertical et la rétention des colloïdes autochtones du sol, de natures variées (matière organique particulière, éléments minéraux ou organo-minéraux, virus, bactéries), dans la zone non saturée appelée "vadose". Le lessivage, c'est-à-dire la translocation de particules fines d'un horizon à l'autre, est reconnu comme étant le processus majeur ou secondaire de la pédogenèse, sous de nombreux climats et pour de nombreux types de sols [85, 99]. Le lessivage est aussi un acteur de la modification de structure des sols, pouvant entraîner un changement de leur perméabilité. Ce processus est complexe et n'a été étudié de façon quantitative que très récemment [120]. Les flux de lessivage sont très peu modélisés [41]. La plupart des modèles de formation des sols utilisent des modules de mobilisation et de rétention des colloïdes qui ne proposent pas de représentations mécanistes des processus. Ces représentations font appel à des paramètres qui doivent être calibrés, et n'ont parfois pas de signification physique. Par exemple, les deux paramètres les plus sensibles de l'ensemble du modèle de pédogenèse SoilGen2 entrent dans la représentation de la rétention des colloïdes et doivent être calibrés [40].

Il existe aussi des particules artificielles de tailles nanométriques appelées "nanoparticules" qui font partie de la classe des colloïdes. D'un côté, elles sont considérées comme des

nouveaux polluants car elles sont de plus en plus utilisées dans la fabrication de nombreux produits (alimentaires, santé, cosmétiques, peintures, matériaux de construction, produits phytosanitaires [63] etc.) pour les propriétés physiques que leur petite taille apporte (principalement en termes de texture). Leur présence croissante dans l'environnement est donc attendue. Elles peuvent atteindre les sols si l'eau d'irrigation est polluée, si les traitements des stations d'épuration ne sont pas adéquats, ou encore à la suite de rejets industriels ou ménagers, et de l'application directe de produits chimiques. L'épandage des boues de station d'épuration pour la réutilisation des nutriments (et la baisse d'utilisation des engrais) en agriculture peut aussi engendrer un relargage de nanoparticules. Il arrive également que des accidents industriels entraînent un rejet important. Les pollutions entraînées suite à ces rejets sur les sols peuvent se répandre aux nappes phréatiques et entraîner la pollution de l'eau. Ces pollutions des sols et de l'eau sont encore mal décrites car les nanoparticules sont difficilement détectables.

D'un autre côté, les nanoparticules sont aussi utilisées pour la décontamination de sites pollués. Les plus utilisées sont les nanoparticules de fer zéro-valent (notées nZVI, aussi appelées fer élémentaire). Elles sont injectées directement dans les aquifères pollués et réagissent avec l'oxygène dissout pour créer des conditions capables d'immobiliser les métaux, déchloriner les solvants organiques, transformer les fertilisants, détoxifier les pesticides [128, 81, 66, 37]. L'optimisation de ces techniques de remédiation nécessite l'utilisation de modèles de prédiction du transport des nanoparticules, en particulier pour éviter la surestimation de la concentration en nanoparticules à injecter.

De nombreuses études montrent que certains polluants transportés sous forme dissoute ayant une grande affinité pour les constituants du sol peuvent être mobilisés adsorbés sur des colloïdes du sol, et ainsi parcourir de plus grandes distances, plus rapidement, et constituer une menace pour les ressources d'eau souterraines [87, 42, 46]. Or, ces derniers sont présents en grandes quantités dans les sols, sous formes organiques et inorganiques : carbone organique dissout (par exemple sous forme d'humus), microorganismes, fragments de roches et de minéraux, sous-produits du lessivage, argiles, etc. La sous-estimation de ce mode de transport peut entraîner de graves conséquences quant à la prédiction des pollutions et donc la prise en charge associée [72, 92, 98, 116]. Pour cette raison, les modèles de transport des polluants dissouts doivent contenir un module de transport par le biais des colloïdes.

1.2 Caractéristiques du sol et des colloïdes

Le sol est composé d'éléments liquides (eau, solutés, gaz dissous), solides (particules organiques et minérales) et de gaz (vapeur d'eau, dioxygène, dioxyde de carbone, etc.) en proportions variables.

L'équilibre entre les trois phases constitue un réseau de pores complexe relié à un ensemble d'agrégats élémentaires, qui définissent la structure du sol. Les pores inter-agrégats sont appelés macropores et forment la macro-structure du sol, et les pores intra-agrégats sont considérés comme étant une part de la matrice fine du sol, et constituant la micro-porosité.

De nombreuses compositions de sol sont possibles, en fonction de la taille et la forme des éléments, et de la teneur en macropores et en matière organique. Tous ces facteurs influencent fortement le transport de l'eau. Nous allons les présenter dans cette partie tels qu'ils sont connus. La complexité des sols est telle que nous évoquerons uniquement ici les grands principes pédologiques pouvant être utiles à notre étude.

Nous recenserons aussi les différents types de collo ides pouvant être transportés dans les sols, ainsi que les interactions pouvant intervenir entre les surfaces du sol et les collo ides et éventuellement mener à leur adsorption.

1.2.1 Composition et caractéristiques du sol

Les particules élémentaires constituant les agrégats sont répartis en plusieurs classes de taille dont les définitions varient selon les différents systèmes nationaux. D'après le système français, on appelle argiles les particules de taille inférieure à 2 μm , les limons entre 50 et 2 μm , les sables entre 50 μm et 2 mm, et les cailloux et graviers sont les éléments de taille supérieure à 2 mm. La teneur relative en chacun de ces éléments définit la texture d'un sol ; les triangles texturaux permettent de différencier les classes : par exemple celui présenté figure 1.1 est un triangle français, et il en existe différents selon les normes du pays ou de l'organisation.

Plus le sol contient de sables, plus il sera aéré, mais sa capacité à retenir l'eau sera faible. Au contraire, un sol avec une forte teneur en argiles sera imperm eable, mal aéré. La texture d'un sol peut se définir de façon approximative au toucher, et plus précisément par sa courbe de granulométrie. Les cailloux et graviers sont exclus de ces représentations mais leur estimation est importante pour comprendre la dynamique hydrique d'un sol, en particulier sa capacité de rétention de l'eau.

L'arrangement de ces particules élémentaires constitue la porosité texturale d'un sol. Les particules les plus grossières (sables et limons grossiers) constituent le squelette du sol, et les particules plus fines (limons fins et argiles) vont former des ponts autour du squelette. La stabilité des agrégats sera donc fortement améliorée par la présence d'éléments fins. La matière organique permet aussi de renforcer les liens, de façon plus ou moins efficace selon son degré d'humification. La texture d'un sol caractérise sa capacité de rétention de l'eau. Elle influence aussi le transport de l'eau, selon l'agencement des éléments, leur forme et leurs interactions. Cependant c'est la structure du sol d'un pont de vue macroscopique qui va jouer le rôle majeur dans le transport de l'eau.

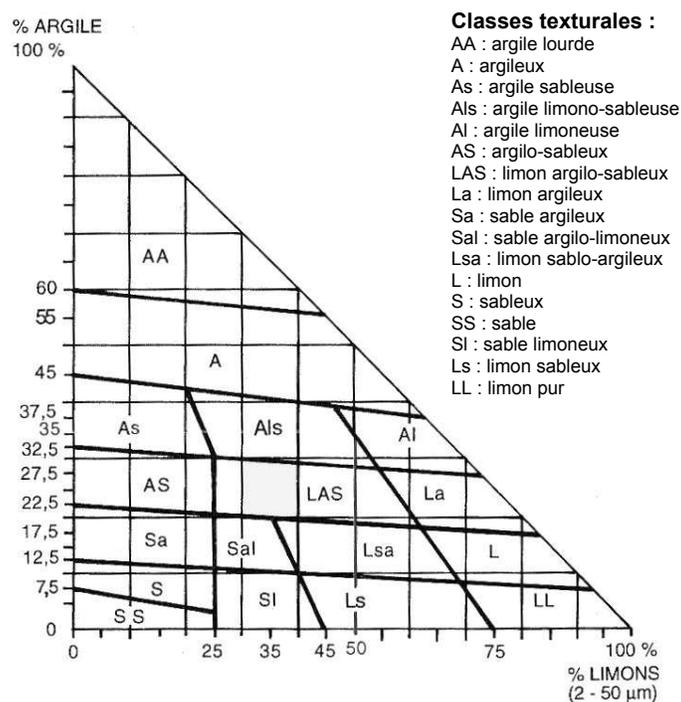


FIGURE 1.1: Triangle textural français des sols du Groupe d'Etude pour les Problèmes de Pédologie Appliquée GEPPA (1963) [6]

La structure est définie par l'assemblage d'agrégats, pouvant former des mottes plus grossières séparés par des macropores. On définit les macropores comme des trous de plusieurs centimètres de long et plus de $75 \mu\text{m}$ de diamètre [15] formés par les racines (laissés vides lorsqu'elles meurent), les microorganismes, les vers de terre et autres animaux, au sein desquels la capillarité est faible. On peut aussi appeler macropores les trous d'origine structurels entre les agrégats et les fissures (dont la taille est suffisamment importante). D'une façon générale, leur nombre diminue avec la profondeur du sol, du fait du tassement et de l'origine biologique de certains macropores. Ils sont remplis d'air et parfois d'eau. Lors d'épisodes pluvieux, le transport de l'eau sera fortement impacté par leur présence, et par conséquent le transport des particules aussi. Si les vides sont interconnectés, l'écoulement préférentiel par le biais des macropores sera le processus dominant, vis-à-vis d'un écoulement lent dans la matrice [59]. Des méthodes en laboratoire et sur le terrain à l'aide de traceurs et d'études de courbes de percée ont longtemps été les seuls moyens pour les quantifier [3]. Depuis les années 1990, les méthodes de visualisation 3D ont considérablement amélioré la caractérisation de la structure interne des sols : la tomographie à rayons X [90, 122, 84, 108, 107] (voir figure 1.2), l'IRM [115, 122], l'émission de photons [95], et l'imagerie neutrons à petite échelle et couplée avec la tomographie à rayons X [62]. Toutes ces techniques ont permis de mettre en évidence le grand nombre de macropores présents dans un échantillon de sol.

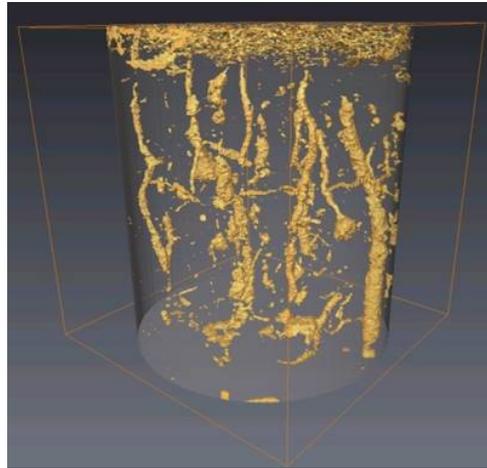


FIGURE 1.2: Image de la structure interne d'une colonne de sol par scanner médical à rayons X. Les vides sont présentés en orange (résolution $370 \mu\text{m}$, mesuré par Stéphane Sammartino, chercheur à l'Université d'Avignon).

La structure poreuse des sols est décrite principalement par sa teneur en macropores, mais aussi par la teneur, la taille et la forme des agrégats. Cela définit la structure d'un sol au sens pédologique (massive, particulaire, grumeleuse, fibreuse, etc.) selon laquelle le sol sera plus ou moins fertile, humide, asphyxiant, etc. Les actions anthropiques (tassement par le passage d'engins agricoles, fragmentation par le travail du sol, etc.), biologiques (organismes vivants du sol, développement racinaire), et climatiques (dessiccation, cycles de gel/dégel, impact des gouttes de pluie) peuvent entraîner une variation de ces structures au cours du temps. La porosité structurale joue un rôle majeur dans le transport des fluides dans les sols.

1.2.2 Origines et caractéristiques des colloïdes

Les colloïdes sont des particules qui, de par leur petite taille, sont sensibles à l'agitation thermique. Leurs déplacements dans un liquide sont soumis à un mouvement erratique dû à cette sensibilité, appelé mouvement brownien ; les effets de la gravité sur les colloïdes sont négligeables. Les tailles des colloïdes sont comprises entre environ 10 nm et $1 \mu\text{m}$ [25]. La limite inférieure de cette gamme correspond à la taille selon laquelle les particules ne sont plus considérées comme dissoutes. La limite supérieure n'est pas nette et elle varie selon les auteurs (jusqu'à $10 \mu\text{m}$ pour certains auteurs [87]) car les effets colloïdaux peuvent s'étendre pour les particules plus grosses, selon la densité de la particule par exemple.

La qualité de colloïde ne dépend pas de la composition d'une particule mais uniquement de son mouvement brownien (lié à sa taille). Par conséquent, les colloïdes peuvent être de

différentes natures. Au sein du sol, on trouve de nombreuses fines particules de nature minérale, organique, et microorganique, pouvant facilement être détachés du sol pendant le transport de l'eau. La plupart des virus, bactéries et algues ont aussi une taille colloïdale, ils sont appelés "bio-colloïdes". Certains pesticides rentrent aussi dans cette catégorie. Dans le domaine industriel, des nanoparticules de dioxyde de titane, dioxyde de silicium, et oxyde de zinc sont utilisées dans la fabrication de la plupart des crèmes solaires, de nombreux produits alimentaires, les pneus, les peintures, etc. Les impacts de l'utilisation de ces produits sur la santé de l'homme sont encore mal connus; Hoet et al. 2004 présentent une synthèse des évaluations des risques pour la santé [53], dont la conclusion met en avant la potentielle pénétration des particules dans le corps humain via les poumons et les intestins, une pénétration via la peau étant moins probable. De nombreux facteurs entrent dans les chances de pénétration et les risques de danger, rendant ces études extrêmement complexes et toujours incertaines. Par ailleurs, les risques de ces éléments pour l'environnement sont encore moins connus.

Le fonctionnement des interactions entre les colloïdes et les surfaces du milieu a été décrit par la théorie DLVO, développée par Derjaguin et Landau en 1941 [33] et Verwey et Overbeek en 1948 [121]. Cette théorie fait le bilan entre les deux principaux types de forces qui existent entre deux surfaces :

- les forces électrostatiques : essentiellement répulsives, elles sont liées à la concentration ionique dans l'espace séparant deux surfaces, et à la charge de ces ions.
- les forces de Van Der Waals : lorsque deux surfaces sont suffisamment proches, les évolutions des polarisations électrique et magnétique spontanées des molécules génèrent un champ électromagnétique dans les corps et l'espace les séparant, induisant une force attractive.

La somme de ces forces donne un potentiel d'interaction (énergie potentielle) qui décrit soit l'adsorption irréversible dans le minimum primaire, soit l'adsorption faible dans un éventuel minimum secondaire, ou la répulsion. La profondeur du minimum secondaire dépend de la charge des surfaces. Pour désorber les particules il faut dépasser la barrière de potentiel, par exemple en l'abaissant en changeant les propriétés du milieu [51, 105, 47]. Dans l'environnement naturel, les deux types d'adsorption ont lieu. Les hypothèses de la théorie DLVO ont été testées dans de nombreuses études basées sur des mesures de courbes de percée. La plupart trouvent des résultats en accord avec la théorie [22, 82].

Lorsque deux surfaces s'approchent de quelques nanomètres, les prédictions de la théorie DLVO peuvent être fausses. Pour cette raison, une extension a été proposée (alors appelée XDLVO) avec la prise en compte des forces d'hydratation. En effet, des groupes d'ions localisés aux surfaces peuvent adsorber des molécules d'eau. Alors, si deux surfaces hydratées s'approchent, les molécules d'eau vont s'orienter, s'opposer au contact, et une répulsion sera

généralisée. Ces forces sont encore mal comprises.

Un aspect très discuté de l'adsorption est le phénomène de blocage. En effet, une fois que des particules sont adsorbées autour des grains, soit les nouvelles particules entrant peuvent s'adsorber au-dessus des particules déjà adsorbées - alors on a une couverture « multi-couches » - soit les charges de surface empêchent les nouvelles particules de s'adsorber - alors on dit que les particules se déposent en « mono-couche ».

Pour modéliser la dynamique du blocage des sites d'adsorption dans le cas d'une couverture mono-couche et irréversible, deux grandes fonctions de blocage ont été développées, puis améliorées par de nombreux auteurs : il s'agit des fonctions de Langmuir et de la fonction RSA (Random Sequential Adsorption, [126]). Chacune de ces fonctions sont utilisées dans de nombreuses études [75, 109, 61, 110, 2]. Il semble que la fonction RSA soit plus ajustable aux données, de par son grand nombre de paramètres. La fonction de Langmuir offre un résultat moins fidèle aux données mais avec l'utilisation de moins de paramètres. Par conséquent il semble que la compréhension du mécanisme d'adsorption ne soit pas encore complète.

En conclusion, il existe une grande variété de textures et de structures de sols, du fait de l'existence de divers tailles d'éléments minéralogiques, de leur agencement, de l'action des organismes vivants et de l'Homme, et du climat. Le transport de l'eau dans les sols est donc complexe. Par ailleurs, il existe aussi une large diversité de colloïdes pouvant être transportés dans les sols. Nous pouvons donc en conclure que les situations de transport des colloïdes dans les sols sont multiples.

1.3 Mécanismes de transport et de rétention

Dans cette situation complexe de transport de colloïdes dans les sols, nous allons présenter dans un premier temps la description dans la littérature du transport de l'eau dans les milieux poreux homogènes, puis dans le sol. Ensuite, nous étudierons la même situation avec l'ajout de particules colloïdales. Nous verrons plus précisément la théorie de la dispersion mécanique et les questionnements qui l'entourent. Enfin, nous nous intéresserons au cas où les particules sont retenues dans les sols, et plus particulièrement à l'adsorption.

1.3.1 Écoulement de l'eau

Les équations de Navier-Stokes associées aux conditions aux limites et conditions initiales décrivent la dynamique de l'écoulement d'un fluide à l'échelle locale. Lorsque les conditions aux limites, et donc notamment la forme des interfaces solide-liquide, sont trop complexes il n'est plus possible de résoudre ces équations. C'est le cas de l'écoulement dans un sol dont la structure poreuse très complexe peut difficilement être représentée. Des lois phénoménologiques ont malgré tout pu être proposées pour décrire ce genre d'écoulement.

Le transport de l'eau dans les milieux poreux modèles saturés a été décrit pour la première fois par Darcy en 1856 [32]. Il établit la relation entre la vitesse de l'eau dans le milieu q , le débit Q , pour une différence de hauteur d'eau ΔH , au sein d'un massif de section A et d'épaisseur L , par le biais du facteur K , la conductivité hydraulique à saturation, aussi appelée perméabilité :

$$q = \frac{Q}{A} = K \frac{\Delta H}{L} \quad (1.1)$$

Cette loi est valable lorsque le milieu est isotrope, que l'écoulement est uniforme, et en conditions saturées. Le facteur de conductivité hydraulique représente les forces de dissipation entre le liquide et les éléments solides du milieu. Il dépend donc des propriétés du fluide qui s'écoule et du milieu poreux. Cette expression est valable dans le cas d'un écoulement sous l'action de la gravité (correspondant à un gradient de pression ρg avec ρ la densité de l'eau et g l'accélération due à la gravité), elle se généralise au cas d'un écoulement sous l'action d'un gradient de pression (∇p) d'origine quelconque, sous la forme :

$$\nabla p = \frac{\eta}{k} V \quad (1.2)$$

Où η est la viscosité dynamique du fluide, et k la perméabilité intrinsèque. On peut alors relier la conductivité hydraulique et k par la relation :

$$K = \frac{\rho g k}{\eta} \quad (1.3)$$

Avec ρ la densité de l'eau, et g l'accélération due à la gravité.

Dans le cas des écoulements à faible nombre de Reynolds ($Re \ll 1$), l'équation de Stokes, plus générale que la loi de Darcy, est utilisée pour décrire le transport de l'eau à l'échelle du pore (ou Navier-Stokes s'il s'agit d'un fluide newtonien compressible) ; c'est une équation linéaire pouvant être résolue par différentes méthodes, mais n'étant pas applicable à l'échelle globale d'un aquifère.

La loi de Darcy peut être étendue aux milieux poreux non saturés par l'expression de la variation de conductivité hydraulique en fonction de la saturation. Diverses expressions ont été proposées dans ce cadre, pour des milieux poreux homogènes.

La situation est plus compliquée dans le cas d'un milieu poreux hétérogène. L'écoulement en milieu insaturé a été exploré dans des milieux poreux homogènes et hétérogènes, en laboratoire et sur le terrain, par l'étude des courbes de percée, par des techniques de traçages colorimétriques [21], et par des techniques de visualisation. Les mesures par synchrotron offrent la meilleure résolution spatiale et temporelle, mais elle est limitée à des échantillons

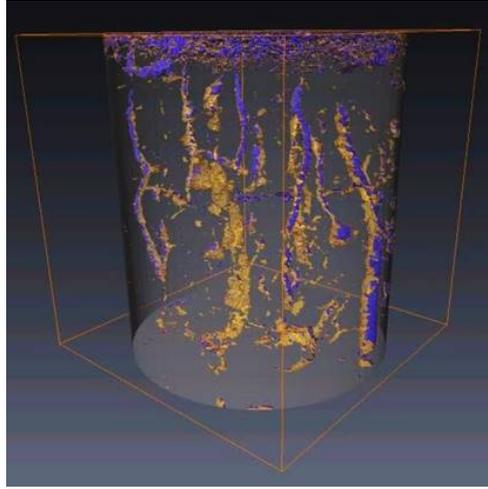


FIGURE 1.3: Image de la structure interne d'une colonne de sol par scanner médical à rayons X, pendant un écoulement. Les vides sont présentés en orange et l'image de l'eau en bleu (résolution $370 \mu\text{m}$, mesuré par Romain Van Den Bogaert et Stéphane Sammartino [120]). Certains pores sont vides tandis que d'autres sont remplis d'eau ("actifs").

de taille millimétrique ; elle n'est donc pas applicable aux sols, en particulier à cause de la présence de macropores qui complique fortement la distribution du flux. L'observation de l'écoulement en dynamique par tomographie a permis d'établir une définition de "macropore actif" [107, 120] afin de différencier les éléments participant à l'écoulement, en fonction de leur connectivité (voir figure 1.3). La tortuosité de ces structures aura aussi un impact sur l'écoulement.

De nombreux modèles dits "à double porosité" et/ou "double perméabilité" [58, 44, 104] séparent donc les deux entités (notamment les modèles HYDRUS [77], MACRO [57], et KDW - Richards [34, 86]) ; le transport dans la matrice est décrit par l'équation de Richards, et l'écoulement dans les macropores est généralement décrit par une équation d'onde cinématique (sauf pour le modèle HYDRUS, où l'écoulement est décrit par une équation de Richards avec des paramètres différents de ceux de la matrice) :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + c \frac{\partial u}{\partial z} = d \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \quad (1.4)$$

Avec u le flux de fluide, c la célérité, et d la dispersivité de l'eau.

Les deux entités sont considérées comme des compartiments distincts, avec un transfert de matière entre eux, qui pourra être matérialisé par un terme source et/ou puits ajouté à l'équation 1.4.

1.3.2 Transport des colloïdes

Le transport des colloïdes dans les sols est associé au transport de l'eau. Ils ne peuvent donc visiter que les endroits visités par l'eau, dans une dynamique similaire, associée à leur coefficient de dispersion D . L'évolution de leur concentration C pendant le transport est donc modélisée par l'équation de convection dispersion :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1.5)$$

Le nombre de Peclet Pe permet de définir l'importance relative de la convection et de la diffusion. Il est défini d'après :

$$Pe = \frac{vd}{D_m} \quad (1.6)$$

Avec v la vitesse moyenne dans les pores, d le diamètre moyen des grains, et D_m le coefficient de diffusion des particules qui s'exprime par :

$$D_m = \frac{k_B T}{k \mu r} \quad (1.7)$$

Avec k_B la constante de Boltzmann, T la température (K), k un facteur de forme défini par les équations du mouvement comme étant égal à 6π pour une sphère se déplaçant dans un fluide newtonien, μ la viscosité dynamique du fluide et r le rayon des particules.

Lorsqu'on injecte des particules colloïdales dans un milieu poreux, en absence d'écoulement elles vont s'éloigner lentement par diffusion. Au sein d'un écoulement laminaire, l'éloignement est plus prononcé ; il résulte de la structure complexe du milieu, des effets de variation de vitesse entre les pores, et des gradients de vitesse au sein des canaux. Cet éloignement est appelé dispersion hydrodynamique et selon le régime (c'est-à-dire selon le nombre de Peclet), différents mécanismes ont lieu :

- la diffusion a toujours lieu mais son effet est dominant uniquement aux très faibles vitesses d'écoulement ;
- la dispersion mécanique, aussi appelée dispersion géométrique, est due à la bifurcation des lignes de courant dans les différents "canaux" du milieu, entraînant des variations de vitesse locale. Elle a lieu aux grandes vitesses, lorsque l'écoulement est en majorité gouverné par la convection ;
- la dispersion de Taylor est la conséquence des gradients de vitesse à l'intérieur des pores, associé au mouvement brownien.

La dispersion prend donc en compte tout l'étalement des particules (ou autre traceur) sur l'ensemble du milieu poreux considéré. Le coefficient de dispersion D a été mesuré à de nombreuses reprises dans la littérature, et la courbe récapitulative définie par Pfannkuch en

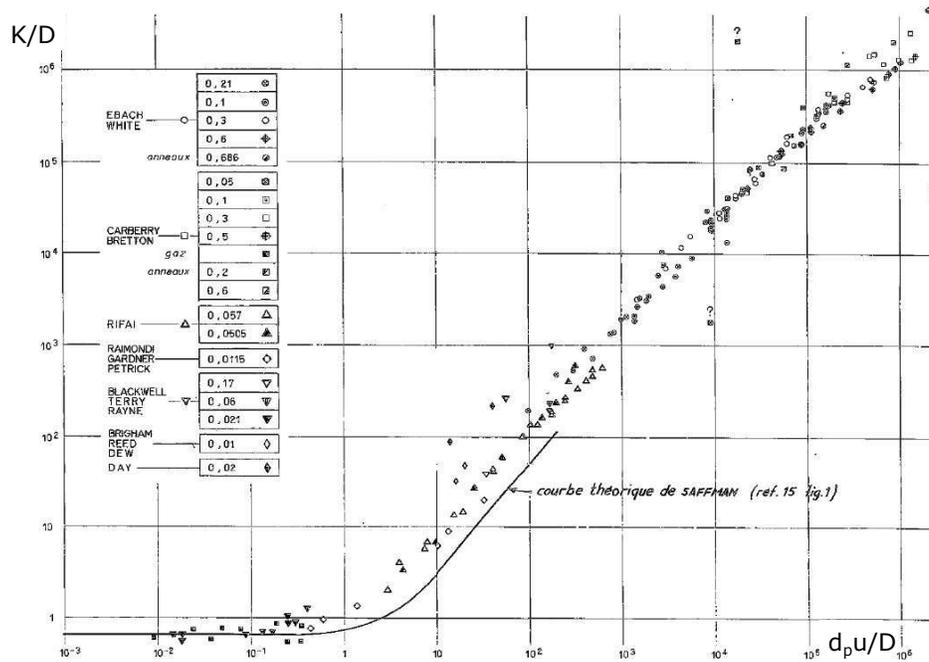


FIGURE 1.4: Synthèse bibliographique de Pfannkuch [96] des mesures de dispersion dans les milieux poreux.

1963 [96] est souvent utilisée comme référence (figure 1.4). Elle représente le rapport entre D/D_m et Pe . La pente de la courbe est appelé la dispersivité, et elle est connue comme étant équivalente à la taille d'un élément du milieu poreux.

Cette étude s'intéresse aux grands nombres de Peclet, lorsque la convection est dominante et que la dispersion est principalement d'origine mécanique.

La dispersion mécanique consiste en un étalement de particules ou de solutés en suspension pendant un écoulement laminaire dans un milieu poreux. De nombreuses études théoriques ont été menées pour expliquer les processus mécaniques en jeu [29, 106, 78, 9, 36, 55, 111]. La plupart évoque un déplacement de chaque élément de fluide semblable à une marche au hasard due à la structure désordonnée du milieu poreux, autour d'une vitesse moyenne. Chaque particule prendra une trajectoire différente selon sa position initiale. La résultante de cet effet est une distribution Gaussienne. La taille et la forme des éléments, leur état consolidé ou non, ont une conséquence sur le parcours des éléments du liquide et donc sur la dispersion mécanique globale. De plus, dans tout milieu poreux aux éléments de formes irrégulières, des zones mortes appelées aussi "cul-de-sac" sont présentes et entraînent un retard de l'écoulement.

1.3.3 La mesure de la dispersion

Certains aspects théoriques sont remis en question dans la littérature. En particulier, une variation des mesures de coefficient de dispersion a été constatée dans des conditions expérimentales identiques. Celles-ci peuvent varier typiquement d'un facteur cinq, jusqu'à une dizaine [96]. Ces variations sont attribuées au changement d'ordre et de porosité d'un milieu poreux à l'autre, influençant plus ou moins chaque échantillon [113]. Lowe et Frenkel [83] questionnent l'existence même d'un tel coefficient. De nombreuses études révèlent aussi la présence de dispersion anormale, non-Fickienne, et superdiffusion [9, 36, 76, 45, 64] pour des valeurs de Peclet extrêmes ou bien à cause de l'hétérogénéité des milieux poreux. Cushman et O'Malley ont récemment fait l'hypothèse que la dispersion Fickienne devait, au contraire, être considérée comme anormale car elle est plus rarement observée que la dispersion non-Fickienne [28]. Moroni et al. [91] constatent que la dispersion anormale est la règle plutôt que l'exception dans les formations géologiques naturelles. En effet, les hypothèses de base de la loi de Fick (homogénéité de la vitesse d'écoulement, existence d'un volume élémentaire représentatif au dessus duquel les propriétés du milieu étudié sont supposées homogènes) ne peuvent être vérifiées dans la réalité et cela entraîne des écarts importants, à plus forte raison dans des milieux poreux complexes.

Les études expérimentales standard permettant de déterminer la valeur du coefficient de dispersion se basent sur l'injection d'un traceur dans une colonne de milieu poreux et l'étude de la courbe de percée en sortie de colonne [96]. Ces mesures offrent une vision extérieure au milieu poreux, globale, ne donnant aucune information sur la distribution spatiale du traceur pendant l'écoulement. Des méthodes ingénieuses et diverses ont été appliquées à l'observation de la dispersion dans les milieux poreux modèles telles que des techniques optiques [31], l'insertion de sondes dans le milieu poreux [52], l'imagerie [50], le suivi 2D et 3D de particules [91]. Ces études ont confirmé les observations faites à partir des courbes de percée.

Stejskal et Tanner [117] ont pour la première fois en 1965 développé une technique de mesure à partir de la RMN du proton et l'utilisation de gradient de champ pulsé (Pulse Field Gradient, PFG). Cette technique permet de mesurer précisément et directement la probabilité de déplacement des molécules d'eau dans un échantillon, dans un champ magnétique pendant un intervalle de temps correspondant au temps de mesure [80, 43, 19]. Ces mesures montrent qu'après un déplacement d'environ 10 à 20 fois la taille des éléments du milieu poreux, le déplacement statistique du flux se répartit sous forme de Gaussienne [5, 74, 80, 114, 49]. Les coefficients de dispersion mesurés à partir de cette technique sont inférieurs à ceux déterminés par les méthodes classiques d'un facteur 2-3 [80, 73], 4-5 [114], et 5-10 [49] (voir figure 1.5). Ces écarts peuvent s'expliquer par la différence d'échelle entre

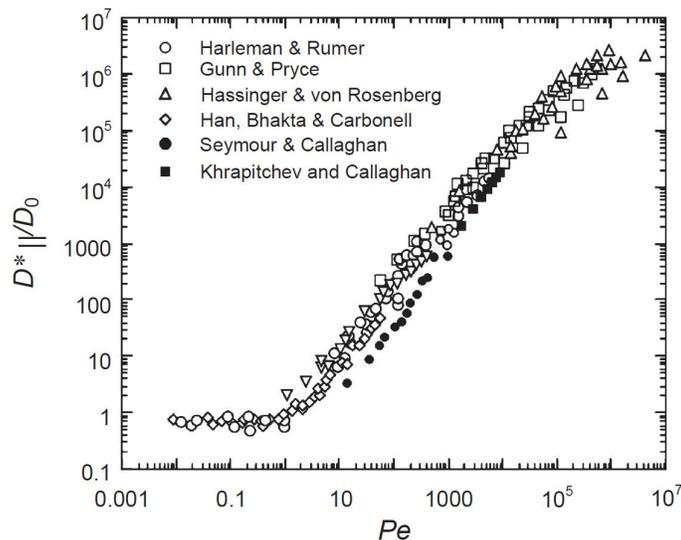


FIGURE 1.5: Coefficients de dispersion longitudinale en fonction du nombre de Peclet mesurés par différents auteurs (figure extraite de Callaghan 2005 [19]). Les symboles pleins représentent les données obtenues par gradient de champ pulsé.

les expériences en colonne et celles-ci, étant limitées à plusieurs tailles de grain, et pouvant donc limiter les effets macroscopiques susceptibles d'augmenter la dispersion effective. Scheven et al. 2007 [113] présentent une analyse de données PFG permettant de différencier la dispersivité intrinsèque des effets macroscopiques et des imperfections d'entrée du traceur dans le milieu, et le coefficient de dispersion résultant est environ trois fois plus bas que les mesures classiques.

Afin d'améliorer la compréhension des processus physiques en jeu, quelques études s'appliquent à déterminer le caractère réversible de la dispersion [54, 10, 102, 101]. Pour cela, une expérience typique de transport d'un traceur est effectuée, mais le flux est inversé avant que le traceur ne sorte de la colonne. Alors, le traceur descend et est analysé en sortie. Ces expériences sont appelées "en écho". La comparaison de ces expériences avec les expériences classiques montre soit que la dispersion est irréversible si la Gaussienne mesurée en sortie est plus étalée, soit qu'elle est réversible. Hulin et al. [54] et Rigord et al. [102, 101] ont montré que la dispersion est irréversible dans les milieux poreux homogènes, après avoir traversé quelques pores (et cette irréversibilité ne dépend pas du Peclet, voir figure 1.6). A très petites distances dans les milieux poreux homogènes, elle est réversible. Enfin, dans les milieux hétérogènes, elle est partiellement réversible, en fonction du degré d'hétérogénéité (les canaux accentuent la réversibilité).

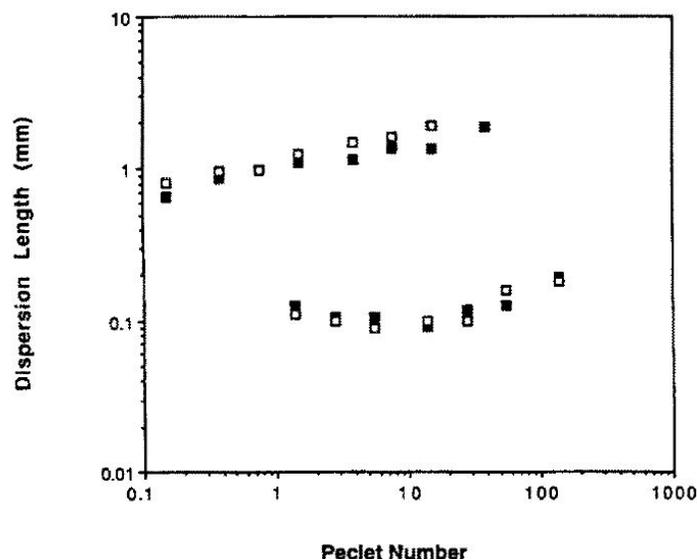


FIGURE 1.6: Variation des longueurs de dispersion en fonction du nombre de Peclet dans les expériences classiques (carrés vides) et en écho (carrés pleins) pour des échantillons de billes de verres (courbe du bas) et des grès de Berea (figure extraite de Hulin & Plona 1989 [54]).

1.3.4 Mécanismes de rétention des colloïdes

Dans les sols, les interactions entre l'eau, l'air et le milieu poreux entraînent une grande diversité de mécanismes d'adsorption.

A l'interface eau/air les particules peuvent être piégées (lors de cycles de séchage par exemple [71]) soit par transport des colloïdes vers l'interface soit par le déplacement de l'interface vers les colloïdes. Les colloïdes sont alors retenus à l'interface par capillarité ou par les forces électrostatiques. Leur piégeage dépend donc fortement des conditions du milieu (pH, force ionique) et des caractéristiques des particules (taille, charge de surface, hydrophobicité). Wan et Wilson [124] et Crist et al. [27] ont visualisé directement ces effets de piégeage par des méthodes de microscopie par fluorescence. Ces observations directes ont permis d'améliorer considérablement la compréhension de ce mécanisme. Pendant le séchage, les particules vont se rapprocher des surfaces du milieu poreux au fur et à mesure que la teneur en eau va diminuer, jusqu'à adsorption. Un mécanisme similaire consiste en l'attachement dans des films d'eau d'épaisseur égale ou plus petite que le diamètre du colloïde. Si l'épaisseur du film est supérieure au diamètre du colloïde, la tension de surface ne sera pas suffisamment forte pour retenir le colloïde contre la paroi de la matrice [123]. Ce mécanisme peut aussi entraîner l'adsorption à l'interface particule/surface.

En milieu saturé, la rétention de colloïdes peut se faire soit par adsorption entre la particule et la surface, soit par blocage physique de particules plus grosses que les pores [14, 13].

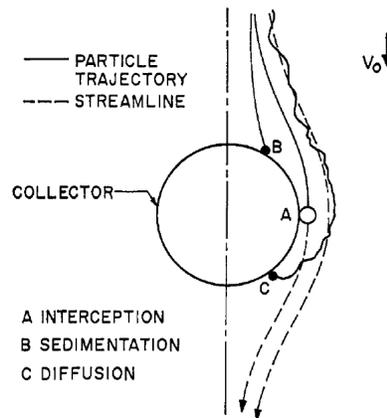


FIGURE 1.7: Définition des mécanismes de transport et d'interception d'après Yao et al. 19971 [127].

L'étude de l'adsorption aujourd'hui se base principalement sur la théorie de la Colloidal Filtration Theory (CFT) décrite par Yao et al. 1971 [127]. Cette théorie prédit qu'en l'absence de répulsion, une particule et un collecteur qui entrent en collision vont s'agréger ; les moteurs de la collision sont l'interception par les lignes de courant, la sédimentation et la diffusion. La probabilité de collision est décrite par le paramètre η , le « single-collector efficiency » qui de façon théorique représente le rapport entre le nombre de particules qui frappent le collecteur et le nombre de particules qui affluent dans sa direction. Concrètement, ce paramètre est ajusté sur les données et peut aussi être calculé indépendamment [118]. Il dépend des propriétés du milieu, du liquide et des particules (plus précisément leur taille et leur densité). Ce paramètre n'est pas influencé par la charge électrique. Yao et al. comparent les valeurs de η en fonction des tailles de particules (entre 90 nm et 25 μ m). Les valeurs déterminées expérimentalement et numériquement sont assez proches, et tendent vers 1 pour des petits diamètres. Un 2^e paramètre, le « collision efficiency » α , prend en compte les interactions électriques entre la particule et le collecteur, et est défini comme le ratio entre le nombre de contacts entraînant l'adhésion et le nombre total de collisions entre les particules et le milieu poreux. On considère α comme étant environ égal à 1 dans le cas d'interactions attractives, c'est-à-dire en cas de charges inverses entre les surfaces. Pour résumer, η permet de déterminer le nombre de contacts et μ donne l'efficacité des contacts. Ces paramètres sont liés par la formule :

$$\frac{dC}{dL} = -\frac{3(1-f)}{2d} \alpha \eta C \quad (1.8)$$

Avec L la longueur de milieu poreux, C la concentration locale de particules en suspension, d le diamètre des grains et f la porosité. Le paramètre d'efficacité de contact dépend donc des interactions électriques.

La théorie de la filtration colloïdale est généralement utilisée pour prédire la rétention des colloïdes dans les sols, par l'intermédiaire d'un terme puits dépendant de η et α . Il n'existe pas de modèle général permettant de décrire l'adhésion sur une surface solide. La plupart des modèles sont limités à des conditions expérimentales précises, en particulier des milieux poreux homogènes saturés.

1.4 Synthèse et objectifs de la thèse

Les études présentées dans cette partie montrent que le transport et la rétention des polluants sous forme de colloïdes est une problématique actuelle, en particulier depuis le développement des nano-technologies. Par ailleurs, les colloïdes du sol peuvent être transportés lors de cycles de pluie, et entraîner par adsorption des polluants qui étaient dissouts dans l'eau. Le transport des colloïdes du sol constitue aussi une étape importante de la pédogénèse. Finalement, chacune de ces situations a un impact environnemental important, et dépend des mêmes mécanismes. Pour prévoir les pollutions et la genèse des sols, il est nécessaire de les modéliser, et par conséquent de comprendre les mécanismes en jeu. La littérature montre que malgré un nombre important d'études, certains aspects sont encore mal compris. Cela vient du fait que les situations sont multiples : les types de colloïdes pouvant être transportés dans la nature sont variables, et la structure des sols, qui influence fortement le transport de l'eau, varie selon de nombreux facteurs (le type de sol, le climat, les actions biologiques et anthropiques).

Les colloïdes, animés par le mouvement brownien, vont se disperser au sein du fluide pendant leur transport selon les lois de la dispersion. Cependant ces lois sont contredites par de nombreuses études. Ils pourront aussi être retenus dans le sol, selon divers mécanismes résultant d'interactions entre l'air, l'eau, les surfaces du milieu et les colloïdes. L'adsorption entre une surface et une particule est décrite par la théorie de Yao (CFT [127]), mais peu d'études internes permettent de la valider.

D'une façon générale, les mécanismes de transport et de rétention décrits ici ont en majorité été observés par des méthodes indirectes, c'est-à-dire par l'étude des effluents et la comparaison de courbes de percée. L'observation directe des phénomènes est compliquée, en particulier dans un milieu poreux complexe tel que le sol. Tufenkji et al. [119] ont appliqué la "méthode de force brute" en ouvrant une colonne de billes de verre après adsorption de particules. La comparaison des données internes en fin d'expérience avec les données de la littérature montre une déviation de la théorie DLVO en présence de forces répulsives. L'utilisation de méthodes de visualisation est de plus en plus fréquente, mais peu d'entre elles permettent d'observer les dynamiques de transport sur des échantillons de taille macroscopique, tout en assurant une bonne quantification de la concentration en particules [125, 93]. L'IRM présente l'avantage principal d'offrir une vision directe de l'évolution 1D, 2D ou 3D

des échantillons de matériaux poreux, sur des échelles spatiales et temporelles ajustables. Baumann et Werth [8], Ramanan et al. [100] et Lakshmanan et al. [79] l'ont utilisé pour visualiser le transport de nanoparticules dans des milieux poreux modèles. Aucune conclusion quant aux mécanismes de transport et d'adsorption des nanoparticules n'a pu être tirée de ces études, en grande partie à cause de la faible résolution des mesures, et des lacunes techniques sur la quantification des nanoparticules dans les milieux poreux par IRM.

Le but de ma thèse est donc d'améliorer la maîtrise de la technique IRM dans ce domaine, afin d'apporter une contribution à la compréhension des mécanismes de transport et de rétention des colloïdes dans les sols par des observations internes dynamiques.

Devant la variété et la complexité des mécanismes ayant lieu dans les sols, des types de sols, et des types de particules, nous avons choisi de nous intéresser à diverses situations de transport qui permettront d'aborder des aspects précis de la problématique globale. Nous étudierons le transport dans des milieux poreux modèles sans adsorption (chapitre 1), et dans un milieu poreux modèle avec la possibilité d'adsorption (chapitre 2). Puis nous utiliserons un matériau plus complexe : un sol modèle constitué d'agrégats de sol, pour se rapprocher de la situation réelle de transport dans un sol (chapitre 3). Enfin, nous reproduirons des pluies sans, et avec particules sur une colonne de sol non remanié (chapitre 4).

Dans un premier temps, nous présenterons donc un panel d'expériences de transport des nanoparticules dans des sables et billes de verre saturés, dans lesquelles aucune rétention (adsorption ni blocage) n'est attendue. Les mécanismes de transport pourront alors être observés par des techniques traditionnelles via les courbes de percée, puis par l'enregistrement IRM de la distribution spatiale et temporelle des particules. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux valeurs des coefficients de dispersion.

Une fois le transport des particules bien caractérisé, des expériences d'adsorption seront étudiées dans les mêmes conditions (uniquement dans le sable), avec des nanoparticules dont la charge de surface est opposée à celle des surfaces du milieu. Les mécanismes de transport seront toujours présents, jusqu'à ce que les particules rencontrent une surface sur laquelle elle pourront s'adsorber. La dynamique simultanée du transport et de l'adsorption sera étudiée à différentes vitesses d'injection. L'étude des courbes de percée permettra d'avancer les hypothèses de base, et les suivis IRM permettront d'observer la distribution à tout instant des particules et de comprendre les dynamiques. Le signal IRM des particules adsorbées étant différent du signal des particules en suspension, la distinction de l'origine des deux types de signaux ne sera pas directe. Nous utiliserons notre compréhension du système pour établir une méthode permettant la différenciation et permettre la quantification de chaque type de particule à chaque instant.

Le même type d'expérience sera reproduit sur des colonnes d'agrégats de sol car ils présentent de nombreuses caractéristiques semblables à celles d'un "vrai" sol, mais leur étude se fait en conditions saturées. Dans ces systèmes, l'eau occupe tous les pores mais l'écoulement est plus rapide dans les gros pores (entre les agrégats) que dans les petits pores (dans les agrégats). Par conséquent, le transport des particules se fait principalement dans les gros pores. Cependant, la grande diversité de composantes du sol induit des sites de charge variés. Les particules pourront donc s'adsorber à l'extérieur et à l'intérieur des agrégats suivant une dynamique particulière, dont nous tenterons de comprendre le fonctionnement grâce aux mesures des effluents et à l'analyse des profils IRM. L'étude IRM se complexifie à cause de la porosité du matériau qui implique un signal multi-exponentiel de l'eau, et on peut aussi s'attendre à obtenir un effet des particules sur le signal différent dans ce système.

Enfin, l'étude de l'écoulement de l'eau et du transport des particules lors d'une pluie dans un sol non remanié sera réalisée sur deux échantillons de sol. L'analyse du transport de l'eau et son suivi par IRM formera le premier axe de cette étude, puis nous ajouterons des particules dans l'eau de pluie dans le but de suivre leur transport et adsorption dans ce milieu complexe. La compréhension des signaux IRM sera plus complexe que dans les étapes précédentes du fait de l'état insaturé du système. Pour pallier cela, nous injecterons les particules une fois que le régime permanent sera atteint dans le sol, afin d'attribuer les seules différences de signal à la présence de particules.

Chapitre 2

Matériaux, instrumentation et méthodes

Le but de la thèse étant d'étudier le transport et l'adsorption des colloïdes dans le sol, dans ce chapitre sont présentés les différents matériaux utilisés, de complexité croissante allant des matériaux modèles (billes de verre, sable, agrégats de sol) à la colonne de sol non remanié. Les particules colloïdales, les protocoles de préparation des échantillons en colonne et les techniques ayant permis cette étude (analyses chimiques et IRM) sont présentés ici.

Sommaire

2.1	Matériaux étudiés et particules	35
2.1.1	Le sable	35
2.1.2	Les billes de verre	35
2.1.3	Le sol	36
2.1.4	Les colloïdes transportés	38
2.2	Protocoles de préparation des colonnes	40
2.2.1	Fabrication et lavage	40
2.2.2	Colonnes de sable et billes de verre	41
2.2.3	Colonnes d'agrégats de sol	41
2.2.4	Traçages	44
2.3	Techniques de mesure utilisées	45
2.3.1	Chimie analytique	45
2.3.2	Résonance Magnétique Nucléaire	48
2.3.2.1	Relaxométrie	49
2.3.2.2	Relation entre T_1 , T_2 , et la taille des pores	51
2.3.2.3	Mesure de T_1 par Inversion-Récupération	52
2.3.2.4	Mesure de T_2	52
2.3.2.5	Imagerie par Résonance Magnétique	53
2.3.2.6	Effet des agents de contraste sur le signal	57
2.3.2.7	Appareils	60

2.4	Expériences de transport	61
2.4.0.1	Expériences de pluie	62

2.1 Matériaux étudiés et particules

2.1.1 Le sable

Le sable utilisé dans cette étude est un sable de Fontainebleau acheté chez VWR. Il a été tamisé sous agitation entre 200 et 250 μm . Le processus de lavage a consisté dans un premier temps en une mise en contact du sable avec de l'acide nitrique à 65 % dans un ballon chauffé pendant au moins 2h, avec un reflux d'air. Cette étape a pour but d'enlever toutes les impuretés magnétiques pouvant perturber la mesure tels que les oxydes et hydroxydes de fer, et pouvant aussi induire des hétérogénéités de charge dans le matériau. Suite au lavage à l'acide, un lavage à la soude à 0,1 mol/L permet de neutraliser les charges acides. Il est fait dans un bécher sous agitation manuelle, et répété deux fois de façon à permettre un bon échange entre les liquides. Le sable est ensuite rincé à l'eau distillée plusieurs fois de façon à éliminer les charges en suspension. La filtration sous pression dans un erlenmeyer est utilisée pour améliorer l'efficacité des lavages. La dernière étape consiste en un chauffage à 110°C. Dans ces conditions, le sable n'est plus qu'un ensemble de grains de silice et aura les mêmes propriétés physico-chimiques que la silice. Ainsi dans nos expériences, dans l'eau pure, il aura ses surfaces chargées négativement. Des photos de ce sable prises au Microscope Électronique à Balayage (MEB) sont présentées figure 2.1. Elles mettent en avant l'aspect irrégulier de la surface des grains et leurs formes irrégulières.

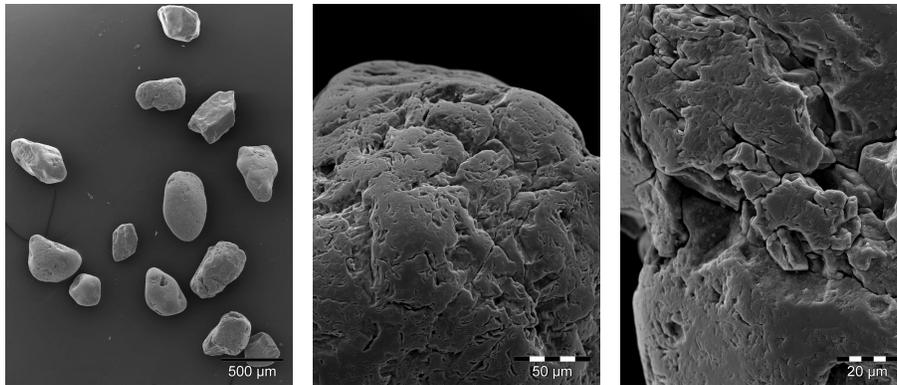


FIGURE 2.1: Photos du sable de Fontainebleau prises par Microscope Électronique à Balayage (prises par Albert Jacobs, et Isabelle Bornard).

2.1.2 Les billes de verre

Deux tailles des billes de verre ont été choisies de façon à étudier des matériaux à porosité 2 à 4 fois supérieure à celle du sable. Le but était de faire varier le temps caractéristique de diffusion des particules. Deux séries de billes de verre de chez Sigma Aldrich ont été utilisées,

une série de billes entre 425 et 710 μm (qui seront appelées "petites billes" dans la suite du manuscrit) et l'autre entre 710 et 1180 μm (qui seront appelées "grosses billes"). Toutes les billes ont été lavées deux fois avec de l'acide chlorhydrique à 5,8 mol/L pendant une nuit et rincées plusieurs fois à l'eau pure.

2.1.3 Le sol

Le sol utilisé dans cette étude (sous forme d'agrégats et de colonnes de sol intact) est issu d'un sol calcaire sableux argileux (Calcisol) provenant de la région de Collias (Gard) mais déposé depuis plus de quarante ans dans des cases lysimétriques sur le site de l'INRA d'Avignon. Les propriétés physiques et chimiques de ce sol sont présentées tableau 2.1.

Une analyse granulométrique a été effectuée par granulométrie laser par S. MAJDALANI [86]. Elle révèle que la taille des éléments est répartie entre 0,25 et 500 μm environ. Le diamètre médian dans la répartition des éléments en termes de volume est de 24,8 μm et il est de 0,46 μm en termes de nombre. La proportion d'éléments fins est donc importante.

K_s (m.s^{-1})	$1,8 \times 10^{-3}$
Organic C (g.kg^{-1})	3,69
pH	8,47
CaCO_3 (g.kg^{-1})	279
CEC (cmol.kg^{-1})	9
Ca échangeable (cmol/kg^{-1})	9,97
Mg échangeable (cmol/kg^{-1})	0,31
K échangeable (cmol/kg^{-1})	0,35
Na échangeable (cmol/kg^{-1})	0,036
Fe libre (%)	0,66

TABLEAU 2.1: Propriétés physiques et chimiques du sol 2 d'après Majdalani 2007 [86]

Les agrégats de sol

L'agrégat est un élément structurel du sol. Il est composé des divers éléments du sol : matière organique (humus, racine, champignons, etc.), particules minérales, et les vides (appelés micropores) qui sont remplis d'eau et/ou d'air. La forme des agrégats définit la structure du sol, et elle est susceptible d'évoluer au cours du temps en fonction de l'intensité des pluies, du travail du sol, du tassement lié aux animaux, etc.

Pour la préparation des agrégats, de gros morceaux de sol ont été prélevés en surface. Lors du prélèvement, on note l'importante présence de racines végétales ainsi que de vers



FIGURE 2.2: Photo des agrégats de sol de Collias utilisés.



FIGURE 2.3: Photos de la surface des colonnes de sol n°1 à gauche et n°2 à droite.

de terre de tailles moyennes. Les morceaux sont tamisés et broyés de manière à obtenir des agrégats d'un diamètre compris entre 2 et 3 mm (voir figure 2.2).

Les colonnes de sol intact

Deux échantillons de sol "non perturbé" ont été prélevés en février 2014 dans l'horizon de surface du sol de Collias décrit précédemment. Les colonnes PVC ont des dimensions de 15 cm de diamètre et 25 cm de hauteur, et le sol les remplit jusqu'à 14,3 et 13,7 cm respectivement pour les colonnes 1 et 2. Leur prélèvement s'est fait selon un protocole de carottage ; chaque colonne a tout d'abord été enfoncée verticalement, puis le sol autour de la colonne a été excavé, et enfin elle a pu être extraite par soulèvement. Le sol est soutenu à sa base par une grille PVC, et une embase permet de maintenir l'ensemble.

Les photos de la surface des colonnes sont présentées figure 2.3. La colonne de sol 1 pré-

sente une surface irrégulière avec quelques cailloux affleurant. La colonne de sol 2 montre une surface plane car elle a été arasée à la surface.

La présence de vers de terre et de racines, précisée au paragraphe précédent, implique la forte probabilité de présence de macropores dans nos échantillons. Après prélèvement, les vers contenus dans les colonnes ont été électrocutés.

Les colonnes ont été utilisées par plusieurs doctorants pour des études de pluie, permettant ainsi de limiter leur assèchement, et leur décollement des parois PVC. Cependant il faut noter que d'après l'âge avancé de ces colonnes, et aussi leur transport entre les laboratoires d'Avignon et de Marne-la-Vallée, un décollement est possible. Afin de les préserver entre les expériences, elles ont été maintenues couvertes et emballées dans deux sacs plastiques chacune, dans le placard fermé d'un laboratoire maintenu à 20°C. Les colonnes de sol 1 et 2 avaient subi respectivement 15 et 35 pluies depuis leur prélèvement et avant nos expériences.

La colonne 2 a été scannée par micro-tomographie à rayons X au laboratoire Navier par Patrick AIMEDIEU (Ingénieur) puis reconstruite avec le logiciel AVIZO par Anne-Sophie LISSY (doctorante à l'INRA). Les reconstructions sont présentées figures 2.4.

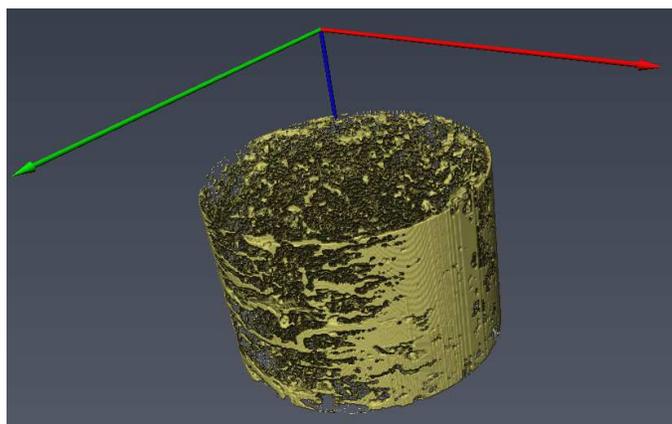
Nous pouvons remarquer sur la figure 2.4a d'importants vides entre la colonne PVC et le sol, qui risquent de favoriser les écoulements préférentiels lors des expériences de pluie. La figure 2.4b montre la fine porosité du sol, et l'absence de longs macropores.

2.1.4 Les colloïdes transportés

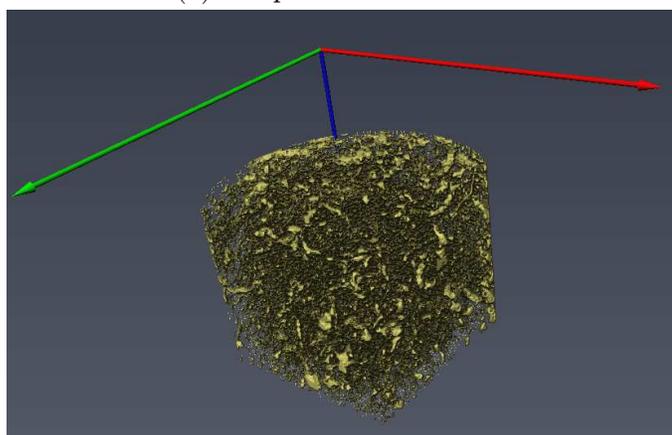
Les colloïdes utilisés dans toutes les expériences sont des nanoparticules super-paramagnétiques afin de pouvoir les visualiser par IRM. Nous les appellerons simplement par la suite "particules". Elles sont achetées auprès du fournisseur américain BioPAL. Nous avons choisi deux types de particules de charges différentes afin de tester les différents mécanismes d'un point de vue purement électrostatique : le transport sans adsorption, et le transport avec adsorption.

Les deux types de particules ont un cœur d'oxyde de fer d'environ 8 nm de diamètre fabriqué selon un protocole proche de celui établi par Molday & Mackenzie [89]. Leur concentration en fer sera utilisée pour les quantifier dans les effluents. D'après le fournisseur, on dénombre environ 9 000 atomes de fer par nanoparticule, soit $6,7 \times 10^{19}$ particules par mole de fer.

Les particules chargées positivement sont appelées Molday ION C6Amine par le fournisseur et seront appelées $np+$ dans ce manuscrit. Elles sont recouvertes de groupes de surface aminés, et ont un diamètre de 35 nm qui a été vérifié par *Diffusion Light Scattering* (DLS). La figure 2.5 montre l'évolution des tailles mesurées par laser pendant 30 à 35 minutes, à force ionique 0 et 0,3 M. Ce type de résultat permet de vérifier le diamètre des particules



(a) Coupe horizontale.



(b) Coupe verticale.

FIGURE 2.4: Reconstructions de la structure 3D de la colonne 2 vue par tomographie à rayons X à l'aide du logiciel AVIZO (résolution d'image : $50\mu\text{m}$). Les vides sont présentés en jaune.

mais aussi leur capacité d'agrégation (si les particules s'agrègent, le diamètre mesuré serait croissant pendant la mesure). Ici, le diamètre des particules est stable pendant 30 minutes minimum à différentes forces ioniques. Cette stabilité montre que les particules n'ont pas tendance à s'agréger. Leur potentiel zêta, d'après le fournisseur, est de +48 mV dans l'eau pure.

Les particules chargées négativement sont appelées Molday ION Carboxyl par le fournisseur et seront appelées par la suite $np-$. Leurs noyaux de fer sont recouverts de groupements carboxyles. Elles ont un diamètre de 20 nm d'après le fournisseur, mais nous avons mesuré par DLS (figure 2.5) un diamètre moyen de 30 nm aux mêmes concentrations que celles testées pour les $np+$ et pendant la même durée. Pour la suite, nous considérerons donc un diamètre de 30 nm. De la même façon que précédemment, il est important de noter que les

particules présentent une bonne stabilité d'après les mesures DLS, donc aucune agrégation n'est à prévoir. Le fournisseur indique un potentiel zêta de -20 mV.

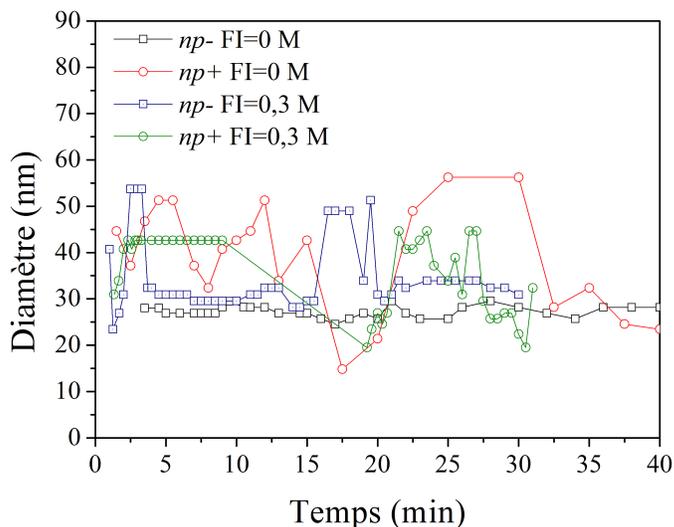


FIGURE 2.5: Mesures de l'évolution du diamètre des particules avec le temps par *Diffusion Light Scattering* (DLS) à différentes forces ioniques (FI).

Des particules plus grandes, de 1 et 3 μm ont aussi été achetées (chez *Bangs Laboratories, Inc.*) pour une étude de l'effet de la taille des particules sur le transport. Cependant, et malgré leur densité comparable aux particules Molday ION, elles sédimentaient dès 30 minutes de repos. Nous avons donc décidé de ne pas les utiliser.

2.2 Protocoles de préparation des colonnes

2.2.1 Fabrication et lavage

Les colonnes ont été fabriquées par l'équipe technique de l'INRA EMMAH en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Elles consistent en deux bouchons et un corps de colonne, assemblés par 6 vis de chaque côté et un joint assurant l'étanchéité. Deux tailles de corps de colonne ont été fabriquées, ils mesurent 15 et 21,5 cm de hauteur, et 5 cm de diamètre. Certains bouchons présentent un cône de 2 mm de hauteur pour permettre une arrivée plus répartie des particules dans la colonne, mais nous avons vu dans nos expériences que la présence ou l'absence de ce cône ne modifiait pas les mesures. Avant toute expérience, ces colonnes sont trempées (corps + bouchons + joints) dans une solution détergente puissante

(TDF4 dilué à 10%) pendant au moins 3h afin d'éliminer toute présence de particules provenant d'une expérience antérieure. Puis, les éléments de la colonne sont rincés à l'eau, brossés, et disposés à l'étuve à 55°C jusqu'à séchage complet. Ils sont ensuite remplis de sable, billes de verre ou agrégats de sol.

2.2.2 Colonnes de sable et billes de verre

Pour préparer les colonnes de sable et de billes de verre, un premier filtre en papier épais de 420 μm et de taille de pores 30 μm est découpé selon la taille de la colonne et placé entre le bouchon inférieur et le corps. Pour ces expériences nous utilisons de l'eau ultrapure (filtrée et déionisée par le système Milli-Q, résultant en une résistivité d'environ 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ à 25°C), que nous appellerons "eau pure" par la suite.

La colonne est lentement alimentée en eau pure par le bas, et simultanément du sable ou des billes de verre sont versées par le haut dans la colonne. Cette manipulation est interrompue de mélanges manuels avec une spatule et de petits coups à l'extérieur de la colonne pour éliminer les bulles d'air et homogénéiser l'échantillon. La colonne est ensuite fermée en pressant le sable, après avoir apposé un deuxième filtre, et de façon à éviter tout mouvement de grains pendant l'expérience. La porosité des colonnes est évaluée à partir des masses des différents éléments (grains, eau, colonne vide); elle est ainsi mesurée entre 0,38 et 0,4 selon les échantillons.

Les colonnes de 21,5 cm de haut sont utilisées pour les expériences présentées au chapitre 3, et les colonnes de 15 cm pour les expériences du chapitre 4.

2.2.3 Colonnes d'agrégats de sol

La préparation des colonnes d'agrégats de sol est plus complexe du fait de la fragilité des matériaux. En effet, la solution saturante doit avoir une force ionique suffisante pour maintenir une bonne cohésion des agrégats [11]. Le sel utilisé dans cette étude est le CaCl_2 car il est naturellement abondant dans ces sols. Cependant, la concentration en sels de la solution est limitée par un aspect technique; pour caractériser la porosité des colonnes, nous voulons effectuer un traçage au brome (voir paragraphe 2.2.4). Pour mesurer les concentrations en brome dans les effluents par chromatographie ionique (voir paragraphe 2.3.1), il faut que le pic de cet ion soit suffisamment éloigné des autres pics sur le chromatogramme, et en particulier l'ion chlorure a un temps de rétention proche de celui du brome. Or, plus la concentration en un ion est importante plus son pic d'élution sera étalé dans le temps. Alors, il est possible que les pics soient confondus et que la lecture des concentrations soit impossible. Il a donc fallu évaluer la force ionique de la solution d'injection nécessaire pour assurer la cohésion des agrégats tout en permettant la mesure de l'ion bromure par chromatographie ionique des effluents.

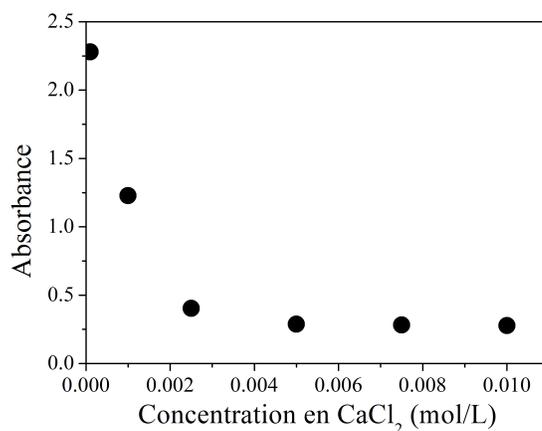


FIGURE 2.6: Test d'absorbance des effluents de colonnes d'agrégats en fonction de la concentration en CaCl_2 de la solution saturante (mesure à 500 nm).

Lors du stage de Marion VIELPEAU (école d'ingénieur 3^e année) que j'ai encadrée au cours de ma 2^e année de thèse, des expériences ont donc été menées pour permettre de déterminer cette concentration optimale, de façon empirique. La turbidité du surnageant d'échantillons comportant 10 g d'agrégats et 250 ml d'eau salée à différentes concentrations a été mesurée par spectrophotométrie UV-visible à 400 nm (la technique de mesure est décrite au paragraphe 2.3.1) après 1h d'agitation rotatoire et 1h de repos. Les mesures ont été effectuées pour 6 concentrations en CaCl_2 réparties entre 10^{-4} et 10^{-2} mol/L, et répliquées 3 fois. Les résultats, présentés figure 2.6, montrent une absorbance très haute pour les faibles concentrations en CaCl_2 (2,3 pour la plus faible concentration testée), puis l'absorbance baisse et tombe en dessous de 0,5 dès $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L. Nous avons donc choisi de travailler à une concentration en CaCl_2 de $3 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

Avant de préparer les colonnes d'agrégats, il faut aussi les humidifier. Si la préparation des colonnes se fait alors que les agrégats sont secs, ils vont de se fissurer plus facilement. L'humidification se fait en deux étapes : une première étape « douce » consiste en l'humidification sur les plaques à succion si le sol est très sec. Une seconde étape peut se faire par vaporisation d'eau salée sur les agrégats à l'aide d'un spray. La teneur en eau est mesurée sur un échantillon d'agrégats par chauffage à l'étuve à 105°C pendant 48 heures.

Les agrégats peuvent ensuite être insérés dans les colonnes de 15 cm. Le remplissage des colonnes ne se fait pas aussi simplement que pour les matériaux modèles car les agrégats sont fragiles ; nous ne voulons pas risquer de les abîmer mais souhaitons maîtriser la densité de l'empilement. Le remplissage se fait donc à sec (pour éviter la désagrégation). Le cône en bas de colonne est rempli de sable afin d'éviter tout dépôt de particules dans cette zone

(les particules injectées sont les $np-$), et de permettre la meilleure répartition possible de l'eau dans le milieu. Un filtre est donc apposé, puis le sable est introduit avec de l'eau et un autre filtre est superposé de façon à éviter le transfert du sable vers les agrégats. La hauteur de colonne est divisée au préalable en 10 segments égaux en marquant l'extérieur de la colonne. Chaque segment est rempli de la masse d'agrégats nécessaire à l'obtention d'une densité de 1,2, représentative de la densité moyenne d'un sol. Une pression est appliquée sur les agrégats avec un morceau de bois du même diamètre que l'intérieur de la colonne après chaque ajout afin de compresser les agrégats dans le segment défini. Une fois la colonne remplie, elle est refermée à l'aide du bouchon et des vis. La saturation de la colonne se fait ensuite par différence de niveau ; le bas de la colonne est relié à un flacon de solution saline par un tube, et le flacon est progressivement monté au même niveau que celui de la colonne afin de bien saturer les agrégats et d'éviter de dégrader la structure des agrégats (voir figure 2.7). Cependant, il faut noter que cette méthode entraîne la formation de petites bulles d'air. Après observation de plusieurs préparations de colonnes, il semble que la lenteur de la montée du flacon d'eau permette de limiter le nombre de bulles d'air. D'autres essais ont été développés en remplissant les colonnes en un seul coup après avoir appliqué préalablement une dépression dans la colonne. Cela améliore en effet la proportion de bulles d'air mais de nombreuses colonnes ont été tellement détériorées par ce remplissage brutal qu'elles n'étaient plus utilisables. Nous avons donc choisi d'utiliser le remplissage moins violent par gravité afin de préserver la porosité du milieu.

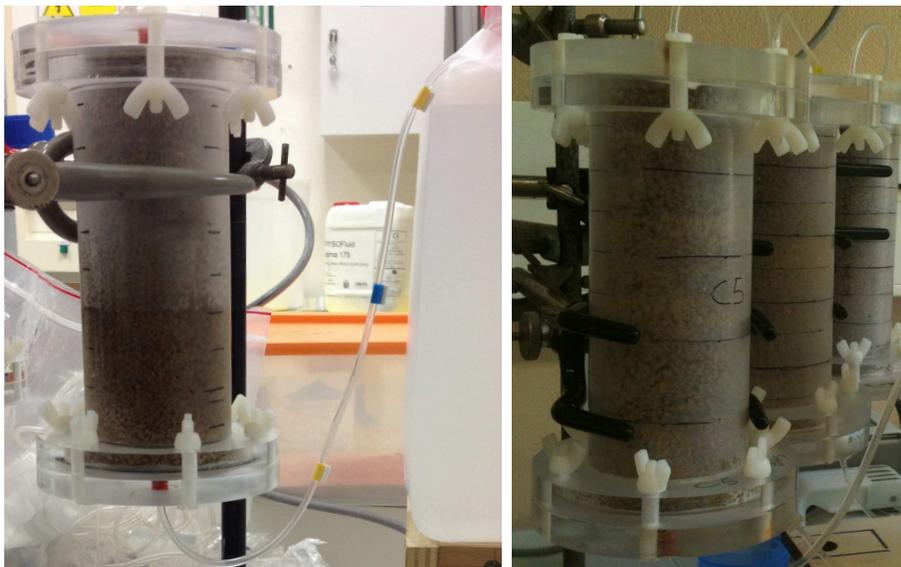


FIGURE 2.7: Colonnes d'agrégats : lors du remplissage par différence de niveau (à gauche) et une fois saturées (à droite).

2.2.4 Traçages

Des traçages ont été effectués sur la majorité des colonnes utilisées dans le but de comprendre leur comportement hydrique. Une partie des résultats n'a pas pu être analysée à cause d'un problème technique. Nous avons choisi d'utiliser le brome (sous forme de bromure de potassium KBr) parce que c'est un traceur conservatif, c'est-à-dire qu'il est inerte donc il ne sera pas adsorbé sur les agrégats [4, 18]. D'autre part, sa présence naturelle dans le sol est négligeable ; la détection de brome dans les effluents pourra donc être intégralement attribuée au traçage.

Le traçage se fait dans les mêmes conditions que l'expérience de transport (décrite au paragraphe 2.4), c'est-à-dire que la solution de brome est injectée par le bas de la colonne puis remplacée par de l'eau (pure pour le sable et les billes de verre, salée pour les agrégats de sol et sol intact). L'eau est injectée pendant au moins trois volumes de pores. Les effluents sont échantillonnés en sortie de colonne, en haut. La seule modification entre l'expérience de transport de particules dans l'IRM et le traçage au brome réside dans les longueurs de tube entre la solution d'injection et la colonne, et entre la colonne et l'échantillonnage. Cependant, nous avons vérifié que cela n'impactait pas le transport des liquides, aux erreurs expérimentales près.

Avant les expériences de transport des colonnes d'agrégats sous IRM, il faut s'assurer que les colonnes d'agrégats présentent toutes des caractéristiques similaires et en particulier que la dynamique du transport de l'eau est similaire, afin de vérifier que la technique de remplissage des colonnes est reproductible. Nous avons donc préparé trois colonnes pour cette vérification, et des traçages ont aussi été réalisés sur les cinq colonnes (A1, A2, A3, C1 et C2) utilisées pour les expériences de transport. Les traçages des colonnes A et C n'ont cependant pas pu être analysés à cause d'une panne de la chromatographie. Nous pouvons utiliser les résultats des trois colonnes "test" pour caractériser la dynamique d'écoulement dans les colonnes d'agrégats, en faisant l'hypothèse que l'écoulement est le même dans les colonnes "test" que dans les colonnes A et C, puisqu'elles sont préparées selon le même protocole.

Les résultats des traçages sont présentés figure 2.8. Pour les trois colonnes, on observe une dynamique très similaire malgré un maximum variable. Les taux de récupération du brome sont de $100 \pm 7\%$, on peut donc dire que le brome n'est pas resté dans la colonne et que le traceur est bien conservatif. Le traceur perce à partir d'environ 0,3 volumes de pores jusqu'à 2 volumes de pores. On observe une montée de la concentration en traceur après son entrée très rapide, puis la baisse est plus lente. Cela est typique d'une double porosité. Dans notre cas, cela montre qu'une partie du traceur est transportée par des écoulements préférentiels entre les agrégats, et atteindra rapidement le haut de la colonne. L'autre partie visite la porosité plus fine du milieu, c'est-à-dire l'intérieur des agrégats. On note que les 3 colonnes montrent une dynamique similaire ; nous pouvons donc faire l'hypothèse que la

dynamique de l'eau est reproductible d'une colonne à l'autre, et qu'elle est la même dans les colonnes A et C testées à l'IRM.

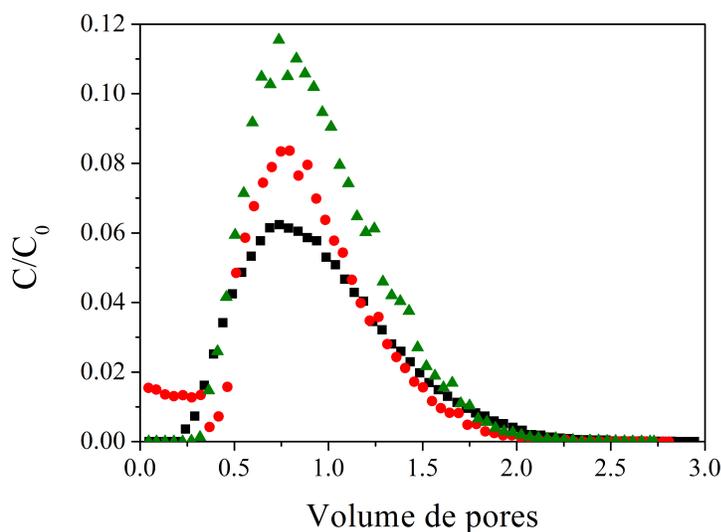


FIGURE 2.8: Courbes de percée des traçages au brome dans trois colonnes d'agrégats "test".

2.3 Techniques de mesure utilisées

Différentes techniques de mesure sont utilisées afin de mener à bien les expériences. Des méthodes et instruments de chimie analytique permettent de mesurer les concentrations en brome et en fer (le fer est utilisé pour quantifier les particules) en entrée et en sortie de colonne. A partir de ces mesures il est possible de représenter graphiquement l'évolution des concentrations des effluents en fonction du temps (ou du volume élué) ; ces courbes sont couramment appelées "courbes de percée" et sont classiquement utilisées dans les études de transport. Le recours à l'IRM permet d'observer l'évolution des particules directement au sein de l'échantillon poreux pendant le transport. La complémentarité de ces méthodes, pendant une même expérience, ainsi que l'apport, en termes d'informations, de la technique IRM, sont les forces de cette étude.

2.3.1 Chimie analytique

La chimie analytique est utilisée pour déterminer les concentrations en brome et en particules injectées et dans les effluents, afin de construire les courbes de percée.

Mesure du brome par Chromatographie

Le brome est utilisé comme traceur pour déterminer les caractéristiques hydrodynamiques des colonnes (voir paragraphe 2.2.4). Les concentrations en brome des effluents sont mesurées par Chromatographie Ionique Haute Performance (HPIC). Cette technique consiste à injecter une faible quantité de l'échantillon dans une colonne échangeuse d'ions. Les ions de la colonne vont se détacher au fur et à mesure pour s'échanger avec ceux de la solution et ainsi leur relargage progressif entraîne des modifications de conductivité qui sont enregistrées sur un chromatogramme. Chaque pic de conductivité détecté en sortie de colonne est associé à un temps de rétention d'un ion spécifique. La conductivité étant proportionnelle à la concentration ionique, il est possible de déterminer la concentration dans l'échantillon de chaque ion.

Détection des particules par deux techniques de spectroscopie

Comme expliqué au paragraphe 2.1.4, les concentrations en particules sont déterminées à partir des concentrations en fer. Ayant le même cœur, les deux types de particules sont donc constitués de la même quantité de fer, donnée par le fournisseur ; elle est d'environ $6,7 \times 10^{19}$ particules par mole de fer.

Les concentrations en fer sont mesurées dans les effluents « clairs », c'est-à-dire les effluents des expériences de transport dans le sable et les billes de verre, par spectroscopie UV-visible à l'aide d'un spectromètre Cary 50 Varian à 500 nm à l'INRA d'Avignon. Une corrélation linéaire est établie entre la concentration en particules en suspension et l'absorbance mesurée, entre 0 et 0.06% de concentration volumique (voir figure 2.9).

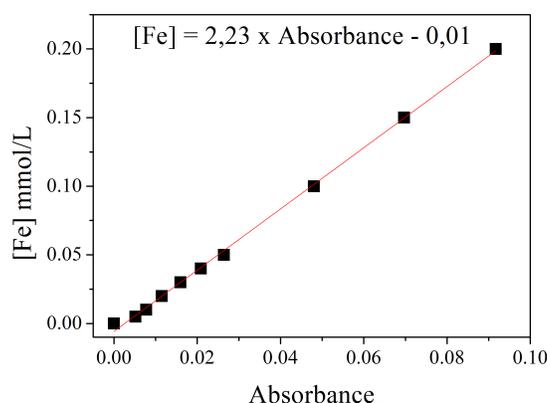


FIGURE 2.9: Courbes d'étalonnage des concentrations en fer par UV-visible.

Pour les effluents provenant des expériences de transport dans le sol (agrégats et sol intact) le fer ne peut être détecté par spectroscopie UV-visible à cause de la présence de colloïdes naturels du sol. Pour éviter ces problèmes, on utilise la spectroscopie d'absorption atomique de type flamme (FAAS) à l'INRA d'Avignon. L'acidification des échantillons au préalable est nécessaire afin de dissoudre le fer particulaire sous la forme de fer II (acidification de façon à obtenir une solution à 0,5 mol/L d'HCl). Après l'ajout d'acide, une attente de 12h minimum doit être respectée afin d'assurer toute la réaction.

Une corrélation linéaire est utilisée dans une gamme de concentrations en fer allant de 0 à 200 $\mu\text{mol/L}$ à partir d'un solide de fer II $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dissout dans une solution à 0,5 mol/L d'HCl. La courbe de calibration est présentée figure 2.10. Une mesure avec une solution contenant des nanoparticules, préparée de la même façon que les échantillons, a permis d'assurer la validité de la corrélation.

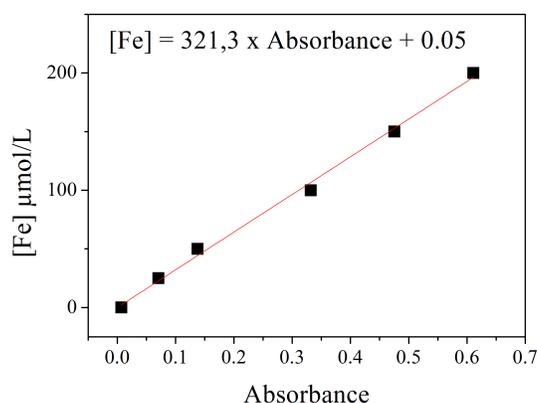


FIGURE 2.10: Courbes d'étalonnage des concentrations en fer par spectroscopie d'absorption atomique.

Différents tests ont été menés avec un brûleur au protoxyde d'azote, mais sa précision était altérée par de nombreux dépôts et accumulations le long du brûleur, qui entraînaient une dérive. Pour remédier à cela, un échantillon de contrôle est mesuré tous les six à huit échantillons. Lorsque la dérive est détectée, l'arrêt et le nettoyage du brûleur sont nécessaires. La plupart des mesures ont été réalisées grâce à un brûleur air-acétylène comportant une fente plus large, donc un risque de blocage des déchets moindre. Le brûleur au protoxyde d'azote avait été utilisé initialement car la flamme est plus chaude et viendra alors mieux casser les liaisons complexes des particules. Pour vérifier que l'utilisation du brûleur air-acétylène n'entraîne pas de sous-estimation de la quantité de particules, environ 30 suspensions de particules acidifiées ont été mesurées avec les deux brûleurs et les mêmes résultats ont été trouvés.

2.3.2 Résonance Magnétique Nucléaire

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est une technique de caractérisation non destructive (dont l'IRM est un aspect) décrite pour la première fois en 1946 par les équipes de Felix Bloch à Stanford [12] et de Edward M. Purcell à Harvard [97] (Prix Nobel de Physique en 1952). Une fois l'intérêt de l'IRM dans le domaine médical prouvé en 1971 par Raymond Damadian [30], qui montre que les tissus sains et cancéreux renvoient un signal différent, l'évolution de la technique est très rapide. La large gamme de champs magnétiques et de paramètres modifiables rendent l'application de cette technique possible dans de nombreux autres domaines d'application : recherche biomédicale, physique, chimie, biologie, agroalimentaire, génie civil, contrôle qualité en industrie, environnemental, domaine pétrolier, etc. La recherche et le développement de cette technique essentiellement soutenue dans le domaine de la médecine pour l'IRM et la chimie pour la spectroscopie améliorent constamment les appareils et les méthodes, et les nouvelles applications viennent compléter et élargir la connaissance de la RMN.

La technique RMN est basée sur la modification de l'aimantation des spins de certains noyaux d'un échantillon sous l'action conjointe de deux champs magnétiques. Le premier est un champ magnétique statique élevé noté \vec{B}_0 imposé par l'aimant central de l'instrument, et autour duquel les spins vont s'orienter (voir figure 2.11). Le second est un champ électromagnétique tournant noté \vec{B}_1 et appelé onde de radiofréquence qui permet une modification temporaire de l'orientation des spins [65] (voir figure 2.12).

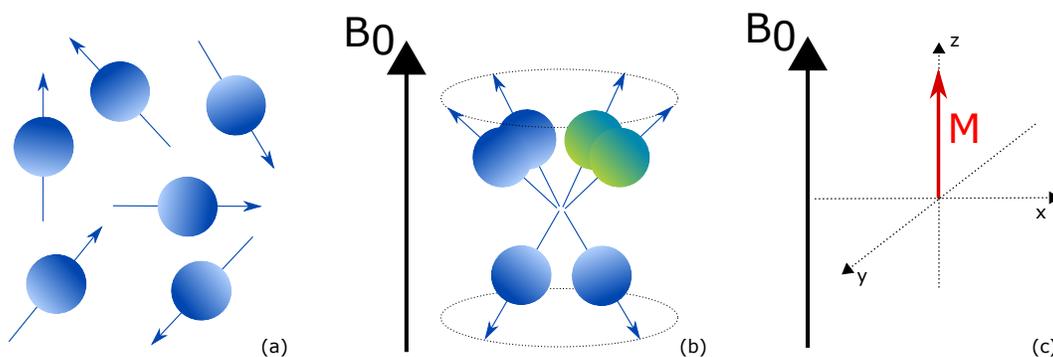


FIGURE 2.11: Effet du champ magnétique statique \vec{B}_0 (a) Les spins sont orientés de façon aléatoire (b) les spins s'orientent lorsqu'ils sont soumis au champ \vec{B}_0 (c) L'aimantation résultante est le vecteur \vec{M} .

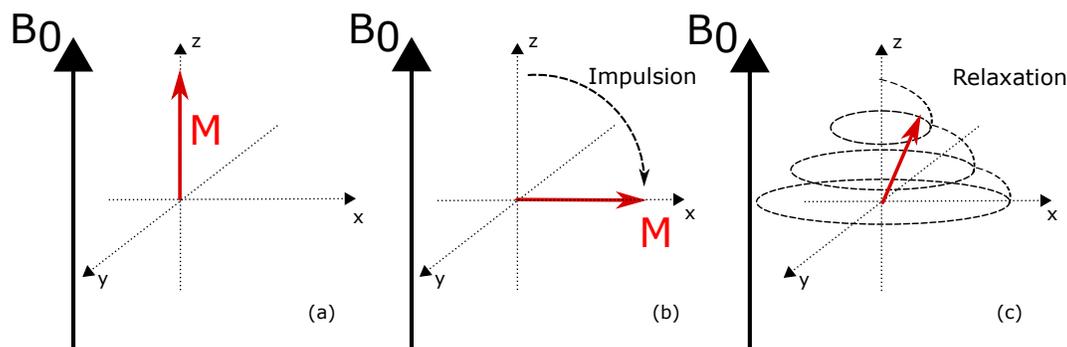


FIGURE 2.12: Relaxation après une impulsion du champ magnétique tournant \vec{B}_1 de π . (a) L'aimantation est orientée selon \vec{B}_0 (b) L'impulsion de π entraîne une rotation de l'aimantation (c) La repousse de l'aimantation se fait en spirale jusqu'à la position d'origine; c'est la relaxation.

Le noyau le plus étudié aujourd'hui est celui de l'atome d'hydrogène ^1H , à cause de son moment magnétique intrinsèque μ élevé qui génère un phénomène de résonance très net. Par ailleurs, c'est le noyau le plus présent dans de nombreux types d'échantillons. La RMN du proton permet la quantification des protons et leur localisation, mais aussi indirectement la caractérisation de la structure poreuse des matériaux.

Pour notre étude nous utilisons des appareils permettant de mesurer les protons de l'eau liquide. Nous verrons aussi par la suite que l'injection de particules (super)paramagnétiques induit un effet sur le signal des protons, qui peut être utilisé pour quantifier et localiser ces particules.

2.3.2.1 Relaxométrie

Une expérience de RMN consiste à placer un échantillon dans un champ magnétique homogène \vec{B}_0 afin d'imposer une levée de dégénérescence des niveaux énergétiques des noyaux étudiés. Le noyau d'hydrogène, de spin $1/2$, peut prendre uniquement deux niveaux d'énergie : un niveau de basse énergie selon lequel les protons seront orientés parallèlement au champ \vec{B}_0 et un niveau de haute énergie selon lequel ils y seront antiparallèles. Cependant, la répartition n'est pas équivalente car la distribution de Boltzmann implique un léger excès de protons sur le niveau de plus faible énergie. Cet excès permet la formation d'un vecteur d'aimantation induite macroscopique appelé \vec{M} parallèle à \vec{B}_0 dans l'échantillon. Il n'est pas possible de mesurer \vec{M} dans cet état d'équilibre, car il est négligeable par rapport à \vec{B}_0 . Il est nécessaire de basculer l'aimantation dans le plan transversal par l'application d'un deuxième champ magnétique.

L'état d'équilibre peut donc être perturbé par l'application d'une impulsion de radiofréquence (RF) donnée par l'intermédiaire du champ magnétique tournant \vec{B}_1 perpendiculaire à \vec{B}_0 . Cette "excitation" (impulsion de radio-fréquence notée RF) apporte de l'énergie aux protons et entraîne alors le passage d'un certain nombre d'entre eux au niveau d'énergie supérieure. Cette transition entraîne la diminution de la composante longitudinale de l'aimantation induite et l'apparition d'une composante transversale avec la mise en phase des spins. L'impulsion peut être de $\pi/2$ et \vec{M} sera alors dans le plan transversal à la fin de l'impulsion, ou bien de π et \vec{M} sera entièrement inversé. A la fin de l'excitation, l'aimantation retourne dans sa position d'équilibre par un processus de relaxation, en précessant autour de \vec{B}_0 . On peut alors observer la baisse rapide de la composante transversale et la repousse de la composante longitudinale ; ces deux phénomènes sont étudiés de façon distincte comme étant deux types de relaxation car ils font intervenir des mécanismes différents :

- La relaxation longitudinale correspond à la repousse de \vec{M} sur un axe parallèle à \vec{B}_0 suite au retour des spins du niveau d'énergie haute vers le niveau d'énergie basse. Le temps caractéristique de la repousse est appelé temps de relaxation T_1 .
- La relaxation transversale correspond au déphasage des spins suite à l'arrêt de l'impulsion et à la disparition de l'aimantation dans le plan (xOy). Ce phénomène est rapide et le temps caractéristique est appelé temps de relaxation T_2 . En réalité, des inhomogénéités du champ \vec{B}_0 d'origine moléculaire ainsi que des inhomogénéités propres au champ magnétique externe \vec{B}_0 entraînent une sous-estimation du T_2 lors de la mesure ; on dit alors qu'on mesure le T_2^* .

Le retour à la position d'équilibre du vecteur d'aimantation est appelé signal de précession libre (Free Induction Decay, FID). Le signal associé au FID est mesuré par la bobine réceptrice fixe placée dans l'axe (xOy) et transformé en signal électrique mesurable. Il correspond à une sinusoïde amortie par une exponentielle de temps T_2^* (voir figure 2.13).

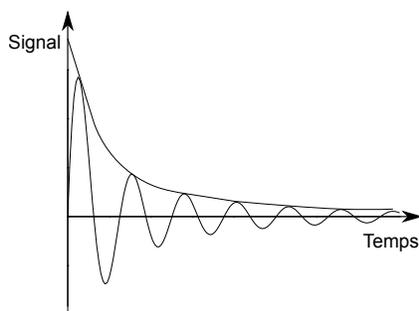


FIGURE 2.13: Le signal RMN lors de la relaxation a l'aspect d'une sinusoïdale amortie, que l'on appelle "Free Induction Decay" (FID).

Les mesures RMN permettent de déterminer les temps de relaxation T_1 ou T_2 d'un échantillon ; on peut mesurer un temps global d'un échantillon (point), la variation d'un temps sur l'ensemble d'un échantillon le long de l'axe z (profils), ou encore la variation d'un temps en deux dimensions (images).

2.3.2.2 Relation entre T_1 , T_2 , et la taille des pores

Dans les milieux poreux, les mesures de T_1 et T_2 sont influencées par la porosité. Les temps de relaxation T_1 et T_2 des protons situés près des parois sont impactés par la géométrie du milieu selon :

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2,bulk}} + \rho_{1,2} \frac{S}{V} \quad (2.1)$$

Où ρ représente la relaxivité de surface et S/V le rapport de l'aire et du volume des pores saturés contenant l'eau. Au contraire, les protons situés à distance des surfaces du milieu font partie du "bulk", c'est à dire de l'eau libre non impactée par ce facteur.

Faure et al. ont montré en 2011 [39] la répartition des temps de relaxation T_1 dans des échantillons de sol saturés par l'utilisation de la séquence CPMG (même principe que pour le T_2). La figure 2.14 montre cette répartition pour différentes tailles d'agrégats.

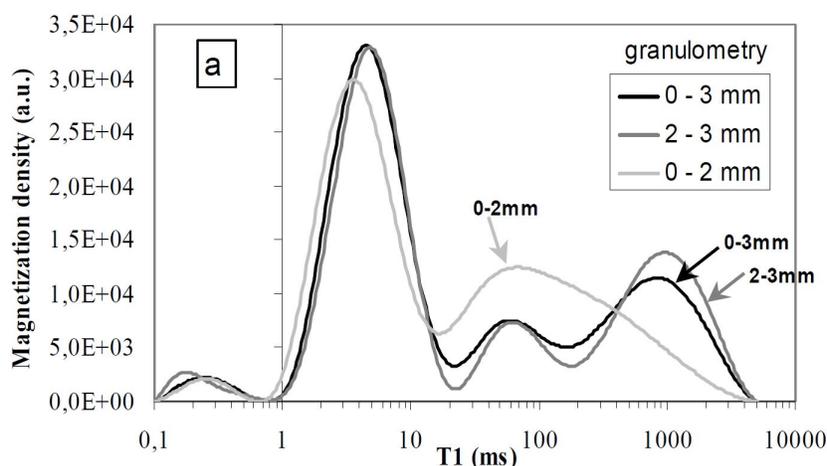


FIGURE 2.14: Relaxation T_1 dans des agrégats de sol saturés, en fonction de leur taille d'après Faure et al. 2011 [39].

Cependant, Brownstein et Tarr [16] ont montré que l'équation 2.1 n'était valable que dans le cas d'un "échange rapide", c'est-à-dire que les protons ont le temps d'échanger dans le pore, et alors la relaxation est limitée par la surface. Pour vérifier cela, on calcule le critère de Brownstein selon : $\rho d/D_m$ avec d le diamètre des pores et D_m le coefficient de diffusion

de l'eau. L'échange rapide est vérifié pour un critère très petit devant 1. S'il est supérieur à 10, alors la relaxation est limitée par la diffusion et T_2 s'écrit :

$$\frac{1}{T_{1,2}} = \frac{1}{T_{1,2,bulk}} + \alpha_{1,2} \frac{D_m}{d^2} \quad (2.2)$$

Où α est une constante géométrique. Dans les expériences présentées, nous travaillons toujours en échange rapide, sauf dans un cas particulier détaillé au paragraphe 2.3.2.6.

2.3.2.3 Mesure de T_1 par Inversion-Récupération

Après application d'une impulsion RF de $\pi/2$, la composante longitudinale du vecteur d'aimantation \vec{M} disparaît, puis repousse lorsque les spins retournent dans leur état d'équilibre. Cette repousse est appelée relaxation spin-réseau car l'apport d'énergie fourni lors de l'application de l'impulsion est ré-émis sous forme de chaleur par interaction avec le réseau moléculaire environnant (aussi appelé "réseau"). Le temps caractéristique T_1 correspond à 63 % de repousse.

Pour mesurer le temps de relaxation T_1 on utilise la séquence d'inversion-récupération. Elle consiste en l'application d'une impulsion de π qui inverse l'aimantation par rapport au plan (xOy). Pour pouvoir la détecter, il faut attendre un temps t_i appelé "temps d'inversion" puis appliquer une impulsion de $\pi/2$. Le FID résultant permet de remonter à la valeur de la composante longitudinale de l'aimantation à un temps d'inversion t_i donné.

Dans ce manuscrit, les mesures de T_1 ont été faites principalement pour optimiser les réglages de T_2 . En effet, le paramètre "temps de répétition" ou "temps de repousse" TR détermine le temps d'attente entre les séquences. Il est nécessaire d'attendre la repousse de l'aimantation avant une nouvelle séquence. Pour atteindre la repousse totale de l'échantillon, il faut attendre dix fois T_1 . Cette attente peut être particulièrement longue et ainsi entraîner un temps de mesure trop long à l'échelle de l'expérience. Pour $TR = 5 \times T_1$, la repousse est de 99,3%; nous avons donc choisi des TR permettant au minimum cette repousse.

2.3.2.4 Mesure de T_2

Echo de Spin (ES)

Comme expliqué précédemment, le T_2 mesuré est fortement affecté par les inhomogénéités de champ. Pour s'affranchir de ces effets, il faut appliquer une impulsion RF π à la suite de l'impulsion $\pi/2$, après un temps $T_E/2$. Les spins alors déphasés peuvent se remettre en phase (on parle de refocalisation) et la mesure peut se faire à T_E , lorsque \vec{M} atteindra sa valeur maximale. Cependant certains effets d'inhomogénéités de champ subsistent et peuvent affecter la mesure, notamment si T_E est trop long, en particulier dans le cas de milieux poreux

du fait des fluctuations locales de champ magnétique.

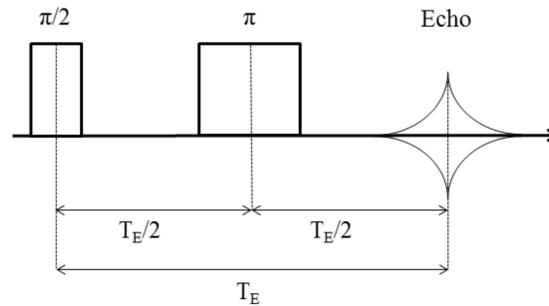


FIGURE 2.15: Représentation schématique de la séquence Echo de Spin.

Séquence CPMG

La séquence CPMG a été développée par Carr et Purcell [20] et complétée par Meiboom et Gill [88] dans le but d'améliorer la qualité du signal mesuré en répétant la partie de la séquence d'ES comprenant le temps d'attente $T_E/2$, l'impulsion π , un autre temps d'attente $T_E/2$ et l'écho (voir figure 2.16). Ces répétitions permettent d'échantillonner la décroissance transversale de l'aimantation et donc de mesurer le T_2 . On obtient une répartition de l'intensité du signal en fonction du temps.

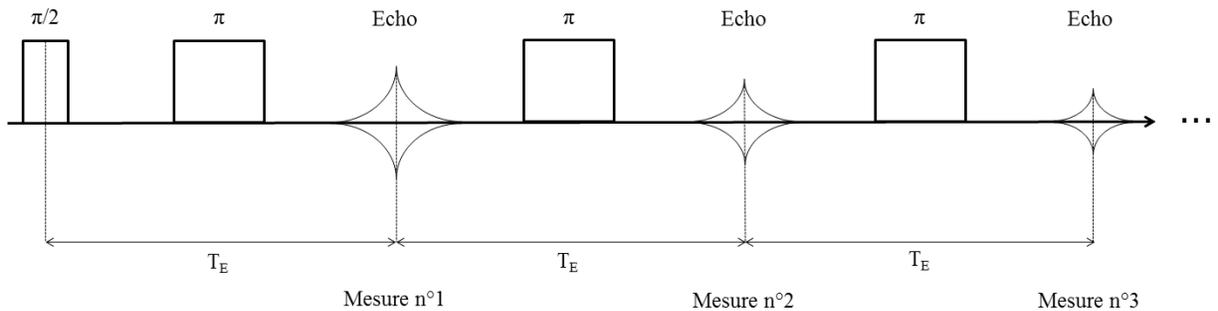


FIGURE 2.16: Représentation schématique de la séquence CPMG.

2.3.2.5 Imagerie par Résonance Magnétique

L'Imagerie par Résonance Magnétique (IRM) utilise les principes de la RMN couplée à l'application de différents gradients de champ magnétique pour le codage de l'espace k afin d'obtenir une information spatialisée (sous forme de profils ou d'images).

Mesure de profils

L'enregistrement de profils se fait par application d'un gradient de fréquence au moment de l'acquisition, qui va modifier les fréquences selon l'axe z et ainsi permettre aux protons d'une tranche bien définie d'entrer en résonance à une fréquence précise, différente de la tranche voisine. De cette façon, les protons contenus dans chaque tranche sont différenciés et il est possible de tracer les profils de T_1 , T_2 et densité protonique.

Séquence Double Écho de Spin

Les mesures "Double Écho" correspondent aux deux premiers échos de la séquence CPMG associés à une séquence d'imagerie de profil (voir figure 2.17). De cette façon, les inhomogénéités de champ sont mieux compensées que lors d'une mesure Spin Echo avec un T_E de l'ordre de $2 T_E$.

Pour la majorité des expériences présentées dans ce manuscrit, le temps d'écho le plus court techniquement possible a été choisi : $T_E = 3,3$ ms afin de limiter les effets de T_2^* . Le temps d'écho ne peut être plus court que celui-ci à cause du temps d'application des gradients. Nous avons systématiquement observé un meilleur signal sur les mesures du second écho, malgré un rapport Signal/Bruit plus bas. Cela s'explique par une augmentation de la sensibilité à la relaxation. Le temps d'écho utilisé pour les mesures doit rester petit devant les temps de relaxation T_2 dans l'échantillon pour permettre une bonne conversion du signal en concentration locale d'agent de contraste (voir paragraphe 2.3.2.6). Par conséquent, nous avons choisi de présenter uniquement les résultats obtenus lors de ce second écho, à $2T_E = 6,6$ ms.

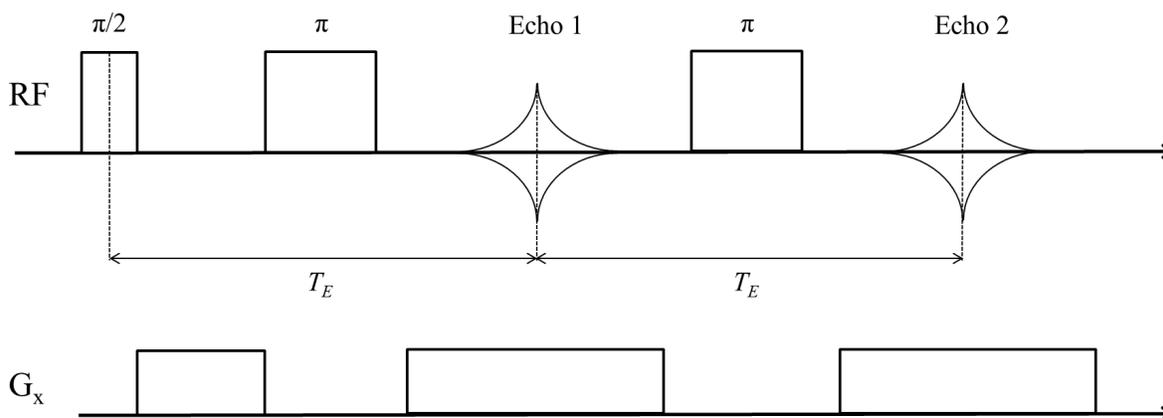


FIGURE 2.17: Représentation schématique de la séquence d'imagerie Double Echo de spin.

Séquence Single Point Imaging (SPI)

La séquence SPI a été développée par Emid et Creyghton [38]. Nous avons utilisé cette séquence pour la mesure de profils. Elle consiste en un codage de l'espace k point par point en appliquant un gradient suivant une direction de l'espace. En parallèle, l'aimantation est basculée selon un angle α faible (voir figure 2.18).

Le signal mesuré par cette séquence dépend de la densité locale protonique S_0 , de T_1 et T_2^* d'après [7] :

$$S = S_0 \cdot \exp\left(-\frac{t_p}{T_2^*}\right) \times \left[\frac{1 - \exp(-TR/T_1)}{1 - \cos \alpha \exp(-TR/T_1)} \sin \alpha \right] \quad (2.3)$$

Pour un TR donné, si T_1 devient trop grand, le signal devient nul. Par contre, si T_1 est assez petit, la fraction dans le terme de droite est égale à 1 et on ne garde qu'une pondération en T_2^* .

Les deux inconvénients majeurs de cette séquence sont donc la perte de signal pour des T_1 longs et le risque de pondération en T_2^* . Il faut signaler que la durée d'acquisition d'un profil peut être longue (en fonction des paramètres utilisés, pour une résolution proche des séquences présentées précédemment).

Toutefois, cette séquence présente l'avantage de pouvoir enregistrer des temps de relaxation courts, de l'ordre d'une dizaine de μs , grâce à l'application du gradient avant, pendant et après l'impulsion, et grâce au temps t_p plus court (environ 150 μs sur notre machine) que celui de la séquence d'écho de spin (3 ms). Cette séquence est donc particulièrement adaptée aux études sur le sol car elle peut intégrer une plus grande gamme de taille de pores (chapitres 5 et 6).

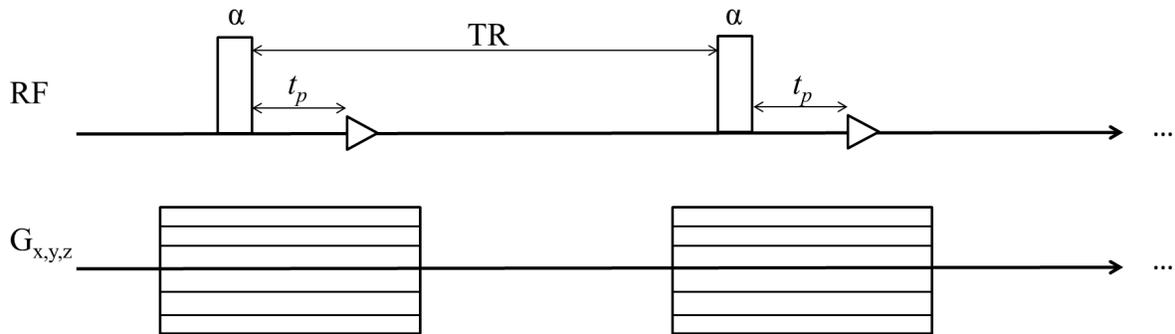


FIGURE 2.18: Représentation schématique de la séquence d'imagerie SPI.

Acquisition des images

L'acquisition des images présentées dans ce manuscrit est faite avec une séquence d'écho de spin. Pour réaliser des images, il faut dans un premier temps sélectionner une tranche dans un axe (dans notre cas, parallèle à l'axe z) à imager à l'aide d'un gradient de sélection de tranche. Ensuite, on utilise un gradient de codage de phase et un gradient de lecture pour coder cette tranche selon les axes x et y . L'opération doit être répétée jusqu'à l'obtention de la résolution nécessaire, et jusqu'au codage de tout l'espace k associé à l'échantillon. Cet espace est un plan de Fourier contenant les signaux enregistrés lors de la mesure. La séquence est détaillée figure 2.19.

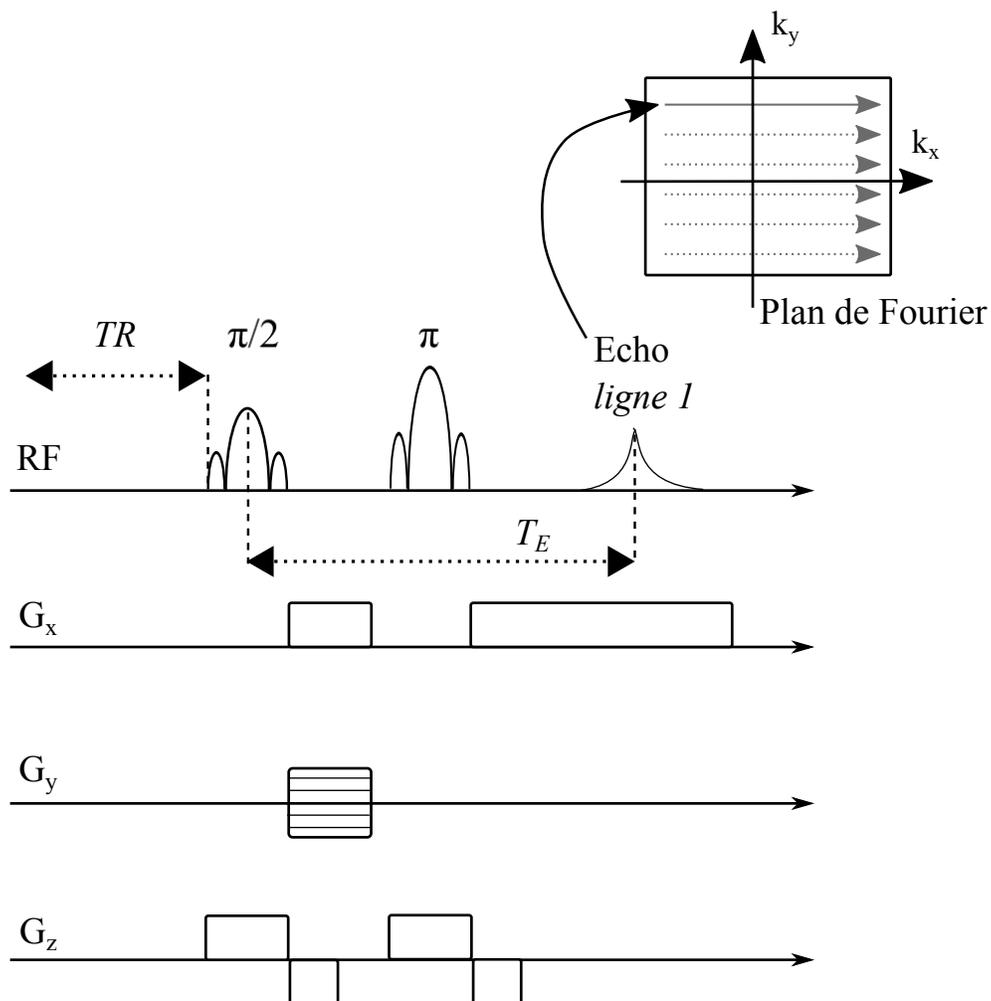


FIGURE 2.19: Représentation schématique de l'imagerie par la séquence d'écho de spin.

Le contraste est déterminé par les délais TR et T_E de la séquence. Le signal S mesuré est pondéré T_2 et T_1 , afin d'accroître les contrastes entre le sable et l'agent de contraste. Il s'exprime sous la forme de l'équation suivante :

$$S = S_0 \left(1 - \exp \left(-\frac{TR}{T_1} \right) \right) \exp \left(-\frac{T_E}{T_2} \right) \quad (2.4)$$

Avec S_0 le maximum d'intensité du signal. Les temps de relaxation varient en fonction des quantités de particules en suspension et/ou adsorbées, et le signal résultant n'est pas une fonction monotone de ces quantités. Les images présentées dans le manuscrit fournissent donc des informations plus qualitatives (moins quantitatives) que les profils. Pour que les images soient quantitatives, il faudrait les mesurer en densité protonique (qui nécessite un T_E court, TR long) ou T_2 (qui nécessite un T_E plus long, TR long), mais cela n'est pas réalisable à l'échelle de temps de nos expériences de transport.

2.3.2.6 Effet des agents de contraste sur le signal

Lors de nos expériences, nous souhaitons voir le déplacement de particules dans le milieu poreux saturé (ou non) en eau. L'IRM permettant de mesurer les protons, nous utilisons des particules ayant des propriétés superparamagnétiques. Elles ont un effet sur la relaxation des protons en entraînant une diminution des temps de relaxation. Ainsi, nous ne mesurons pas directement un signal propre aux particules mais indirectement leur effet sur le signal. Le "super"-paramagnétisme provient de la petite taille des particules (ici entre 30 et 35 nm, voir paragraphe 2.1.4), qui exacerbe leur capacité à s'aimanter – comparativement à des particules plus massives – dans le champ magnétique de l'IRM. Elles créent dans leur voisinage un champ magnétique qui interagit avec les protons et entraîne une augmentation de la vitesse de relaxation. En IRM, ces particules sont aussi appelées "agents de contraste".

La perturbation du signal est reliée à la notion de relaxivité R , représentant l'importance de la perturbation en fonction de la concentration de particules en suspension C . Elle modifie l'équation 2.1 pour donner l'équation 2.5 :

$$\frac{1}{T_2(c)} = \frac{1}{T_{2,bulk}} + \rho \frac{S}{V} + R \times C \quad (2.5)$$

La détermination de R se fait avec le spectromètre de table (car il permet une mesure plus précise, sur un petit échantillon) en mesurant le signal T_2 pour une gamme de concentration de particules en suspension. La figure 2.20 montre l'évolution de $1/T_2(c) - 1/T_{2,bulk}$ en fonction de la concentration C en $np+$ et $np-$. Cette évolution est linéaire et la pente est égale à $R = 101,5 \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les $np+$ et $R = 68,7 \text{ mmol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ pour les $np-$.

Le signal S mesuré par le second écho est relié au T_2 par l'équation :

$$S(z) = S_0(z) e^{-\frac{2T_E}{T_2(z)}} \quad (2.6)$$

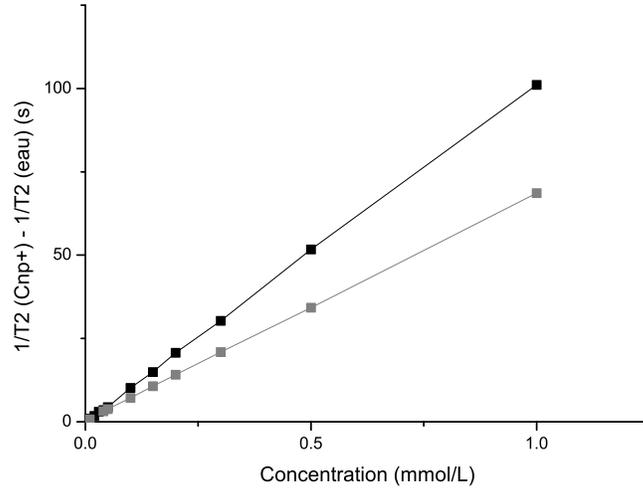


FIGURE 2.20: Mesure de la relaxivité des particules $np+$ (noir) et des $np-$ (gris).

où S_0 est le maximum d'intensité du signal. Pour une teneur en eau de l'échantillon constante, le signal normalisé par le signal avant injection de particules S_{ref} correspond à l'équation :

$$\frac{S}{S_{ref}(z)} = e^{-2T_E RC} \quad (2.7)$$

Dans le cas où les particules s'adsorbent sur les parois du milieu poreux, la relaxivité des protons est impactée de façon différente. Les particules superparamagnétiques recouvrent alors les grains de sable et leur effet sur le signal peut être comparé à celui d'impuretés magnétiques de matériaux tels que les sols et roches, c'est-à-dire que c'est la relaxivité de surface des grains qui est affectée. De nombreuses études se sont appliquées à décrire l'effet de ces modifications de surface sur le signal en fonction de la concentration en fer adsorbé ([17, 67, 68, 69, 70]). Baumann et Werth [8] ont considéré le signal des particules adsorbées comme étant équivalent au signal des particules en suspension. Cependant, leur précision de mesure ne permet pas de déterminer si une éventuelle modification de la relaxivité a lieu. Ramanan et al. [100] n'ont pas détecté d'effet des particules adsorbées sur le signal. Cela peut être dû à un effet de "dilution" du signal, car les pores de leurs milieux poreux sont grands et les particules adsorbées ont un effet trop faible par rapport à la relaxation des particules du "bulk". Par ailleurs, Bryar et al. [17] ont observé une relation linéaire entre la concentration en particules adsorbées et la relaxivité de surface du milieu à faibles concentrations, mais celle-ci n'a pas été transposée, à notre connaissance, à différents systèmes ni à une large gamme de concentrations.

Nous avons tenté de remplir ce manque de connaissance en injectant des quantités va-

riables de particules dans des petites colonnes de sable (5cm de haut, sur 2 cm de diamètre). Les observations IRM ont permis de comprendre que les particules ne s'adsorbent pas de façon uniforme dans la colonne, mais elles vont saturer tous les sites qu'elles rencontrent avant de progresser dans le milieu. Il était donc impossible de calculer les modifications de relaxation de surface avec ce type d'expérience. Cependant la compréhension de cette relation n'est pas nécessaire dans notre cas, puisque nous observons deux cas ; soit les grains de sable sont dénués de particules, soit ils sont saturés. Le cas intermédiaire peut concerner quelques grains situés dans la limite entre les deux zones, mais notre étude étant à l'échelle de l'échantillon, cela peut être négligé. Nous pouvons alors supposer l'équation :

$$\frac{1}{T_2(c, s)} = \frac{1}{T_{2,bulk}} + \rho \frac{S}{V} + R \times C + R_{ads} \times s \quad (2.8)$$

Avec R_{ads} le coefficient de relaxivité des particules adsorbées, et s la concentration associée.

Des expériences de mise en contact de quantités croissantes de sable avec ces particules ont été menées par Paméla FAURE (chercheur au laboratoire Navier) et ont permis de confirmer la relation linéaire entre la concentration en particules adsorbées et la relaxivité de surface du sable (en cours de publication).

Cependant, il est possible que la distribution en particules dans une tranche de matériau soit hétérogène, entraînant une modification de l'expression du signal (équation 2.6) telle que :

$$S(z) = S_0(z) \left\langle \exp \left(-\frac{2T_E}{T_2(x, y, z)} \right) \right\rangle (z) \quad (2.9)$$

où les crochets indiquent une moyenne dans la direction transversale à une coordonnée z donnée.

Pour T_E petit par rapport à la contribution des particules dans la relaxation, et pour une teneur en eau de l'échantillon constante, on peut comparer $S(z)$ avec le signal de l'échantillon avant injection de particules, noté $S_{ref}(z)$, d'après l'équation :

$$\frac{1}{2T_E} \ln \left(\frac{S_{ref}(z)}{S(z)} \right) \approx R_{ads} \times \langle s \rangle (z) + R \times \langle C \rangle (z) \quad (2.10)$$

Dans les cas de concentrations adsorbées extrêmes, la relaxation dans le pore n'est plus en échange rapide. L'effet des particules sur le signal mesuré atteint une saturation, et l'équation 2.8 doit être corrigée selon :

$$\frac{1}{T_2(c, s)} = \frac{1}{T_{2,bulk}} + \rho \frac{S}{V} + R \times C + R_{ads}(s) \times s \quad (2.11)$$

Où $R_{ads}(s)$ dépend de s aux fortes concentrations, de manière inversement proportionnelle à s . La relation 2.10 ne sera alors plus valable. Dans nos expériences, nous aurons un cas particulier pour lequel on ne pourra considérer que deux concentrations de particules adsorbées ; zéro et la saturation. Alors, on pourra utiliser l'équation 2.10 en remplaçant R_{ads} par une valeur fixe égale à $R_{ads}(s = sat)$. R_{ads} est alors calibré sur les données IRM de chaque colonne, lorsque les échantillons sont saturés en particules, en fonction de la concentration injectée.

2.3.2.7 Appareils

Les mesures de relaxivité des particules ont été effectuées à l'aide d'un "spectromètre de table" Minispec MQ20 ND-Series de Bruker (voir figure 2.21) opérant à 0,5 T, soit une fréquence de résonance du proton de 20 MHz. Les échantillons sont introduits dans un tube en verre de 10 mm de diamètre et 18 mm de haut et rempli sur 1 cm de hauteur au maximum. Les mesures sont effectuées à 20°C.

Toutes les autres mesures présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec un spectromètre imageur à bas champ DBX 24/80 de Bruker (voir figure 2.21) opérant également à 0,5 T avec une fréquence de 20 MHz pour le proton. L'imageur est équipé d'une bobine de 20 cm de diamètre interne. Le porte échantillon peut contenir des échantillons de diamètre d'une dizaine de centimètres et une vingtaine de centimètres de hauteur.



FIGURE 2.21: "Spectromètre de table" Minispec utilisé pour les mesures de relaxivité des particules (à gauche) et spectromètre Imageur par Résonance Magnétique à bas champ utilisé pour la plupart des mesures présentées dans le manuscrit (à droite).

2.4 Expériences de transport

Les expériences de transport de particules en milieu poreux consistent à injecter de l'eau (ou eau salée) dans une colonne saturée (ou non), puis à remplacer brutalement l'eau par une suspension de nanoparticules pendant un certain temps. Puis, la suspension est remplacée par l'eau jusqu'à la sortie complète des particules de la colonne (ou bien leur adsorption complète).

Pour notre étude, la colonne est placée dans l'IRM, au centre du porte-échantillon. Les liquides (eau, eau salée, et suspensions de nanoparticules) sont injectés par le bas au centre de la colonne afin d'assurer une bonne répartition des liquides au sein de la colonne. L'injection se fait à l'aide d'une pompe péristaltique à une vitesse comprise entre 0,5 et 10,5 ml/min dans des tubes de 1,52 mm de diamètre. Les effluents sont récoltés en sortie de colonne au-dessus de l'IRM après leur passage dans les mêmes tubes, à l'aide d'un collecteur à fractions. Tous les effluents sont récoltés (sauf pour certaines expériences de transport sans adsorption) dans des tubes, chacun remplis d'environ 8 ml. Les tubes sont pesés avant et après l'expérience afin d'obtenir une bonne précision de la quantité de particules éluées. Les caractéristiques de l'expérience sont présentés sur la figure 2.22.

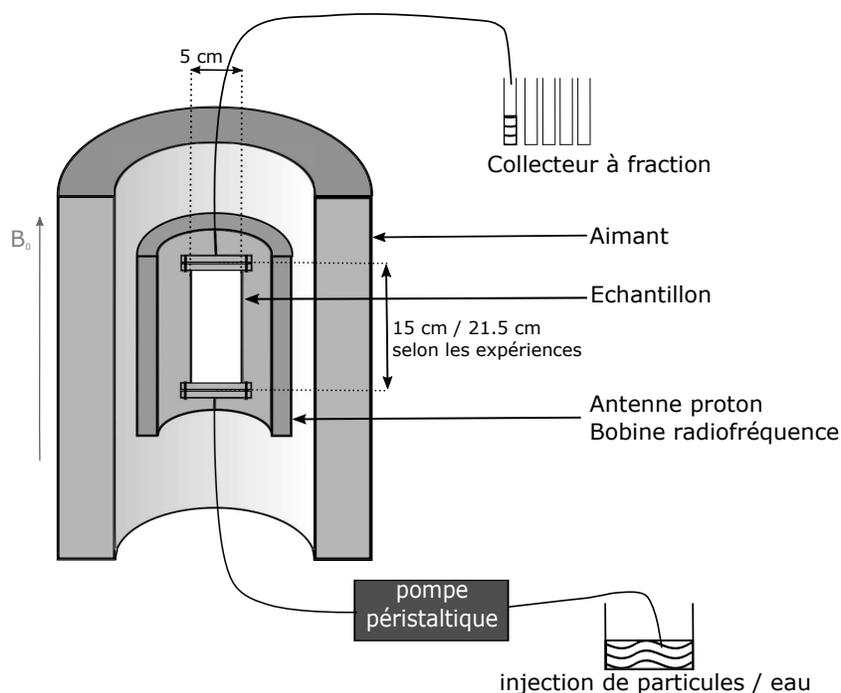


FIGURE 2.22: Schéma des expériences de transport avec suivi IRM.

2.4.0.1 Expériences de pluie

Les expériences de pluie consistent à faire tomber des gouttes d'eau salée à $3 \cdot 10^{-3}$ CaCl₂ au dessus d'un échantillon de sol non remanié, répartie de façon homogène sur l'échantillon. Les effluents sont récoltés en sortie par un entonnoir et un collecteur à fractions. Certaines pluies sont faites avec injection de nanoparticules. Pour cela, le tube alimentant les pluies est sorti du béccher contenant l'eau, et plongé dans un autre béccher contenant la suspension de particules.

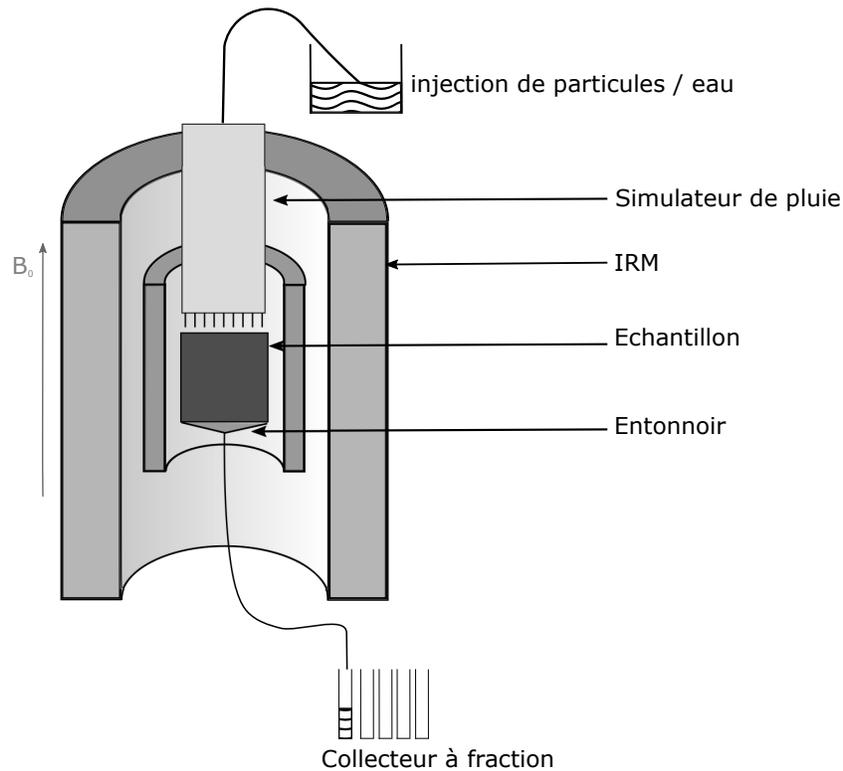


FIGURE 2.23: Schéma des expériences de pluie avec suivi IRM.

Pour ces expériences de pluie sous l'IRM, une première maquette de simulateur de pluie a été utilisée pour la colonne de sol 1; elle comprend 4 tuyaux dont les extrémités sont maintenues par une plaque en PMMA trouée, fixée au dessus de l'échantillon. Les liquides sont apportés dans les tuyaux par la pompe péristaltique utilisée dans les expériences de transport. Elle est maintenue à l'extérieur de la cage de l'IRM.

Pour les expériences sur la colonne de sol 2, un simulateur de pluie adapté a été construit par l'équipe technique du laboratoire Navier (voir figure 2.25). Pour qu'il soit adapté, le simulateur ne doit contenir aucun élément métallique, doit être suffisamment compact pour

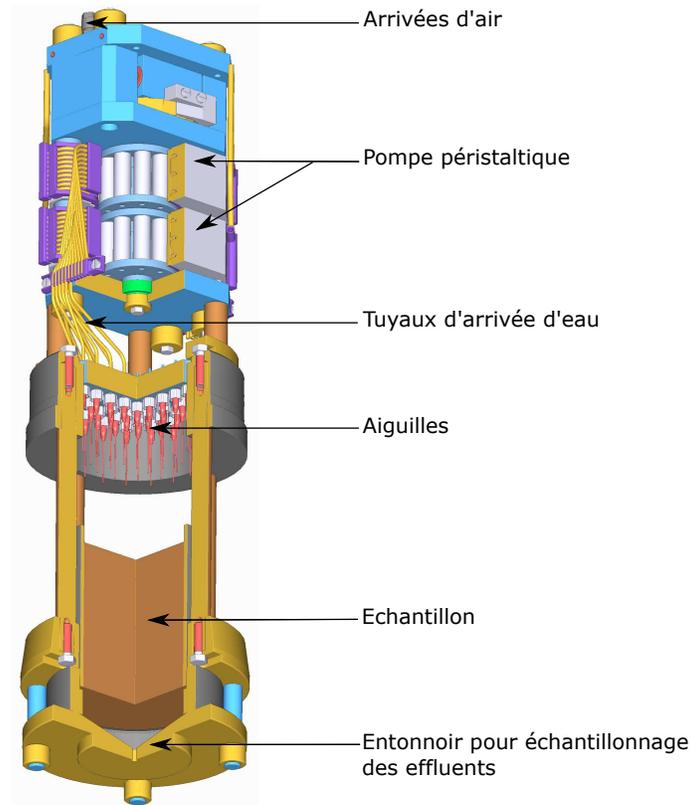


FIGURE 2.24: Coupe schématique du simulateur de pluie.

entrer dans l'IRM, et les réservoirs doivent être maintenus hors de la zone de mesure pendant l'expérience.

Les 40 aiguilles distribuant les liquides au dessus de la colonne de sol sont en plastique et chacune est reliée à un tuyau de 1,52 mm de diamètre interne. Les tuyaux sont reliés en un seul tuyau au dessus du simulateur, et sont alimentés par un réservoir situé au dessus de l'IRM. Les liquides sont mis en mouvement par une pompe péristaltique séparée en 4 compartiments compacts (chacun comprenant 10 tuyaux). La pompe est actionnée par des mouvements d'air comprimé commandés à l'extérieur de la cage de Faraday entourant l'IRM par un distributeur électropneumatique lui-même commandé par un ordinateur. La fréquence des mouvements d'air est ajustable, engendrant une vitesse allant de l'infiniment petit à environ 7 ml/min (équivalent à une pluie de 35 mm/h sur une colonne de 12 cm). Les expériences présentées ici ont utilisé un débit typique des pluies d'orage dans le sud de la France, c'est-à-dire environ 20 mm/h.

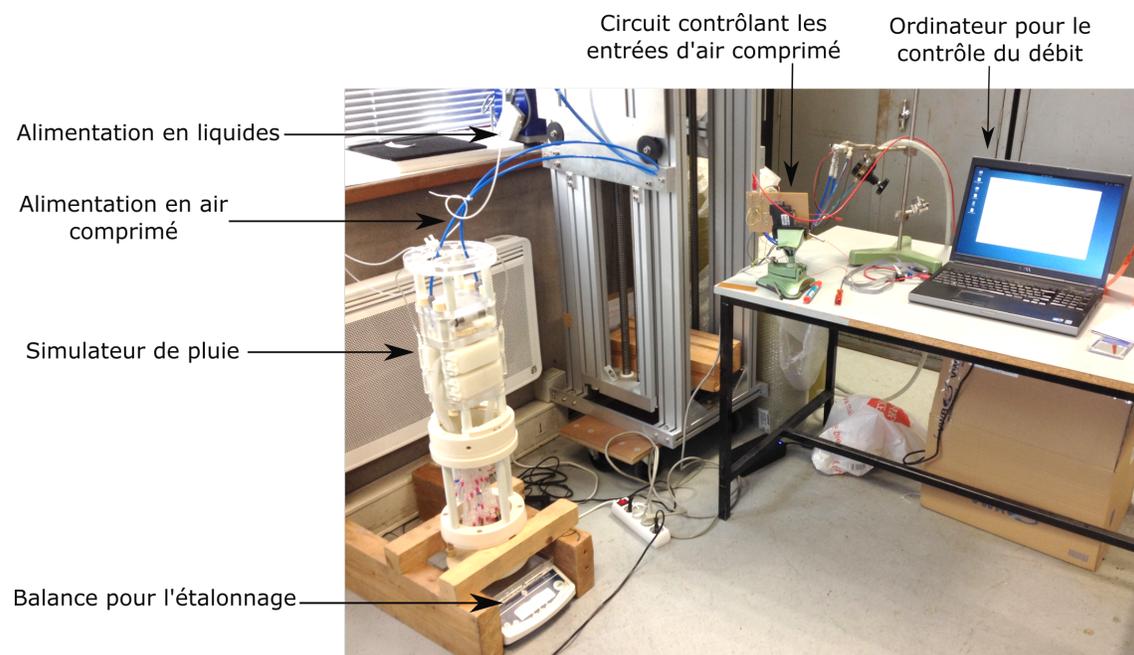


FIGURE 2.25: Étalonnage du simulateur de pluie.

Chapitre 3

Etude de la dispersion de colloïdes en milieux poreux modèles

La dispersion dans les milieux poreux est un sujet largement étudié depuis des dizaines d'années, principalement par des analyses de courbes de percée et des techniques optiques. Cependant des cas de dispersion "anormale" et "non Fickienne" sont fréquemment rapportés. L'utilisation de l'IRM pour l'observation directe de la dispersion au sein d'un milieu poreux modèle peut permettre d'améliorer sa compréhension.

Nous avons donc effectué des expériences de transport de nanoparticules dans des milieux poreux modèles saturés, avec un suivi IRM dynamique et un échantillonnage des effluents. Dans un premier temps nous allons étudier les courbes de percée de ces expériences, tel que cela est habituellement traité dans la littérature. Nous pourrons alors comparer nos coefficients de dispersion à ceux de la littérature. Puis, nous étudierons les images IRM d'un point de vue qualitatif, afin de comprendre la répartition des particules dans les milieux poreux. Enfin, les profils IRM mesurés sur l'ensemble de la colonne pourront être étudiés de façon quantitative. Leur comparaison avec les images IRM permettra d'étudier les expériences de façon complète (qualitative et quantitative). Pour finir, les coefficients de dispersion seront estimés à partir des profils et comparé aux coefficients déterminés à partir des courbes de percée, et aux données de la littérature.

Sommaire

3.1	Description des expériences	66
3.2	Courbes de percée	66
3.3	Images IRM pendant le transport	68
3.4	Profils de distribution des particules	71
3.5	Estimation de la dispersion	74
3.6	Conclusion	81

3.1 Description des expériences

Le transport de nanoparticules a été étudié par des expériences d'injection de particules $np-$ dans des colonnes de divers matériaux poreux de taille de grains différentes (sable entre 200 et 250 μm , billes de verre entre 425 et 710 μm et entre 710 et 1180 μm) chargés négativement dans l'eau pure. Aucune adsorption n'est attendue puisque les surfaces sont de charges opposées. Le blocage physique des particules sera négligé car celles-ci sont au moins trois ordres de grandeur plus petites que les grains, donc si on évalue grossièrement la taille des pores à un dixième de la taille des grains, elles sont environ deux ordres de grandeur plus petites. Les particules ont un coefficient de diffusion moléculaire de $D_m = 1,47 \times 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$.

Une vingtaine d'expériences d'injection ont été réalisées à des vitesses dans les pores comprises entre 9×10^{-6} et 2×10^{-4} m/s. Le nombre de Peclet est alors compris entre 200 et 20 000. Dans ces ordres de grandeur, la dispersion mécanique est dominante [9, 36].

En complément des expériences d'injection simple, des injections "aller retour" ont été réalisées afin de tester le caractère réversible de la dispersion. Elles se basent sur les protocoles utilisés pour les expériences "en écho" décrites dans la littérature, c'est-à-dire que le sens d'injection est inversé avant que les particules atteignent l'extrémité de la colonne ; dans nos expériences, ce changement de sens est répété deux fois. Cela nous permet aussi d'augmenter la longueur de colonne traversée par les particules, tout en restant dans le champ magnétique.

3.2 Courbes de percée

Pendant les expériences IRM, les effluents sont récoltés et analysés dans environ 40% des expériences, afin de mesurer les quantités de particules éluées et vérifier qu'aucune rétention n'a eu lieu au cours de leur transport. Dans ces expériences, nous avons détecté en moyenne 90,5% des particules injectées, et l'écart-type sur ces données est de 9,9%. Nous pouvons donc considérer que l'adsorption est négligeable. Cet écart-type s'explique par le fait que l'erreur sur la détection des particules est importante. Cependant, il est possible qu'une partie des particules reste bloquée dans la colonne, comme expliqué précédemment, soit par blocage physique entre les grains, soit par adsorption sur des impuretés résiduelles qui auraient résisté au lavage.

Les courbes de percée sont aussi habituellement utilisées pour déterminer les caractéristiques de la dynamique du transport des particules dans les colonnes. La figure 3.1 montre quelques courbes de percée de nos expériences. On peut voir sur le graphique (c) que les courbes de percée des particules sont très semblables à la courbe de traçage au brome. Les particules se comportent donc de façon similaire à un traceur.

D'après la définition du nombre de Peclet, il augmente avec la taille des grains, et d'après la littérature la dispersion augmente avec le nombre de Peclet. Sur les courbes présentées

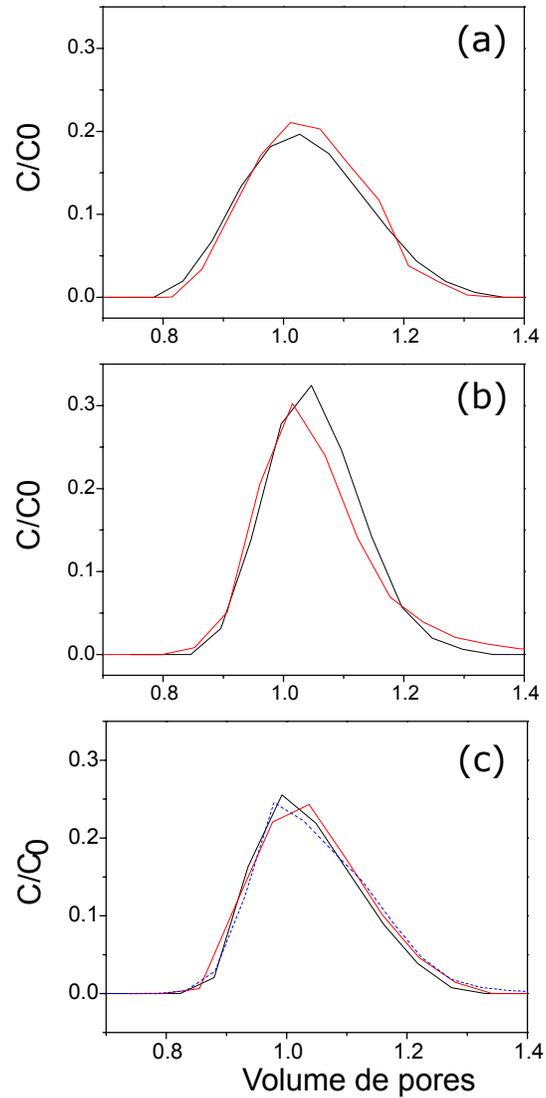


FIGURE 3.1: Courbes de percée des expériences à 2 vitesses différentes (10 ml/min en noir et 0,5 ml/min en rouge) dans (a) les grosses billes de verre (entre 710 et 1180 μm), (b) les petites billes de verre (425 et 710 μm) et (c) le sable (entre 200 et 250 μm). Une courbe de percée de traçage est présentée graphique (c) en pointillés bleu.

figure 3.1, le maximum de concentration relative pour la vitesse de 10 ml/min est de 0,25 dans le sable, de 0,32 dans les petites billes et 0,20 dans les grosses billes. Les différences de niveau sont faibles, et on note qu'elles ne suivent pas une tendance nette.

3.3 Images IRM pendant le transport

Quelques expériences IRM ont été suivies par imagerie, notamment trois "aller-retours" dans les trois matériaux différents, présentées figure 3.2. Nous pouvons voir que la forme de répartition des particules dans les billes de verre est courbe. Cela s'explique par la répartition lors de l'entrée des particules dans la colonne ; le point d'entrée étant central, le liquide situé au centre de la colonne avancera dans la direction de l'axe du poreux plus vite que le liquide situé aux extrémités. Il est même possible d'observer des zones mortes, mais ce n'est pas le cas ici (d'après [94]). Dans le sable, la forme du front n'est ni droite ni courbe, mais elle a une forme irrégulière. Ce type de répartition a aussi été observée lors de l'injection de particules $np+$ dans le sable (voir chapitre 4).

Les formes de répartition des particules montrent que l'écoulement du liquide se fait différemment dans les billes de verre et dans le sable. Cette différence se produit lors de l'entrée du liquide dans les colonnes, elle suppose des hétérogénéités du milieu poreux plus importantes à ce niveau des colonnes.

Il faut surtout noter que les formes de répartition des extrémités du pulse de particules au sein de la colonne, que nous appellerons les "fronts", restent constantes pendant le transport sur toute la longueur de la colonne. Ce constat est plus facilement visible à l'œil sur l'injection dans le sable, du fait de son allure hétérogène, mais il est valable dans les trois matériaux (voir l'exemple figure 3.3 dans les grosses billes). Cela montre que l'avancement des particules est le même en tous points de la colonne, et donc que la vitesse est homogène. Les irrégularités de forme des fronts ne sont pas atténuées pendant le transport, ce qui tend à prouver que la dispersion transverse est négligeable, et donc que la dispersion longitudinale est le processus principal en jeu. Certaines études ont montré qu'une dispersion transverse est présente dans ce type d'expérience [114], mais elle est environ dix fois plus faible que la dispersion longitudinale. Nous pourrions donc la négliger ici. Par ailleurs, ces deux dimensions de la dispersion peuvent être dissociées, donc *a priori* la dispersion transversale n'aurait pas d'impact sur nos résultats.

Lorsque le sens du courant est inversé, les formes des fronts n'évoluent pas non plus. Pour prouver cela, chaque image a été binarisée à l'aide d'un logiciel de traitement d'image (Image J) et les contours des pulses ont été isolés, puis superposés les uns aux autres. La figure 3.3 présente cette superposition pour l'expérience d'aller-retour dans les grosses billes

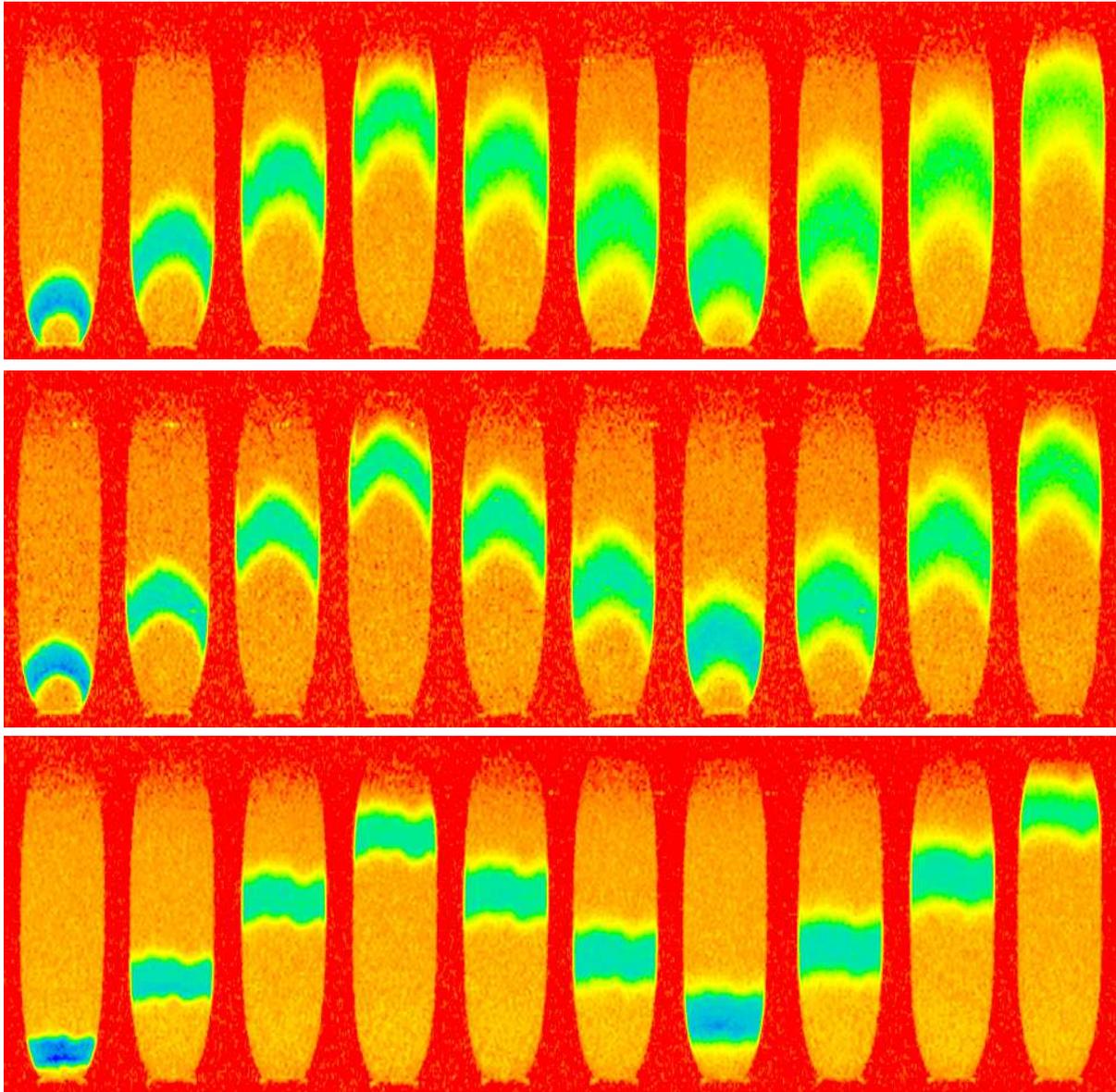


FIGURE 3.2: Images IRM des injections de $np-$ dans les grosses billes, les petites billes et le sable (de haut en bas).

présentée figure 3.2. Les fronts se superposent tous parfaitement, aucune tendance n'est notable pour aucun des deux sens de transport. Les légères fluctuations ne sont pas supérieures au bruit de la mesure. On note que la gravité ne semble pas impacter nos expériences.

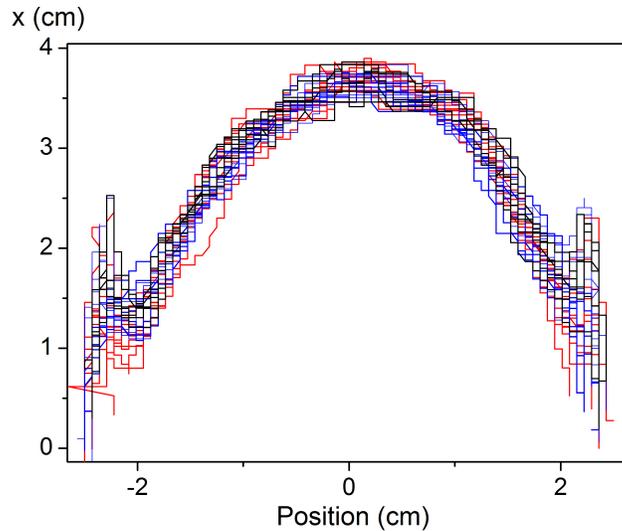


FIGURE 3.3: Superposition des fronts supérieurs des images présentées figure 3.2 pour les grosses billes. Premier aller en rouge, retour en bleu et deuxième aller en noir.

Par ailleurs, la courbure des fronts laisse à penser qu'une coupe verticale induirait une distribution en forme de Gaussienne, simplement à cause de cette distribution hétérogène dans la largeur de la colonne. Nous avons donc calculé les distributions verticales d'après les images sur une injection dans les grosses billes (la première montée de la figure 3.2, en haut à gauche). Rappelons que les images ne sont pas quantitatives à cause de la pondération T_1 et T_2 (voir les explications au chapitre 2, paragraphe 2.3.2.5); nous utilisons donc le même logiciel de traitement d'image pour mesurer les niveaux de gris. Puis le minimum (la zone la plus claire) est attribué au maximum de concentration observé sur les profils. Il faut préciser que les paramètres des images ont été choisis de façon à éviter la saturation. Malgré le fait que ces profils ne sont pas quantitatifs, mais nous pouvons considérer leur forme. Ils sont présentés figure 3.4. On note que l'effet de la dispersion est déjà visible par l'élargissement des courbes et la baisse du maximum. La première courbe présente déjà une forme étalée, contrairement à la forme de dirac que l'on pourrait attendre des modalités d'injection.

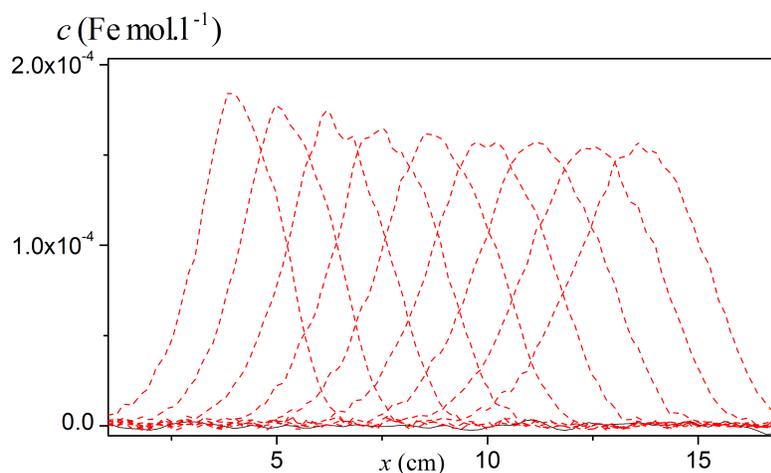


FIGURE 3.4: Profils de concentration calculés à partir des images pour la première montée du test figure 3.2 dans les grosses billes, à la même vitesse.

3.4 Profils de distribution des particules

Des mesures de profils avec la séquence "double écho de spin" (notée DE) permettent d'observer plus directement et de façon quantitative les distributions de particules au sein du milieu poreux. Les profils IRM sont normalisés par le profil initial, sans particules, pour isoler l'effet des particules. Ils sont ensuite convertis en concentration à l'aide des équations présentées chapitre 2. La figure 3.5 montre les séries de profils pour une expérience à une vitesse d'environ 5 ml/min dans chaque matériau. On peut voir que les profils gardent globalement la même forme sur la longueur de la colonne. L'effet de la dispersion est cependant visible dans certains cas. Pour quantifier cela, nous pouvons superposer les profils en rapportant leur avancée au temps écoulé et à la vitesse. La figure 3.6 montre ces superpositions. Le graphique (a) montre une très bonne superposition des courbes, alors que les graphiques (b) et (c) montrent un fort impact de la dispersion. Ainsi, pour des nombres de Peclet proches, la dispersion peut être variable.

Les images étant des moyennes de concentration en particules sur une tranche de 5 mm, le reste de l'échantillon n'est donc pas analysé, alors que les profils mesurent la totalité de l'échantillon. Pour s'assurer de la représentativité des images, nous pouvons comparer directement par superposition les profils calculés à partir des images avec les profils intégraux, figure 3.7. Ils montrent des formes très similaires. Les légères différences observées viennent du fait que le temps de mesure n'est pas exactement le même, et aussi du fait que les images

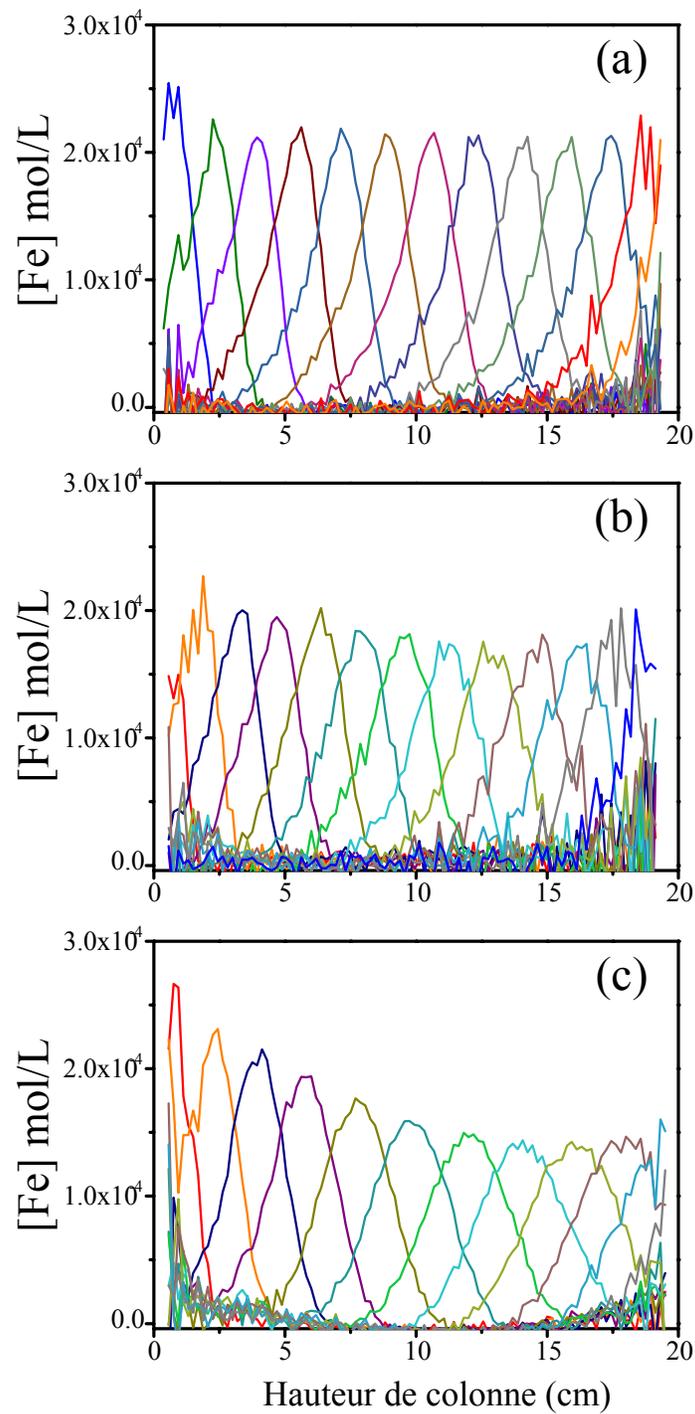


FIGURE 3.5: Séries de profils IRM à environ 5 ml/min, dans chaque matériau (a : sable, b : petites billes, c : grosses billes). Le liquide est injecté de bas en haut (de gauche à droite sur les graphiques)

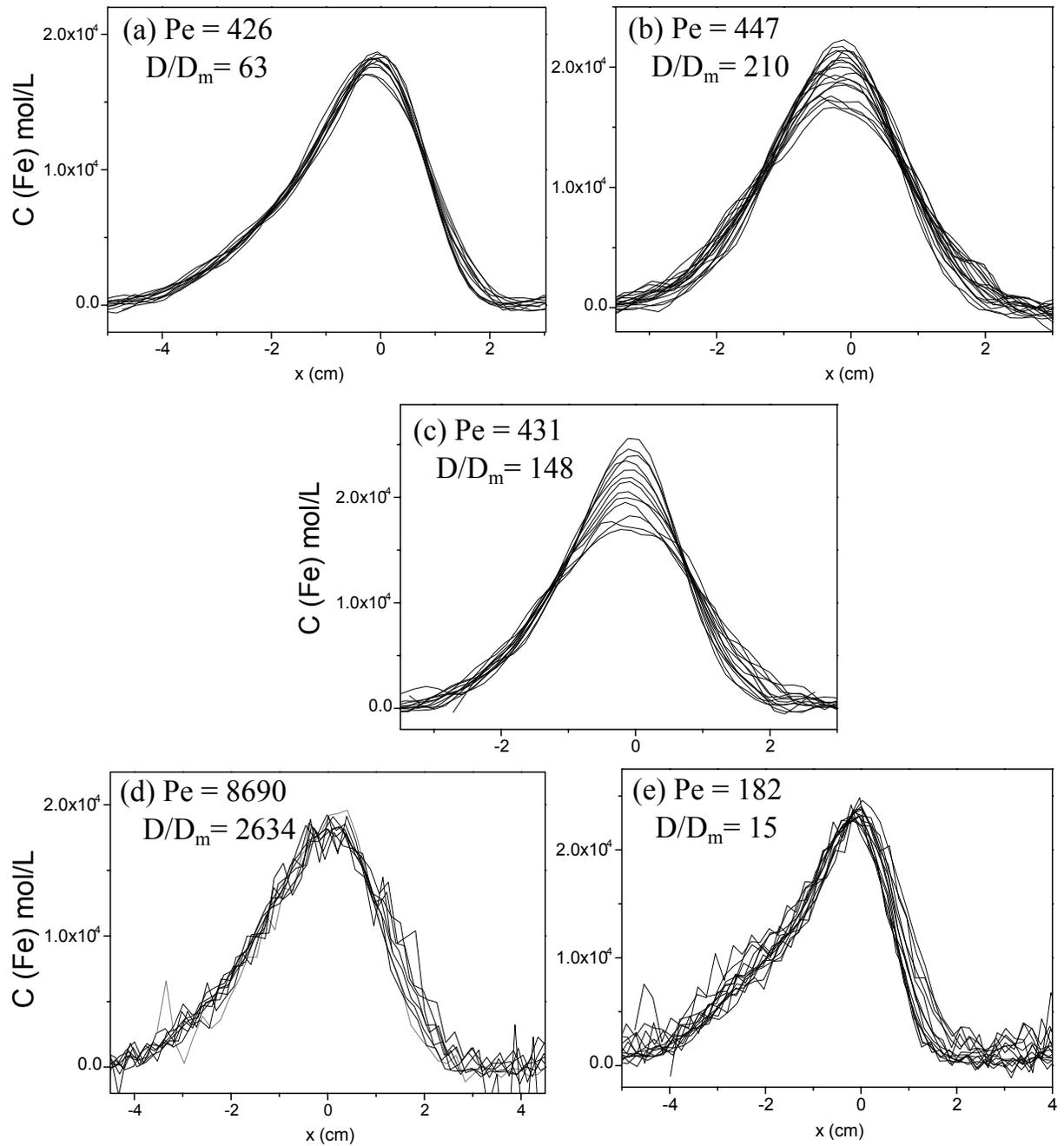


FIGURE 3.6: Superposition de profils enregistrés pendant le transport des particules : dans les petites billes (a) et dans les grosses billes (b et c) à des Peclet proches mais montrant des coefficients de dispersion différents ; et superposition de profils enregistrés dans les grosses billes (d) et dans le sable (e) à des Peclets et coefficients de dispersion très différents.

n'intègrent pas tout l'échantillon. Cela montre que les images sont représentatives de la répartition des particules dans la colonne, donc que la forme du pulse reste la même pendant le transport des particules dans l'ensemble de l'échantillon. Par conséquent, la forme du pulse ne peut provenir que des déformations en entrée de colonne. La dispersion va ensuite étendre ces déformations.

Les expériences dans les autres types de matériaux ont abouti aux mêmes conclusions.

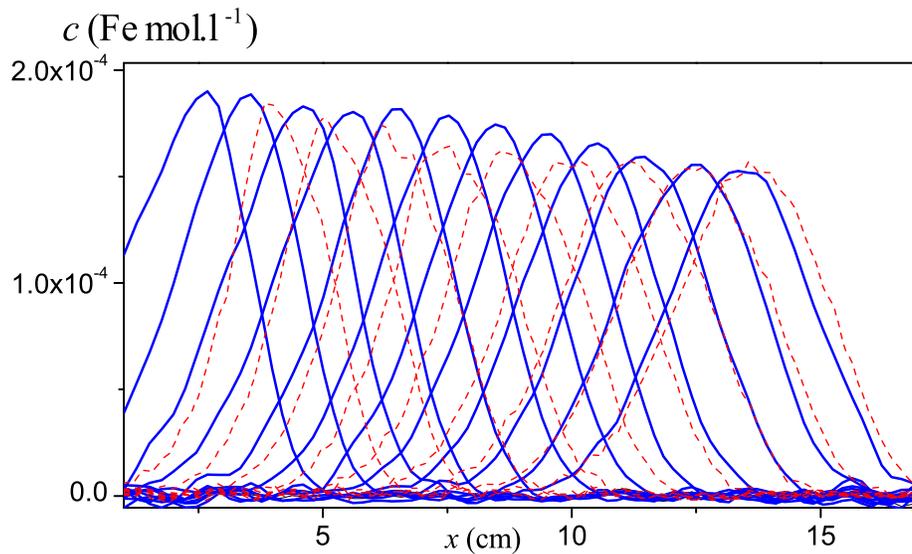


FIGURE 3.7: Profils de concentration mesurés par "double écho" (en bleu) et à partir des images (en rouge pointillés) pour la première montée du test figure 3.2 dans les grosses billes, à la même vitesse.

3.5 Estimation de la dispersion

D'après les résultats expérimentaux, les particules se répartissent de façon hétérogène dès leur entrée dans la colonne. Puis, elles progressent toutes à la même vitesse, reproduisant la même forme de pulse tout au long de leur transport (d'après les images). Cependant on observe que le pulse s'élargit et le maximum de concentration diminue : l'effet de la dispersion est visible de façon globale sur les profils. Cet effet peut être quantifié par l'estimation du coefficient de dispersion D .

Théorie

A l'échelle du pore, nous pouvons faire l'hypothèse que la concentration en particules en tout point s'étale, sous l'action de la dispersion. A l'échelle globale de la colonne, les hétérogénéités de répartition sur le plan transverse peuvent compliquer l'observation de la dispersion. Pour analyser les profils en tenant compte de ces hétérogénéités, nous pouvons considérer que la suspension est répartie dans le milieu sous forme de doigts longitudinaux au sein desquels les particules sont plus ou moins avancées par rapport à l'axe central de l'échantillon. Tous les doigts avancent à la même vitesse et ont une épaisseur constante. Le schéma présenté figure 3.8 illustre ce principe.

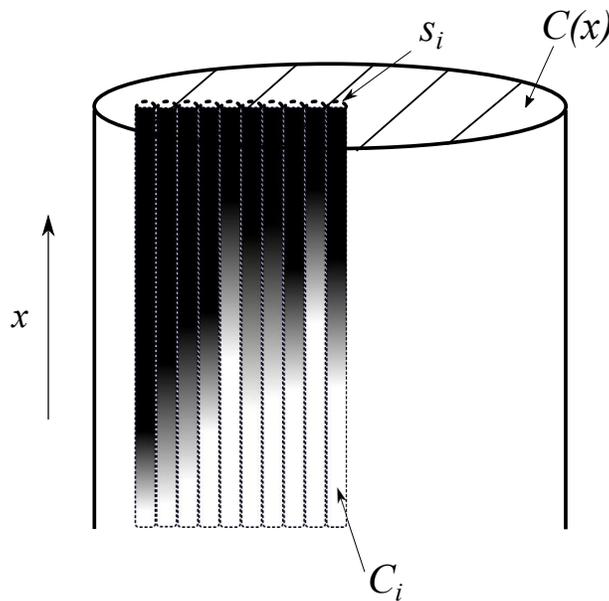


FIGURE 3.8: Schéma du principe de calcul utilisé dans le texte.

Méthode de calcul

Suivant ces hypothèses, nous pouvons détailler une théorie qui nous permettra d'estimer le coefficient de dispersion de nos expériences, à partir de l'étalement des profils.

D'après les conditions expérimentales, la vitesse d'avancée du liquide pendant l'expérience est constante. L'adsorption des particules est nulle ou négligeable, donc aucun retard par adsorption n'est attendu. L'ordre de grandeur nanométrique des particules implique qu'il n'y a pas d'exclusion de volume près des pores. Nous pouvons donc dire que les particules avancent à une vitesse constante au sein du milieu, égale à la vitesse du fluide.

Faisons l'hypothèse que la dispersion des particules se manifeste par l'étalement sous forme de gaussienne définie par un coefficient D .

L'évolution de la concentration en particules $C(x, t)$ dans un doigt en fonction du temps s'exprime par la loi de transport selon laquelle $C(x, t)$ est définie par la somme d'un terme de convection à la vitesse v et un terme de dispersion qui traduit l'aplatissement des profils :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (3.1)$$

D'après cette équation, on peut écrire la solution particulière selon laquelle une particule lâchée à $t = 0$ en un point x_0 , pourra se retrouver en x à un instant t selon la densité de probabilité :

$$P_{x_0}(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{(x - x_0 - vt)^2}{4Dt}\right) \quad (3.2)$$

Cette fonction $P(x, t)$ est une gaussienne qui part de x et se décale à la vitesse v en s'étalant à la "vitesse de dispersion" D .

La solution générale de cette équation dans un doigt exprime le profil de concentration comme l'évolution de la concentration initiale $C_0(x)$ à $t = 0$ d'après une distribution de particules selon x au prorata des valeurs de la fonction C_0 . Le devenir de chaque particule étant exprimé par $P_{x_0}(x, t)$, alors l'ensemble du profil dans un doigt est une somme de fonctions $P_{x_0}(x, t)$ dans laquelle x_0 est pondéré par $C_0(x_0)$:

$$C(x, t) = \int_{x_0=-\infty}^{+\infty} C_0(x_0) P_{x_0}(x, t) dx_0 = \int_{x_0=-\infty}^{+\infty} C_0(x_0) P_0(x - x_0, t) dx_0 \quad (3.3)$$

Le profil total de concentration est obtenu en sommant les doigts. Nous pouvons donc poser, pour n doigts numérotés de $i=1$ à n représentant chacun une fraction de la section totale s_i , le profil de concentration dans chaque doigt à $t > 0$ tel que :

$$C_i(x, t) = \int_{x_0=-\infty}^{+\infty} C_{0,i}(x_0) P_0(x - x_0, t) dx_0 \quad (3.4)$$

Alors on peut écrire le profil total selon la somme de tous les doigts :

$$C_{total}(x, t) = \sum_{i=1}^N s_i C_i(x, t) \quad (3.5)$$

Ce qui revient donc à écrire :

$$C_{total}(x, t) = \sum_{i=1}^N \left(s_i \int_{x_0=-\infty}^{+\infty} C_{0,i}(x_0) P_0(x - x_0, t) dx_0 \right) \quad (3.6)$$

$$= \int_{x_0=-\infty}^{+\infty} \left(\sum_{i=1}^N s_i C_{0,i}(x_0) \right) P_0(x - x_0, t) dx_0 \quad (3.7)$$

$$= \int_{x_0=-\infty}^{+\infty} C_{total}(x_0, t = 0) P_0(x - x_0, t) dx_0 \quad (3.8)$$

Le profil initial total étant exprimé ici par $C_{total}(x_0, t = 0)$, on retrouve l'équation 3.3. Le raisonnement global apporte donc un résultat équivalent à celui doigt par doigt, même si le profil ne décrit pas une répartition homogène de traceur dans les directions transverses. Nous pouvons donc baser notre étude sur un modèle de dispersion 1D décrit par l'équation 3.1. La condition essentielle de ce raisonnement est que la vitesse du fluide doit être la même dans tous les doigts.

Nous allons donc ajuster l'équation 3.8 sur les profils de concentration aux moindres carrés, par ajustement de la vitesse v , du coefficient de dispersion D , et de la concentration initiale C_0 . Pour ajuster C_0 , une représentation paramétrique sera utilisée à partir d'une juxtaposition de gaussiennes à des positions x_n choisies arbitrairement suffisamment serrées sur la zone occupée par le profil initial :

$$C_{0,total}(x) = \sum_{n=1}^M \frac{a_n}{\sqrt{2\pi l_n^2}} \exp\left(-\frac{(x-x_n)^2}{2l_n^2}\right) \quad (3.9)$$

On peut alors modifier directement l'équation 3.8 pour obtenir une forme analytique :

$$C_{total}(x, t) = \sum_{n=1}^M \frac{a_n}{\sqrt{\pi(2l_n^2 + 4Dt)}} \exp\left(-\frac{(x-x_n-vt)^2}{2l_n^2 + 4Dt}\right) \quad (3.10)$$

Finalement nous ajusterons l'équation 3.10 à nos données, avec comme paramètres v , D , a_n , l_n . Pour garder un problème bien posé avec une solution unique sur le plan mathématique, quelques contraintes sont établies : la positivité des a_n et des valeurs de largeurs l_n assez proches des pas d'écartement entre les x_n sur l'axe x . Bien qu'elle soit connue, la vitesse est ajustée aux données, puis la correspondance avec la vitesse mesurée expérimentalement est vérifiée. De cette façon, le programme n'est pas interrompu dans le cas d'une imperfection expérimentale.

Cette méthode de calcul est appliquée à tous les suivis IRM afin d'estimer le coefficient de dispersion. Un programme a été développé par Stéphane RODTS pour effectuer ce calcul de façon automatique, pour traiter rapidement un grand nombre de données.

Conjointement au calcul de D , le programme corrige les profils des distorsions de l'axe qui peuvent affecter les mesures aux bords de l'antenne NMR (les colonnes mesurent 21,5 cm, alors que l'antenne permet de mesurer 20 cm environ). Ensuite, des fluctuations de la ligne de base peuvent se produire pendant la mesure à cause de changements de température dans l'antenne, et de l'électronique. Cela est visible particulièrement sur les mesures de longue durée (plusieurs heures). Elles sont corrigées par multiplication d'une ligne de base fixe et un coefficient de fluctuation. Le programme ajuste ensuite l'équation de transport, et calcule l'incertitude sur les valeurs ajustées. La correspondance des ajustements avec les

données a systématiquement été vérifiée visuellement.

Un programme complémentaire a été écrit pour permettre l'estimation du coefficient de dispersion à partir des courbes de percée, en utilisant la technique de calcul traditionnelle. Pour cela, la distribution d'entrée des particules dans la colonne est supposée former un créneau parfaitement carré. L'équation 1D d'advection dispersion (équation 3.1) est appliquée à cette distribution initiale, avec le même procédé de convolution gaussienne, et la courbe de percée est ainsi calculée et ajustée aux moindres carrés sur les données.

Résultats

Tous les résultats sont présentés en annexe 6.6. Les coefficients calculés à partir des profils IRM sont entre 10^{-6} et 10^{-3} cm^2/s selon la vitesse et le milieu poreux. La figure 3.9 montre que D augmente avec la vitesse entre 0,001 et 0,15 cm/s . Au delà de cette valeur, une augmentation plus légère peut être notée. Par ailleurs, comme attendu, plus le matériau poreux est fin, plus D est petit. Ici, un coefficient de dispersion est calculé pour chaque "aller" dans les colonnes, donc une expérience "d'aller retour" représente 3 points sur le graphique (les symboles vides).

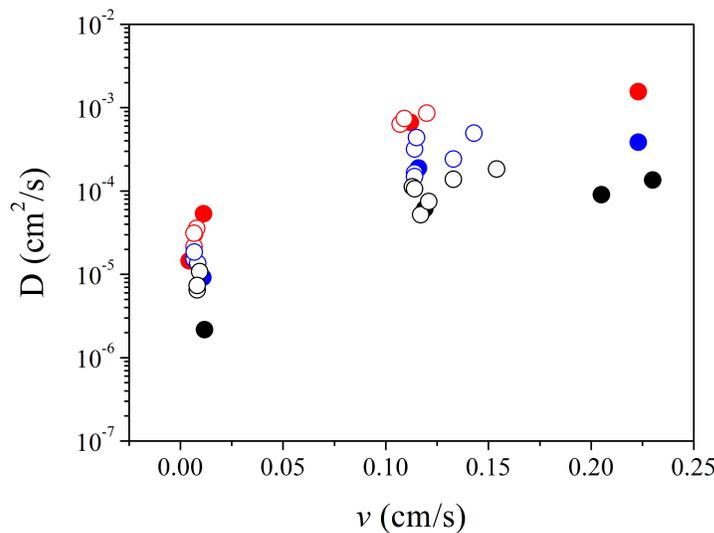


FIGURE 3.9: Coefficients de dispersion calculés à partir des profils IRM, en fonction de la vitesse v dans les pores et du milieu poreux (noir : sable, bleu : petites billes et rouge : grosses billes). Les symboles pleins représentent les expériences simples et les symboles vides représentent les "aller retours".

Les coefficients de dispersion peuvent être comparés aux données de la littérature. La figure 3.10 montre cette comparaison : les droites en pointillés représentent les données de la littérature, et les points montrent les données calculées à partir des profils. On remarque qu'aucune tendance n'est visible en fonction du type de matériau poreux. Tous les points sont dispersés (dans le sens "éparpillés") autour d'une droite (à l'échelle logarithmique). L'origine de cet éparpillement peut provenir de variations de vitesse locales non prises en compte par notre méthode de calcul, ainsi que des erreurs sur les mesures liées au bruit IRM. Pourtant, les données IRM utilisées ici sont nombreuses : pour chaque expérience, entre 17 et plus de 100 profils (chacun composé de 128 points) sont utilisés pour calculer le coefficient de dispersion. Le bruit lié à la mesure IRM est donc "atténué" par cette abondance de profils, et malgré cela nous observons une forte "dispersion" des coefficients de dispersion calculés.

Rappelons que la majorité des données de la littérature se basent sur l'unique courbe de percée pour estimer ce coefficient. Cette dispersion des coefficients est aussi remarquée dans la littérature, et elle est attribuée aux différences d'empilement des grains de matériau poreux.

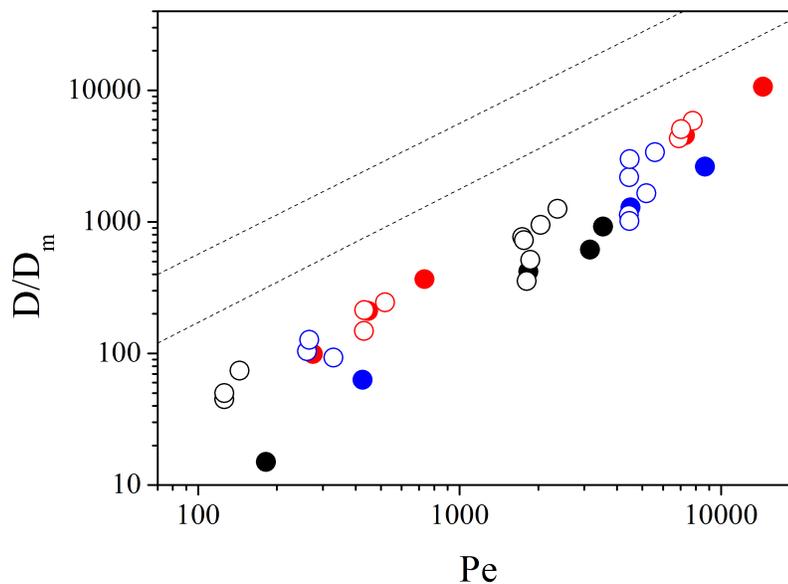


FIGURE 3.10: Coefficients de dispersion D calculés à partir des profils IRM, divisés par le coefficient de diffusion moléculaire en fonction du nombre de Peclet et du type de matériau (noir : sable, bleu : petites billes et rouge : grosses billes). Les symboles pleins représentent les expériences simples et les symboles vides les expériences "d'aller retour". Les lignes pointillées représentent les limites des données de la littérature.

Les valeurs obtenues à partir des données de percée sont ajoutées au graphique précédent, sur la figure 3.11. Trois points sont contenus entre les droites représentant les données de la littérature (il s'agit des expériences dans le sable, le matériau le plus fin). Le reste des points sont légèrement sous les droites, ils sont alignés le long d'une droite parallèle. On a en moyenne $D/D_m = 1,4 \times Pe$, alors que la littérature donne un facteur de 1,8. Nous pouvons dire que nos données de percée sont proches de celles de la littérature.

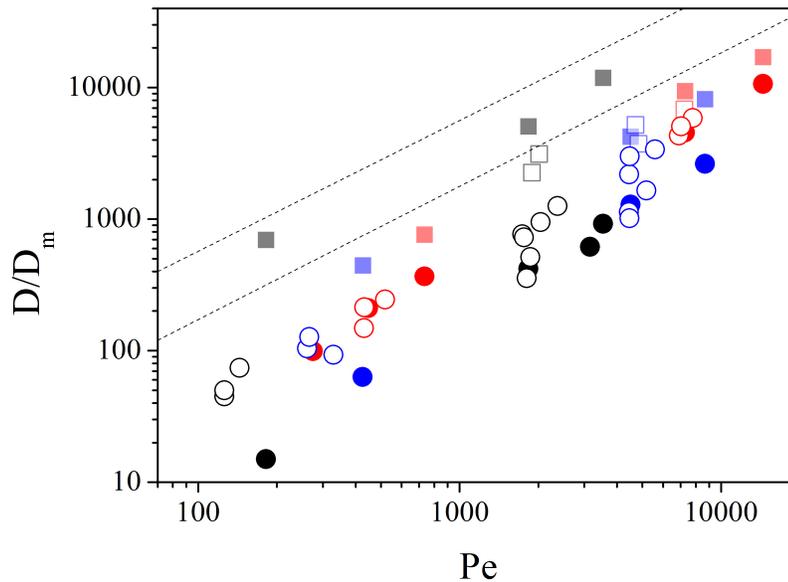


FIGURE 3.11: Coefficients de dispersion D calculés à partir des courbes de percée (carrés) et à partir des profils IRM (ronds), divisés par le coefficient de diffusion moléculaire en fonction du nombre de Peclet et du type de matériau (noir : sable, bleu : petites billes et rouge : grosses billes). Les symboles pleins représentent les expériences simples et les symboles vides les expériences "d'aller retour". Les lignes pointillées représentent les limites des données de la littérature.

En comparaison avec les valeurs obtenues par les profils, les coefficients calculés à partir des données de percée sont beaucoup plus grands (d'un facteur 4 environ). Cela confirme l'hypothèse selon laquelle l'entrée (et la sortie) du pulse dans la colonne a un impact important sur la répartition des particules. Par conséquent, les courbes de percée résultent de la déformation initiale du pulse en entrée, puis de l'effet de la dispersion, et enfin d'une autre déformation à cause de la sortie de colonne. En effet, l'entrée et la sortie de la colonne se fait par un point central, donc un retard pourra être observé pour les particules occupant les zones situées le plus loin du centre de la colonne. L'importance de ces effets d'entrée

pourrait donc être minimisée en utilisant un échantillon suffisamment long pour que l'effet de la dispersion devienne prédominant. Les expériences "d'aller retour" correspondent à un rallongement du parcours des particules dans le milieu ; les coefficients calculés sur les courbes de percée de ces expériences sont en effet plus petits, et plus proches des coefficients calculés par les données IRM.

Les valeurs obtenues par mesures directes de l'évolution de la distribution des concentrations sont en moyenne 8 fois plus petites que celles de la littérature. Elles s'approchent des valeurs mesurées par gradient de champ pulsé. Ces mesures sont aussi directes, mais sur de petites distances qui n'excèdent pas la taille de quelques grains. Cela renforce notre hypothèse selon laquelle les données de percée ne sont pas uniquement le reflet de la dispersion, et par conséquent le coefficient de dispersion est largement sur-estimé.

D'autre part, les données se trouvent grossièrement alignées sur une droite (à l'échelle logarithmique) en-dessous de la droite inférieure de la littérature, et en moyenne on trouve $D/D_m = 0,5 \times Pe$. Cette valeur est significativement inférieure à celle de la littérature (en moyenne 1,8) et à celle obtenue par les courbes de percée (en moyenne 1,4). Les valeurs IRM peuvent être représentées par la fonction :

$$\frac{D}{D_m} = 0,16 \times Pe^{1,1} \quad (3.11)$$

3.6 Conclusion

Les expériences de transport de $np-$ dans trois matériaux modèles de porosités différentes ont été suivies par images et profils IRM dans le but d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives. Les effluents ont été collectés pendant les mêmes expériences. Ces observations, indirectes par les effluents et directe par IRM, ont permis une étude complète inédite du transport de nanoparticules sans adsorption dans les milieux poreux.

Les images ont montré que les particules ne se répartissent pas de façon homogène au sein de la colonne, mais elles progressent à la même vitesse en tout point.

La dispersion est mesurée par l'évaluation du coefficient de dispersion à partir des courbes de percée et des profils IRM. Les coefficients calculés à partir des courbes de percée sont beaucoup plus proches des données de la littérature que ceux estimés à partir des profils IRM. Ces derniers, dont la précision est grande à cause du nombre important de profils par expérience, sont distribués autour d'une droite (dans une échelle logarithmique) située bien au dessous des données de littérature. Cela semble indiquer que des artéfacts de mesure (dûs aux effets d'entrée et de sortie des liquides dans le milieu) ont entraîné depuis de nombreuses années une surestimation du coefficient de dispersion. Nous avons effectué des expériences

"aller-retour" qui permettent d'allonger artificiellement la longueur de la colonne ; les résultats de dispersion sont moins impactés par les effets d'entrée et se rapprochent des données purement internes. Les effets interprétés comme une dispersion ne sont certainement présents que dans les systèmes d'étude de laboratoire, et leur prise en compte pourrait entraîner une surestimation de la dispersion dans les milieux naturels en particulier. Cette surestimation avait été suggérée par les études de gradient de champ pulsé à petite échelle (quelques grains), et notre étude offre une vision plus globale toujours interne, et sur une plus grande échelle.

Chapitre 4

Etude de l'adsorption de colloïdes en milieux poreux modèles

Nous avons vu qu'il existe de nombreux mécanismes qui peuvent mener à la rétention de particules colloïdales dans les sols. Dans le but d'améliorer leur compréhension, nous allons étudier dans ce chapitre les dynamiques d'adsorption électrostatique entre une surface (ici un sable) et une particule. Nous allons détailler trois expériences d'adsorption à différentes vitesses, et nous pourrons étudier la répartition des particules à l'aide d'images et de profils IRM. Nous verrons que l'interprétation du signal IRM devient plus compliquée lorsque des particules adsorbées et en suspension sont présentes simultanément dans le même échantillon. Nous tenterons de le comprendre afin de définir la dynamique d'adsorption pendant le transport.

Sommaire

4.1	Description des expériences	84
4.2	Résultats de l'analyse des effluents	84
4.3	Distribution des particules en fin d'expérience	85
4.4	Profils pendant le transport et l'adsorption	92
4.5	Analyse des dynamiques de transport et d'adsorption	98
4.5.1	Transport	98
4.5.2	Adsorption	98
4.5.3	Transport et adsorption	99
4.6	Conclusion	100

4.1 Description des expériences

Des expériences de transport et d'adsorption ont été réalisées selon les mêmes protocoles que les expériences de transport décrites au chapitre 3, sauf que les particules injectées sont les particules $np+$, chargées positivement. Le sable étant nettoyé de toute impureté et le liquide d'injection étant de l'eau pure, les surfaces du milieu poreux sont chargées négativement. Par conséquent, on attend une forte adsorption due aux interactions électrostatiques. Les autres types d'adsorption en milieu saturé (aux interfaces eau - air et le blocage physique, voir Chapitre 1) sont négligées dans nos conditions expérimentales.

Trois vitesses d'injection sont testées afin d'étudier l'effet de la vitesse sur les dynamiques d'adsorption. Les volumes injectés sont légèrement variables d'une injection à l'autre. Les paramètres des injections sont présentés dans le tableau 4.1.

	N° colonne	A	B	C
Concentration (mol/L)		$3,5 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$	$3,5 \times 10^{-4}$
Flux ($\mu\text{m/s}$)		11,9	41,9	60,3
Volume injecté (ml)	injection 1	28,9	24,8	30,3
	injection 2	28,0	19,8	29,7
	injection 3	42,6	24,5	30,0
	injection 4		29,7	29,9
	injection 5		29,6	17,8

TABLEAU 4.1: Détails des expériences de transport et d'adsorption dans le sable

Les dynamiques de transport et d'adsorption sont suivies par analyse des effluents, et en parallèle par le suivi IRM (mesure de profils pendant les injections, et d'images en fin d'injection).

4.2 Résultats de l'analyse des effluents

Lors des expériences, les effluents sont échantillonnés et analysés. Dans la colonne A, 3 injections (soit 99,5 ml de suspension) sont faites et les particules ne sont pas détectées en sortie. Dans la colonne B, aucune particule n'est détectée après 4 injections (soit un total de 108,8 ml de suspension). Lors de la 5^e injection (de 29,6 ml), 16% des particules sont détectées en sortie. Enfin, dans la colonne C, aucune particule n'est détectée après 3 injections (soit 89,9 ml de suspension) puis 28 et 63% des particules injectées ont été détectées en sortie suite aux injections 4 et 5 respectivement (de 29,9 et 17,8 ml).

En résumé, les particules restent toutes adsorbées dans la colonne jusqu'à plus de 100 ml de suspension de particules injectée. Puis, une grande partie des particules injectées sont

retrouvées en sortie. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que les particules saturent tous les sites d'adsorption possible avant de pouvoir traverser totalement la colonne sans s'adsorber.

En s'appuyant sur cette hypothèse, nous pouvons calculer la capacité maximale d'adsorption du sable en divisant les quantités de particules restant dans les colonnes à la fin de toutes les injections par la masse de sable de la colonne. Ainsi, les taux d'adsorption dans le sable calculés dans les colonnes B et C sont respectivement de 8.7×10^{-8} et 7.8×10^{-8} moles par gramme de sable sec. Ce calcul n'a pas pu être effectué pour la colonne A car les 3 injections n'ont pas suffi à saturer la colonne. Cela est lié à des contraintes horaires et techniques.

Il faut noter que les observations faites en sortie de colonne impliquent *a priori* que lorsqu'elles se déposent, les particules restent fortement attachées au sable : elles ne sont ensuite pas détachées dans la suite de l'expérience. Cette observation est attendue ; en effet, les particules sont de charge opposée au sable, donc si elles sont interceptées, elles vont s'adsorber dans le minimum primaire (d'après la théorie DLVO). Elles n'auront donc pas de raison de se détacher, à moins qu'une forte perturbation du milieu n'aie lieu telle qu'une modification brutale de la force ionique ou du flux ; or, ce n'est pas le but de cette expérience.

4.3 Distribution des particules en fin d'expérience

Les profils IRM mesurés avec la séquence "double écho de spin" (notée DE) offrent une vision interne et dynamique de l'expérience. Dans un premier temps, nous allons étudier les profils enregistrés en fin d'expérience, lorsque toutes les particules puis trois volumes de pores d'eau pure ont été injectés. Les profils sont alors stables et montrent uniquement les concentrations en particules adsorbées, car toutes les particules en suspension sont soit adsorbées, soit elles ont quitté l'échantillon.

Pour commencer l'analyse, la figure 4.1 montre le profil final mesuré à la fin de la première injection de la colonne C. Ce profil est directement obtenu lors du 2^e écho. Son aspect bombé est notable sur tous les profils, et il s'explique par les inhomogénéités de gradient. Il est ensuite normalisé par le profil sans particules pour visualiser l'effet des particules, ce qui permet d'annuler l'effet bombé. Le profil est recentré sur la hauteur de colonne, les extrémités étant repérées grâce aux pics sur profil brut (figure 4.2). Puis, l'intensité du profil est convertie en concentration comme présenté dans le chapitre 2 (figure 4.3). La valeur de R_{ads} est définie pour chaque colonne à partir des profils finaux et de la quantité de particules injectées, grâce aux équations présentées au chapitre 2. La valeur moyenne est de $R_{ads} = 4,5 \times 10^8 \text{g.s}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ avec un écart-type de 16% entre toutes les colonnes. Entre 0 et 5 cm, l'atténuation du signal DE est presque constante (voir figure 4.2), ce qui signifie que les particules s'adsorbent jusqu'à un maximum qui est le même en tout point. Suite à la première injection, les particules s'adsorbent donc sur les cinq premiers centimètres de matériau poreux.

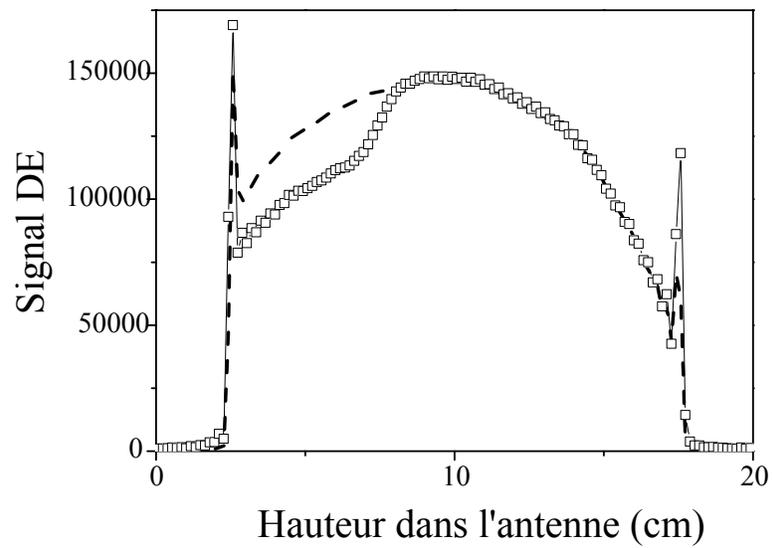


FIGURE 4.1: Profil DE à la fin de l'injection 1 dans la colonne C (symboles) et profil initial dans la colonne (ligne pointillée).

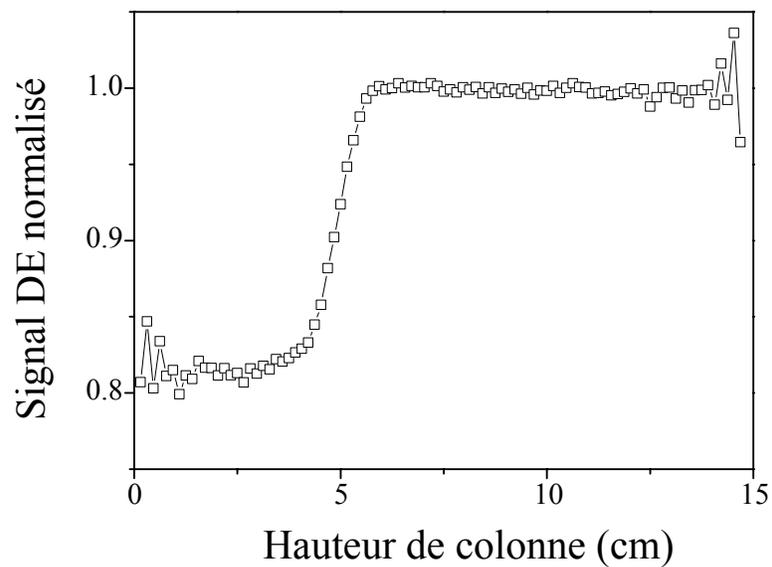


FIGURE 4.2: Profil DE à la fin de l'injection 1 dans la colonne C (symboles sur la figure 4.1) normalisé par le profil sans particules (pointillés sur la figure 4.1).

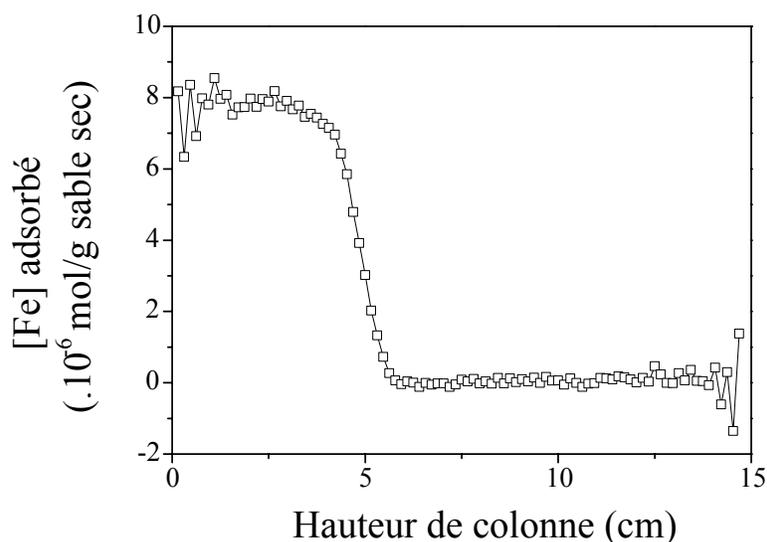


FIGURE 4.3: Profil DE présenté figure 4.2 convertit en concentrations (à la fin de l'injection 1 dans la colonne C).

Chaque profil final est ainsi converti, pour étudier l'adsorption d'une injection à l'autre au sein d'une colonne de sable. La figure 4.4 présente les profils finaux (en concentrations) pour chaque injection de particules dans les trois colonnes étudiées. Nous pouvons constater que le plateau remarqué suite à la première injection de la colonne C s'étend au fil des injections ; les particules s'adsorbent jusqu'à une valeur relativement constante matérialisant un maximum. Nous pouvons donc confirmer l'hypothèse que les particules saturent les sites d'adsorption du sable. Cela est en accord avec l'absence de particules détectées en sortie de colonne, jusqu'à la saturation du milieu.

Les séries de profil des trois colonnes présentent des résultats comparables. Chaque profil peut se décomposer en un plateau qui matérialise le maximum d'adsorption, à partir de l'entrée de la colonne et jusqu'à une diminution brutale de la concentration qui s'étend sur 1 à 2 cm. Cette diminution sera appelée par la suite "le front". Remarquons ici deux effets importants :

- le niveau du plateau n'évolue pas d'une injection à l'autre dans les colonnes A et B, et une faible augmentation peut être notée dans la colonne C ;
- le front garde une forme similaire d'une injection à l'autre, mais elle varie légèrement d'une colonne à l'autre.

Le processus de transport et d'adsorption paraît donc relativement simple : les particules entrent dans la colonne, occupent progressivement les premiers sites qu'elles rencontrent, et saturent la région jusqu'à un maximum (le plateau). Cette zone ne pourra alors (presque) plus accepter de particules. Les prochaines particules injectées devront voyager plus loin dans la colonne avant de rencontrer de nouveaux sites d'adsorption disponibles. Elles coloniseront

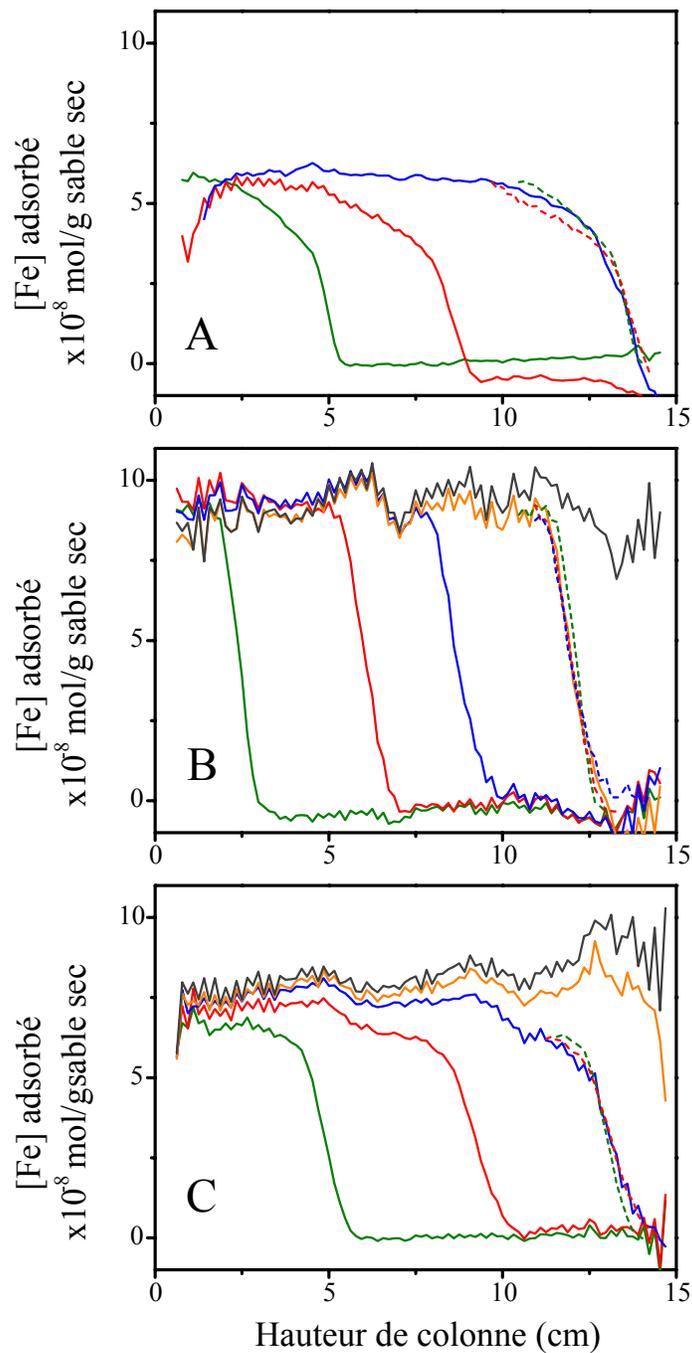


FIGURE 4.4: Profil de concentrations en particules adsorbées après chaque injection (1 : vert, 2 : rouge, 3 : bleu, 4 : orange, 5 : noir) pour les différentes vitesses : A = $11.9 \mu\text{m/s}$, B = $41.9 \mu\text{m/s}$, C = $60.3 \mu\text{m/s}$. Les lignes en pointillés représentent les fronts mesurés pour les autres injections dans la même colonne, superposés afin de mettre en évidence la similitude de forme.

alors la région suivante, jusqu'au même maximum (puisqu'il s'agit du même matériau). Maintenant que le processus de transport et d'adsorption global est compris, nous pouvons étudier en détail chacun des deux points énoncés ci-dessus.

Il est possible d'observer de légères fluctuations du niveau du plateau. Cela peut s'expliquer par le bruit des mesures. Cependant certaines fluctuations sont constantes d'un profil final à l'autre, ce qui montre qu'elles peuvent venir d'inhomogénéités propres au remplissage des colonnes, qui entraîneraient alors une diminution de la surface spécifique du sable et donc une baisse du nombre de sites d'adsorption disponibles. Les fluctuations du plateau sont les plus importantes pour la colonne C, pour laquelle la vitesse d'injection la plus grande a été utilisée. Il faut noter que la longueur de front est plus étendue que pour les autres colonnes. Il est donc possible que la vitesse aie un effet sur la dynamique d'adsorption des particules. En effet, aux faibles vitesses, les particules ont le temps d'explorer les pores afin de trouver un site d'adsorption disponible et saturer le pore alors qu'à la vitesse la plus grande, ce temps est limité et les pores ne peuvent alors pas être totalement saturés.

Les niveaux des plateaux d'adsorption sont en moyenne de $5,8 \times 10^{-8}$ mol/g, $8,9 \times 10^{-8}$ mol/g, et $7,1 \times 10^{-8}$ mol/g pour les colonnes A, B et C respectivement. Ils ne sont pas fonction de la vitesse d'injection puisqu'ils ne montrent pas de tendance.

On peut attribuer les différences de remplissage d'une colonne à l'autre en partie aux erreurs expérimentales : le bruit sur la mesure IRM, les fluctuations de la ligne de base, l'influence des fluctuations de températures dans l'antenne d'un jour à l'autre sur la mesure (et donc d'un échantillon à l'autre), et l'estimation des quantités de particules injectées, puisque le calcul du taux de remplissage est estimé à partir du R_{ads} , lui-même ajusté aux données IRM en fonction de la quantité de particules injectées. Cependant, les différences sont telles que l'on peut envisager un effet dû aux hétérogénéités de remplissage des colonnes, qui induisent des différences de couverture du sable.

La valeur moyenne de couverture du sable mesurée par IRM est de $7,3 \times 10^{-8}$ mol/g.

Nous avons vu que les formes des fronts des profils d'adsorption sont globalement constants d'une injection à l'autre au sein de la même colonne mais présentent des différences d'une colonne à l'autre. La superposition des fronts présentée figure 4.4 montre cet effet. Cela montre que les particules avancent de façon homogène sur l'ensemble de l'échantillon pendant chaque expérience. Le fait que le front ne soit pas abrupt peut montrer que les pores ne sont pas directement saturés dès le premier passage de particules. Dans ce cas, il est possible que la pente soit mal décrite car le signal n'est plus quantitatif, la relaxation RMN n'étant pas bien décrite lorsque les pores ne sont pas saturés. Cette cinétique peut s'expliquer par la vitesse d'injection des particules qui ne laisse pas assez de temps aux particules pour diffuser et explorer tous les pores. Alors, la pente du front devrait être décrite par la division T/v où T est le temps spécifique pour qu'une particule rencontre un site d'adsorption et v la vitesse

du flux. Cette pente serait donc 6 fois plus grande dans l'expérience A que dans la C ; or ce n'est pas le cas ici. Nous pouvons donc exclure cette hypothèse de cinétique.

Une autre explication des formes de ces fronts est une distribution hétérogène des particules au sein des colonnes, entraînant une forme de front irrégulière et une moyenne sur l'ensemble d'une tranche se situant entre l'adsorption maximale et zéro. Pour vérifier cela, nous avons effectué des images IRM à la fin de chaque injection. Les images sont présentées figure 4.5. Il faut noter que ces images représentent la répartition des particules (en blanc) sur le sable dans la tranche centrale, sur une épaisseur de 5 mm. Nous pouvons voir que les formes des fronts ne sont pas linéaires mais présentent des déformations. Ces déformations sont quasi-identiques d'une injection à l'autre (cet effet est particulièrement visible sur la colonne B) et comme prévu par les profils IRM, elles sont très différentes d'une colonne à l'autre. Cela confirme l'hypothèse selon laquelle les particules avancent de façon homogène dans toute la colonne, mais leur disposition initiale n'est pas identique en tous points. Cette hétérogénéité de répartition des particules doit donc avoir lieu lors de leur introduction dans le milieu, pendant la transition entre le passage du tuyau d'amenée du liquide et la colonne. Il est possible que de légères hétérogénéités de remplissage des colonnes à ce niveau entraînent une perturbation de répartition en entrée ; celle-ci se perpétue ensuite au fil des injections au sein de la colonne.

Nous pouvons comparer les longueurs des zones hétérogènes sur les images (1) avec celles des fronts des profils (2). Puisque l'image n'intègre que 5 mm de la colonne, si (1) est légèrement inférieure ou égale à (2), alors l'explication du front des profils est fortement liée à la forme observée sur les images. Pour la colonne A, (1) est de 2,8 cm et (2) est de 3 cm. Dans l'expérience B, (1) varie de 1,3 à 2,5 cm et (2) entre 1,1 à 2 cm. Enfin, dans la colonne C, (1) varie entre 1,4 et 2,1 cm et (2) entre 1,6 et 2,5 cm. Globalement, (1) est donc inférieur au égal à (2), sauf pour la colonne B pour laquelle (1) est légèrement plus grand que (2).

Enfin, les fronts ne présentent pas de dégradés de gris ; la séparation entre la zone blanche et la zone noire est franche. Les particules s'adsorbent donc dès qu'elles rencontrent un site d'adsorption disponible, et les vitesses utilisées dans ces expériences semblent permettre une bonne exploration des pores. Ce sujet est discuté plus en détails au paragraphe 4.5.

Nous pouvons donc en déduire que le front des profils IRM provient de la distribution 3D hétérogène des particules au sein de la colonne. Finalement, si la distribution en entrée des particules était homogène, la transition sur les profils entre le plateau et la zone sans particules serait abrupte et plane sur les images. D'après les observations sur l'état final des injections, il est fortement probable que le même processus aie lieu au cours du transport des particules.

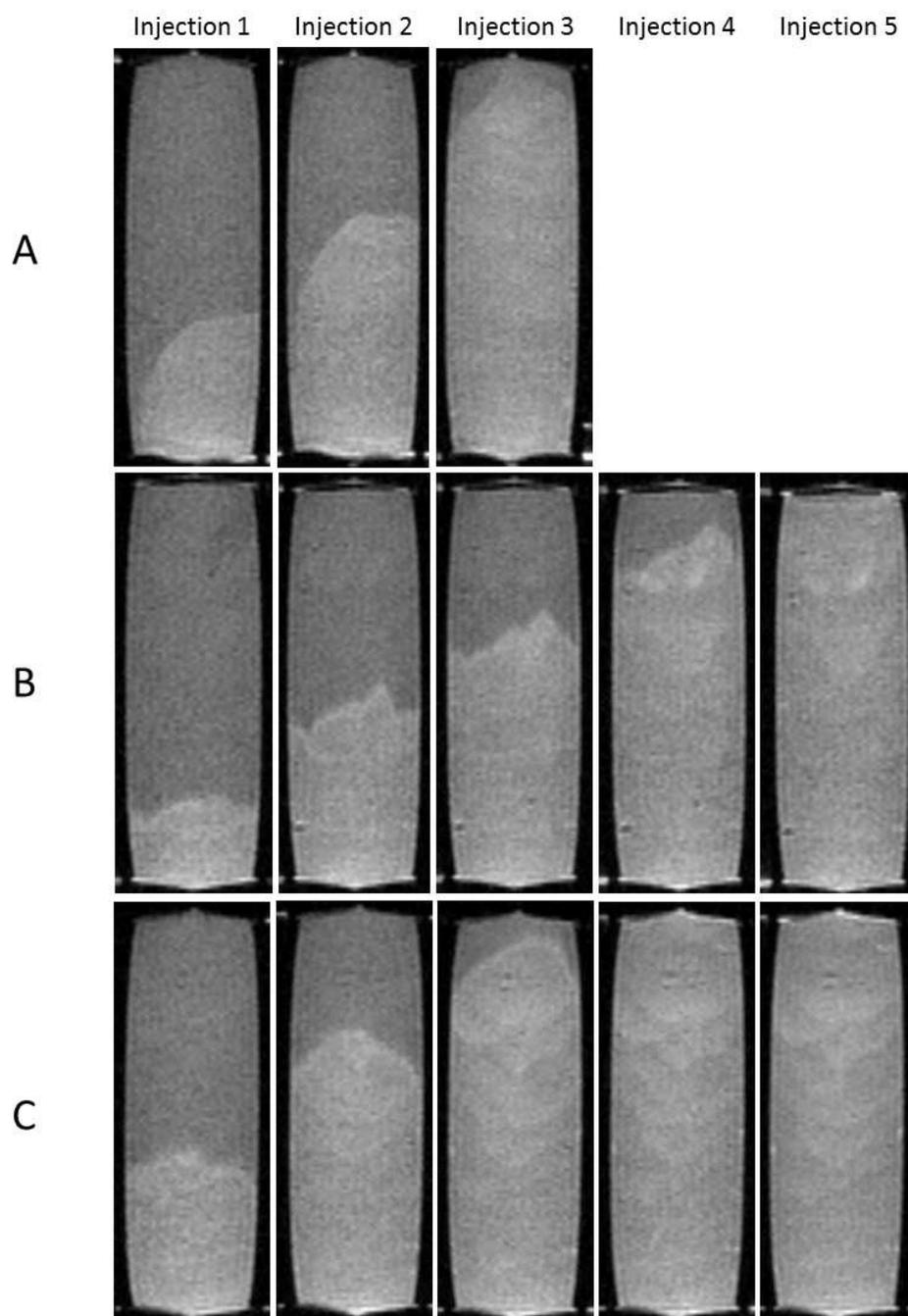


FIGURE 4.5: Images IRM montrant la répartition des particules adsorbées après chaque injection dans la tranche centrale des trois colonnes.

4.4 Profils pendant le transport et l'adsorption

Nous pouvons maintenant étudier les dynamiques de transport et d'adsorption pendant les expériences. Les profils enregistrés sont le résultat des effets cumulés d'atténuation du signal par les particules en suspension et par les particules adsorbées. Leur proportion à tout instant n'étant pas connue, l'interprétation n'est pas directe. Cependant ces profils apportent des informations clés concernant les dynamiques de transport et d'adsorption car ils sont enregistrés tout au long de l'expérience (chaque acquisition prend 1,1 minute). En effet, c'est la première fois, à notre connaissance, que le transport et l'adsorption des particules sont observés par imagerie avec une telle résolution spatiale et temporelle.

La figure 4.6 présente les profils enregistrés pendant les injections 1 et 2 dans la colonne B. Ils sont présentés par l'effet des particules en suspension et adsorbées, calculé grâce à l'équation (expliquée au chapitre 2) :

$$\frac{1}{2T_E} \ln \left(\frac{S_{ref}(z)}{S(z)} \right) \approx R_{ads} \times \langle s \rangle(z) + R \times \langle C \rangle(z) \quad (4.1)$$

Lors de la première injection, on voit que les particules pénètrent dans le milieu poreux dans le sens du flux (de gauche à droite sur les profils, et de bas en haut en réalité), et l'effet des particules chute rapidement jusqu'au dernier profil décrit précédemment. Lors de la seconde injection, les particules traversent d'abord une région couverte de particules ; elles vont alors traverser cette région sans s'adsorber. Puis, elle atteignent la zone dont les sites d'adsorption ne sont pas occupés ; elles vont alors se déposer rapidement et le signal va chuter et prolonger le plateau résultant de l'injection précédente. L'injection suivante induira les mêmes mécanismes avec un nouvel allongement du plateau.

La figure 4.7 montre l'évolution de l'effet des particules en suspension et adsorbées sur le signal IRM au sein de la colonne lors de la 2^e injection, en différents points. Nous pouvons voir qu'aux points les plus proches de l'entrée de la colonne, l'effet des particules augmente fortement puis baisse jusqu'à atteindre la valeur définie par le maximum d'adsorption. L'augmentation est cependant moindre pour les profils situés quelques centimètres plus loin de l'entrée de la colonne. Pour les profils les plus éloignés, ils restent égaux à zéro car les particules n'atteignent pas leur position.

A partir de notre compréhension des mécanismes et d'hypothèses de travail bien définies, nous pouvons déduire les concentrations respectives en particules adsorbées et en suspension. L'hypothèse principale pour déduire la proportion de particules adsorbées est que le front des profils (de particules adsorbées), comme observé au paragraphe précédent, est constant pendant l'adsorption et le transport ; il garde la même forme. Nous pouvons donc garder la

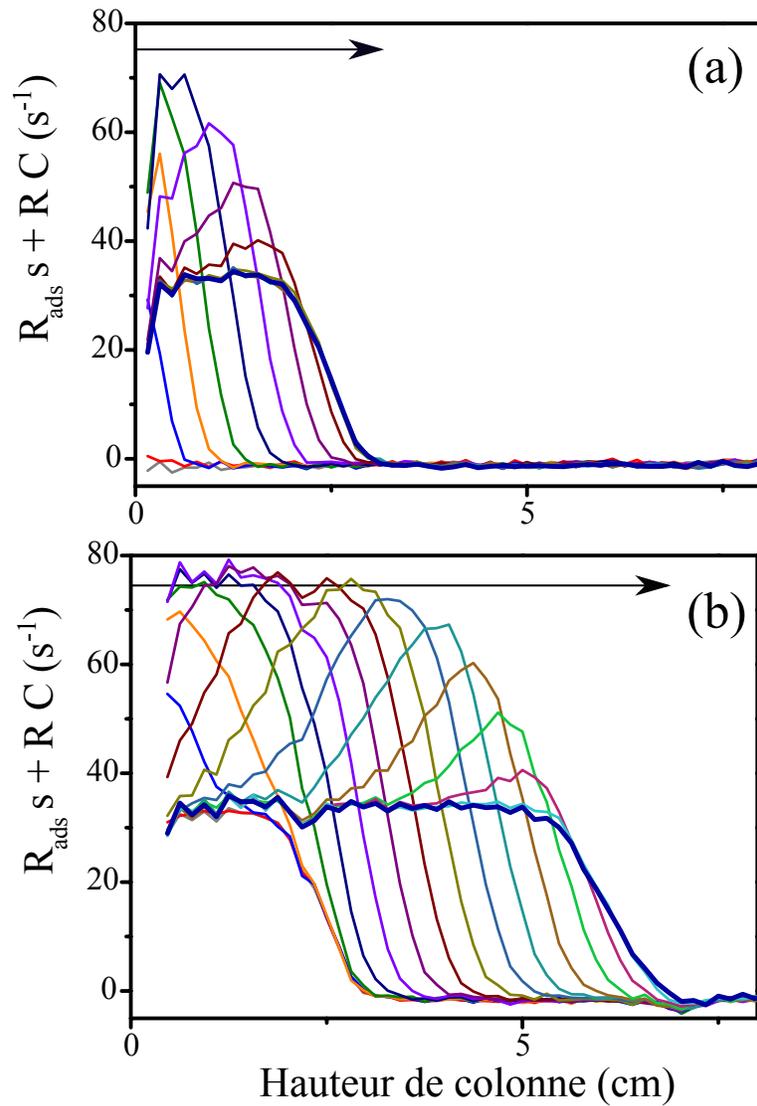


FIGURE 4.6: Evolution de l'effet des particules en suspension et adsorbées sur le signal IRM pendant le transport et l'adsorption de particules dans la colonne B lors de l'injection 1 (a) et 2 (b).

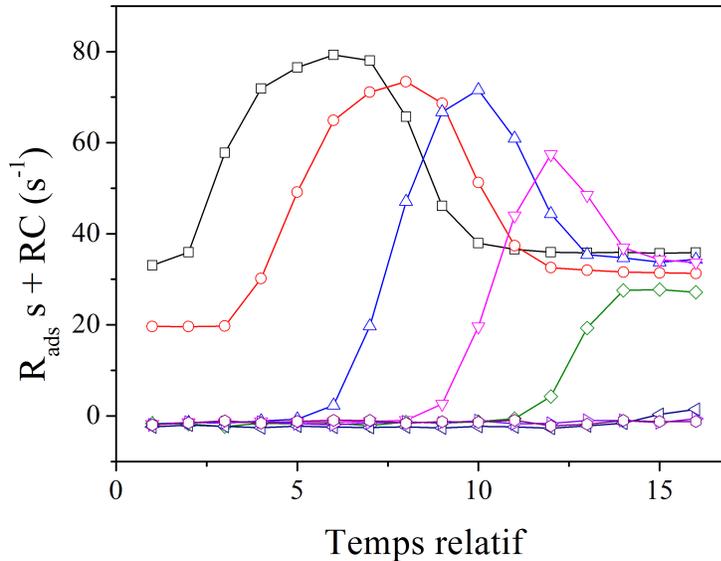


FIGURE 4.7: Evolution de l'effet des particules en suspension et adsorbées sur le signal IRM à différentes positions le long de la colonne B : 1,2, 2,3, 3,4, 4,5, 5,6, 6,7, 7,8, 8,9 cm pendant la 2^e injection.

forme du front du dernier profil pour reconstruire le profil de particules adsorbées correspondant à chaque profil brut. Une seconde hypothèse selon laquelle les particules s'adsorbent de façon quasi-instantée permet de le situer sur l'axe z , au niveau atteint par les particules le plus loin dans la colonne, d'après le profil total. Pour prendre en compte les hétérogénéités du milieu, il faut garder la forme de plateau final (le plateau du profil des particules adsorbées en fin d'expérience). Nous avons donc le front, sa position, et le plateau ; soit les profils à tous instants des particules adsorbées. Il est alors possible de déduire les concentrations en particules adsorbées, et par conséquent les profils et concentrations des particules en suspension.

La figure 4.8 montre l'application de cette méthode pour un profil de la colonne B. Elle a été appliquée sur l'ensemble des profils. Pour vérifier sa validité, les quantités de particules adsorbées et en suspension sont calculées à partir des profils ; on obtient $90 \pm 5\%$ des particules injectées, ce qui est une bonne estimation compte tenu des incertitudes expérimentales (le bruit des mesures IRM, l'erreur sur l'estimation de la concentration initiale, et les hétérogénéités du matériau).

Pour améliorer la compréhension des mécanismes et tenter d'isoler le seul effet du transport, nous avons appliqué la méthode sur les profils de l'injection 4 de la colonne B, lorsque des particules recouvrent déjà une grande partie du sable (environ 8 cm depuis l'entrée). Les profils calculés de particules en suspension (à partir des profils bruts) sont présentés figure

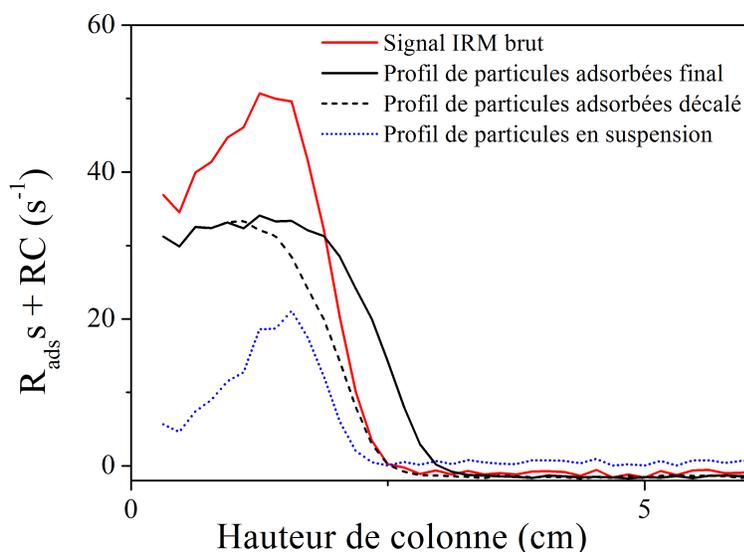


FIGURE 4.8: Méthode de caractérisation des profils de particules adsorbées et en suspension dans la colonne B, 6,8 minutes après la première injection de particules.

4.9. On distingue facilement deux phases : une phase pendant laquelle les profils gardent la même forme et avancent dans la colonne, donc le transport est majeur et l'adsorption est négligeable (en noir et gris) ; et une autre phase à partir d'environ 8 cm pendant laquelle on observe une baisse importante du maximum et de la largeur des profils (en rouge). Pendant cette seconde phase, les particules arrivent dans une région où les sites d'adsorption sont disponibles ; elles vont donc massivement s'adsorber. Le transport semble alors freiné par l'adsorption.

Une superposition des profils en fonction de la vitesse moyenne dans les pores met ces deux phases en évidence sur la figure 4.10. Les profils noirs et gris se superposent très bien, on n'observe pas de baisse du maximum des courbes supérieure au bruit. Les courbes rouges sont progressivement érodées au fur et à mesure que les particules pénètrent dans la zone où les sites d'adsorption sont disponibles, et s'adsorbent.

La figure 4.10 met en évidence l'absence d'adsorption lors de l'enregistrement des profils noirs mais au vu de la similitude des courbes, on peut aussi suspecter une faible dispersion. Suivant la procédure expliquée au Chapitre 3, le coefficient de dispersion est de $D = 6,65 \times 10^{-9} m^2/s$. Le ratio D/D_m , avec le coefficient de diffusion des particules D_m calculé à partir

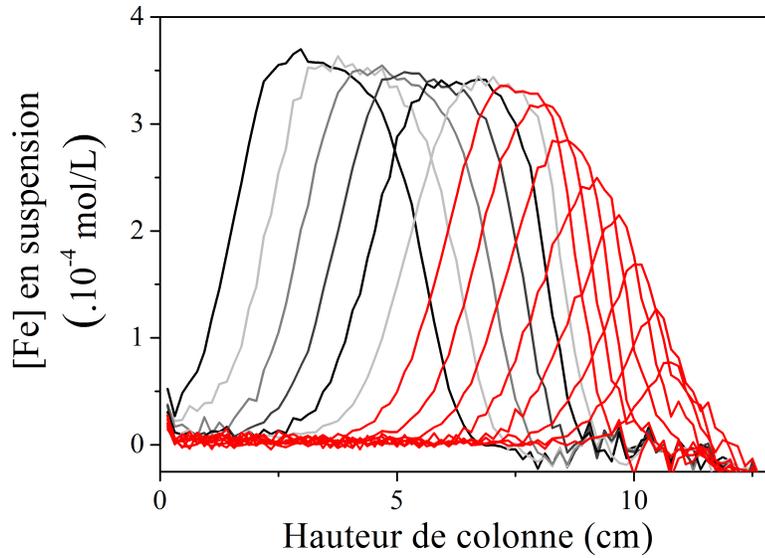


FIGURE 4.9: Profils de concentration en fer des particules en suspension calculées pour la colonne B, lors de l'injection 4. Les courbes noires et grises sont affectées uniquement par le transport, et les courbes rouges par le transport et l'adsorption.

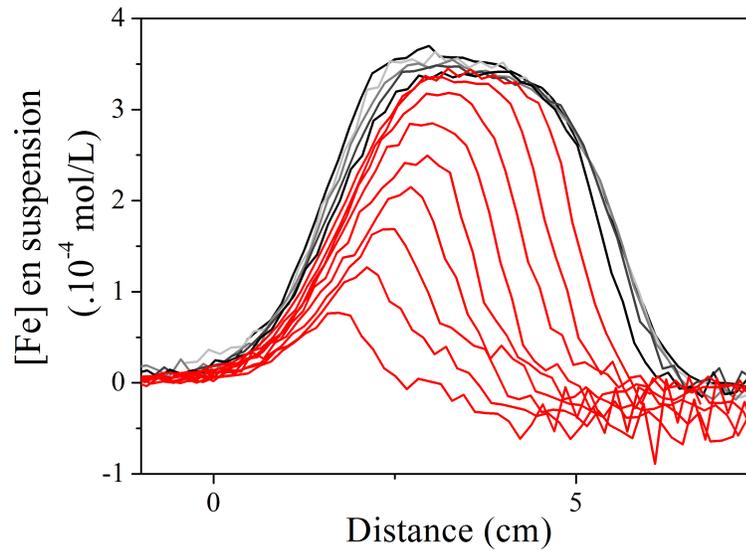


FIGURE 4.10: Profils de concentration en fer des particules en suspension calculées pour la colonne B, lors de l'injection 4 (figure 4.9).

de la formule de Stokes-Einstein :

$$D_m = \frac{k_B T}{6\pi\mu r} = 1,26 \times 10^{-11} m^2/s \quad (4.2)$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, μ la viscosité de l'eau et r le rayon des particules, est de 0,2 fois le nombre de Peclet Pe . Ce ratio est légèrement plus bas que celui moyenné sur l'ensemble des données du Chapitre 3, qui est de $0,4 \times Pe$. Cependant les valeurs sont dispersées entre $0,75$ et $0,08 \times Pe$, donc ces nouvelles données de dispersion, calculées à partir des profils recalculés de particules $np+$ sur du sable déjà couvert de particules, sont du même ordre de grandeur. La figure 4.11 représente les résultats obtenus au Chapitre 3 avec ces nouvelles données. Ces dernières viennent appuyer les hypothèses énoncées au Chapitre 3, c'est-à-dire :

- les coefficients de dispersion sont sur-estimés dans la littérature lorsqu'ils sont calculés à partir des courbes de percée,
- les conditions d'entrée et de sortie des particules dans le milieu poreux déforment l'écoulement des liquides et entraînent un biais important.

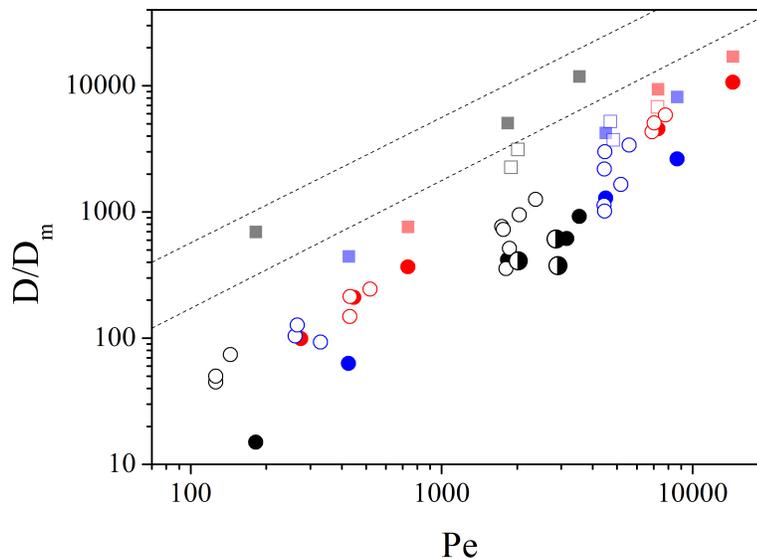


FIGURE 4.11: Relation entre le coefficient de dispersion divisé par le coefficient de diffusion moléculaire, et le nombre de Peclet présenté chapitre 3, avec les données calculées à partir des expériences de transport des $np+$ dans le sable (cercles à demi-pleins).

4.5 Analyse des dynamiques de transport et d'adsorption

4.5.1 Transport

Dans nos expériences, les particules sont de taille nanométrique donc l'effet de la gravité est négligé. La fraction volumique de particules est au maximum de 0,053% donc la suspension a les propriétés d'un fluide Newtonien. Sa viscosité est proche de celle de l'eau et les propriétés du flux sont définies par le liquide. Afin de nous assurer du régime d'écoulement du liquide, nous pouvons calculer le nombre de Reynolds : $Re = \rho_0 v d / \mu$ avec ρ_0 la densité de l'eau, $v = V/\varepsilon$ la vitesse moyenne dans les pores avec ε la porosité de la colonne, et d le diamètre caractéristique d'un pore. d est calculé d'après Scheven 2010 [112] par $d = d_{grains} \varepsilon / (3(1 - \varepsilon)) = 48 \mu m$. Le nombre de Reynolds dans nos expériences est compris entre $[1,5 - 7,5] \times 10^{-3}$ selon la vitesse d'injection ; le flux est donc laminaire et le champ de vitesses sera identique, sans turbulences, dans les trois tests.

4.5.2 Adsorption

D'après les profils IRM et les données de percée, le maximum d'adsorption des particules $np+$ sur le sable est en moyenne de $7,3 \times 10^{-8}$ moles de fer par gramme de sable sec, soit environ $s = 4,88 \times 10^{12}$ particules par gramme de sable sec. Malgré l'aspect irrégulier des grains de sable (voir figure 2.1 chapitre 2) il nous faut les considérer comme des sphères afin d'évaluer le taux de couverture des particules par grain. Nous pouvons estimer la surface spécifique du sable, soit le rapport de la surface totale par unité de masse, par :

$$S = \frac{3(1 - \varepsilon)}{r} \quad (4.3)$$

Avec r le rayon moyen des grains, on trouve $S = 1,6 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Cette surface spécifique peut être rapportée à notre système expérimental pour estimer la surface disponible pour l'adsorption par gramme de sable, en la multipliant par le volume des colonnes et divisant par la masse de sable moyenne contenue. On obtient une surface disponible pour l'adsorption de $9,0 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$. En comparaison avec cette surface, la superficie occupée par les particules par gramme de sable est de $S_{part} = s \times \pi r^2 = 4,7 \times 10^{-3} \text{ particules/g}$. Le rapport des deux surfaces donne une densité de surface de 52%, avec une variation de 3% entre tous les tests.

Dans la littérature, la densité de couverture maximale de sphères sur une surface a été largement étudiée. Cette situation est comparable à un agencement de disques dans l'espace. Israelachvili [56] calcule une densité maximale d'agencement de disques solides de 91% avec une disposition de "close-packing", ce qui veut dire que les disques sont agencés au mieux possible. Nos expériences n'ayant montré aucune désorption (par IRM ni par mesure de percée), nous pouvons considérer que les particules adsorbées ne bougent pas une fois

qu'elles sont entrées en contact avec une surface. Par conséquent, elles peuvent laisser des espaces vides entre elles, trop petits pour accueillir de nouvelles particules. L'agencement des particules est alors aléatoire et très différent d'un "close-packing". Israelachvili [56] propose une valeur d'environ 82% pour cette situation (appelée "random loose-packing"). Il est naturel que nous obtenions une valeur maximale plus faible, du fait de la forme irrégulière des grains. Il est aussi possible d'observer des effets d'exclusion de surface, car nos particules, une fois adsorbées, peuvent repousser les autres particules en suspension, les empêchant alors de s'adsorber. Ces valeurs de densité maximale d'adsorption ont aussi été évaluées par des techniques de modélisation à l'aide de mesures de percée et de modélisation avec des fonctions de blocages. Adamczyk [1] propose un modèle avec une fonction de blocage de type "Random Sequential Adsorption" (RSA) qui donne une densité maximale de 54,7% en deux dimensions. Cette valeur est très proche de notre résultat expérimental (de 52%).

4.5.3 Transport et adsorption

Le transport et l'adsorption sont deux mécanismes distincts qui peuvent entrer en compétition selon la vitesse de flux imposée. Cela s'explique par la sensibilité des particules colloïdales à l'agitation thermique. Celle-ci est décrite par le coefficient de diffusion, expliqué précédemment. Pour les particules $np+$, il est de $D_m = 1,26 \times 10^{-11} m^2/s$.

Dans un pore sphérique de taille moyenne $d = 2R$ et contenant initialement une concentration homogène en particules, il est possible de calculer le temps T_D nécessaire à 95% des particules pour s'adsorber selon la théorie de la diffusion et des conditions aux limites adsorbantes [26]. On suppose alors que tout contact des particules avec la surface du pore induit leur adsorption. On a alors $T_D \approx 0,25R^2/D_m \approx 11s$.

Ce temps peut être converti en une distance typique l_{ads} nécessaire aux particules pour traverser une zone non saturée en particules avant de rencontrer un site d'adsorption disponible, en le multipliant par la vitesse moyenne dans les pores qui s'exprime par le débit d'injection donné tableau 4.1 divisé par la porosité : $l_{ads} = vT_D/\varepsilon$. On trouve une distance de 360 μm , 1,3 mm et 1,8 mm respectivement pour les expériences A, B et C. Par comparaison de ces distances avec la taille d'un grain de sable (entre 200 et 250 μm), on constate qu'elles sont très petites. De plus, si cette distance induisait un léger retard de l'adsorption, il serait négligeable par rapport à l'échelle de nos expériences et ne serait pas détectable sur nos données IRM.

Cela est compatible avec nos observations, et notre hypothèse selon laquelle les particules s'adsorbent instantanément lorsqu'elles entrent dans une zone non saturée en particules, et elles saturent la zone jusqu'à son maximum d'adsorption avant de progresser plus loin dans la colonne.

4.6 Conclusion

L'IRM offre une vision interne et dynamique du transport et de l'adsorption des nanoparticules par la mesure de profils et d'images. Les images montrent que lorsque les particules pénètrent dans la colonne, elles sont réparties de façon particulière non reproductible, hétérogène sur le plan latéral. Ces inhomogénéités entraînent des formes irrégulières de front qui restent constantes lorsque les particules avancent, d'une injection à l'autre.

Bien que les particules adsorbées et en suspension émettent un signal différent, nous pouvons séparer la contribution à chaque profil de chaque type de particules et ainsi suivre la dynamique d'adsorption. On constate que l'adsorption se fait très rapidement, sinon instantanément, dès que les particules pénètrent dans une zone dans laquelle des sites d'adsorption sont libres. Cette dynamique s'explique par le fait que les vitesses d'injection laissent aux particules le temps d'explorer les pores par diffusion afin de remplir les sites d'adsorption disponibles.

Nous n'avons pas pu tester la désorption des particules par modification brutale de la vitesse ou de la force ionique. Cette expérience pourrait apporter des informations sur la force d'adsorption liant les particules au sable, et plus précisément l'absence de relarguage de particules confirmerait notre hypothèse selon laquelle l'adsorption a lieu dans le minimum primaire, et donc que l'adsorption est définitive. De telles études ont été menées par des méthodes classiques d'étude de courbes de percée [47, 51, 105]. Il pourrait être intéressant d'utiliser l'IRM pour observer les mécanismes de relarguage plus directement (si besoin avec d'autres particules).

Chapitre 5

Transport et adsorption des colloïdes dans les sols modèles

Le transport et la rétention de nanoparticules artificielles dans les agrégats de sol sont peu étudiés. La plupart des études se concentrent sur le rejet de colloïdes du sol dans les effluents [48]. Nous avons vu au chapitre 4 que quelques études IRM se sont appliquées à suivre le dépôt de particules dans des milieux poreux modèles [8, 100, 79], mais aucune, à notre connaissance, n'a porté sur l'observation par IRM dans des agrégats de sol. Ces derniers font office de "sols modèles" car ils comportent tous les éléments de constitution d'un sol, mais la porosité est simplifiée et tous les pores sont saturés.

Ce chapitre a pour but d'améliorer la compréhension des dynamiques de transport et de rétention des particules dans les sols modèles par une vision interne grâce à l'IRM. Afin de faciliter la compréhension des phénomènes, nous avons relié cette étude aux expériences présentées dans les chapitres 3 et 4 sur les milieux modèles, en utilisant un protocole et des conditions expérimentales similaires.

Le sol étant très hétérogène en termes de charges de surface, l'adsorption des particules sur les surfaces chargées positivement telles que certains oxydes, hydroxydes métalliques et substances humiques est attendue. Le blocage physique dans les petits pores dans les agrégats est aussi possible.

Sommaire

5.1	Description des expériences	103
5.2	Etat initial	104
5.3	Résultats pendant le transport et l'adsorption	109
5.3.1	Courbes de percée	109
5.3.2	Distribution 1D des particules dans les colonnes	114

5.4	Interprétation des dynamiques	116
5.4.1	Analyse du transport	116
5.4.2	Analyse de la rétention	119
5.5	Conclusion	123

5.1 Description des expériences

Nous avons réalisé plusieurs injections successives de particules chargées négativement np^- dans cinq colonnes de sol modèle, dans le but d'observer le transport et l'adsorption. Deux effets sont étudiés ; celui de la vitesse d'injection (avec les colonnes A) et celui de la concentration d'injection (avec les colonnes C et A3).

Les particules ont été injectées à trois vitesses différentes dans trois colonnes, et à trois concentrations d'injection différentes, soit un total de cinq colonnes d'agrégats. Le tableau 5.1 reprend les principales caractéristiques des expériences.

N° Colonne		A1	A2	A3	C1	C2
Flux (ml/min)		1.5	2.5	5.7	5.7	5.9
Vitesse dans le poreux (mm/h)		47	76	180	174	180
Concentration de la solution injectée (mmol/L)		2.3	2.4	2.4	1.1	1.6
Volume de solution injecté (ml)	injection 1	9.9	10.0	10.0	9.8	10.3
	injection 2	9.7	10.1	10.0	9.8	10.0
	injection 3	9.9	10.2	10.0	9.7	9.9
	injection 4	9.8	10.2	9.9	9.6	9.9
	injection 5	11.5	10.2	10.0		
	injection 6	9.7				
% particules en sortie	injection 1	6.4	16.0	33.4	13.8	18.1
	injection 2	18.5	33.6	49.8	25.1	35.3
	injection 3	29.6	42.7	54.8	33.6	51.2
	injection 4	34.0	46.6	62.3	39.0	54.6
	injection 5	36.9	48.6	63.2		
	injection 6	40.3				

TABLEAU 5.1: Détails des expériences croisées de transport et d'adsorption dans les colonnes d'agrégats de sol.

Les séquences IRM utilisées pendant les injections sont les mêmes que celles utilisées pour les milieux poreux modèles, afin de simplifier l'interprétation. D'autres séquences ont été testées, en augmentant le temps d'écho par exemple, pour voir l'effet des particules dans les grands pores uniquement. Cependant ces essais n'ont pas été concluants, et nous n'avons pas pu pousser les recherches dans cet axe par manque de temps.

Avant chaque injection, les mesures de profils de référence sont faites : un profil mesuré avec la séquence "double écho de spin" (notée DE) qui permettra de normaliser les autres profils DE pendant l'injection, un profil SPI pour contrôler la teneur en eau dans la colonne (qui doit être constante mais peut varier si des bulles d'air pénètrent ou quittent le milieu)

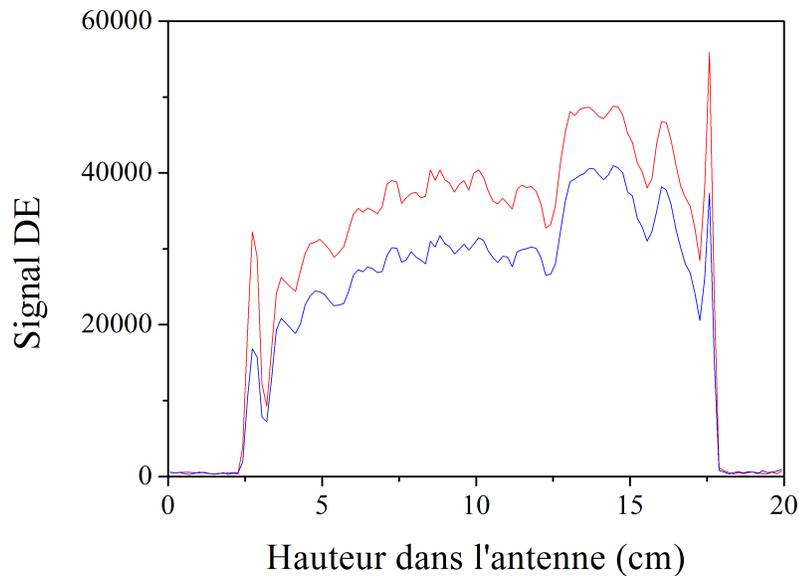


FIGURE 5.1: Mesure DE de référence dans la colonne A1, avant toute injection (1^{er} écho en rouge, 2^e écho en bleu)

et une mesure de distribution de T_2 afin de vérifier l'évolution du milieu (avec le flux d'eau, il est possible que les agrégats se désintègrent et cela peut se voir sur cette distribution).

Les mesures DE faites pendant les injections sont normalisées par les profils DE de l'état initial (avant toute injection de particules), de façon à mettre en évidence l'effet des particules. Par exemple, la figure 5.1 présente les deux profils enregistrés par la séquence DE sur la colonne A1 à l'état initial. Le profil enregistré lors du 2^e écho sera utilisé pour la normalisation. On remarque la position de la colonne dans l'antenne, entre 2,4 et 17,9 cm soit 15,9 cm. La hauteur d'agrégats est de 15 cm. On note aussi que les bords de la colonne sont bruités. Nous pouvons donc situer la colonne entre 2,6 et 17,6 cm et étudier avec "confiance" les zones entre 2,9 et 17,3 cm de l'antenne (moins bruitées) soit entre 0,3 et 14,6 cm dans la colonne.

5.2 Etat initial

Dans les sols modèles, on considère deux porosités distinctes : la porosité inter-agrégats et la porosité intra-agrégats. Des mesures antérieures ont montré que la mesure de distribution de temps de relaxation sur l'ensemble d'un échantillon poreux saturé dépend de la taille

des pores dans lesquels l'eau est contenue (chapitre 2, figure 2.14). Pour avoir une idée de la répartition des domaines de tailles de pores, nous pouvons donc utiliser cette mesure. La figure 5.2 représente la répartition du signal T_2 dans l'ensemble de trois colonnes d'agrégats de sol (n°A). On distingue plusieurs pics, répartis entre 1 et 2400 ms. Le pic situé autour de 1,1 et 1,3 s représente l'eau dans les grands pores, c'est-à-dire la porosité inter-agrégats. Cette porosité regroupe la plus grande partie de l'eau totale. Les autres pics représentent l'eau intra-agrégats, et la large distribution de ces pics montre que la tailles des pores est assez étalée. Le pic au T_2 le plus court (entre 1 et 2 ms) représente l'eau contenue dans les argiles.

Nous pouvons comparer la distribution T_2 aux données expérimentales afin de vérifier notre interprétation. Pour cela, on calcule la proportion d'eau dans et entre les agrégats. La masse volumique des colonnes ρ_{col} , calculée à partir de la masse d'agrégats secs et du volume des colonnes, est entre 1,19 et 1,20 g/cm³. La masse volumique des agrégats ρ_{agr} est estimée à 1,7 g/cm³ et celle des éléments solides ρ_s à 2,65 g/cm³. La porosité totale des colonnes ε_t est alors estimée par $\varepsilon_t = 1 - \rho_{col}/\rho_s$ soit 0,55. Cette porosité comprend la totalité de l'eau d'une colonne. La porosité inter-agrégats s'exprime par : $\varepsilon_{inter} = 1 - \rho_{col}/\rho_{agr}$ soit entre 0,29 et 0,30. Cela représente 54 % de l'eau de la colonne. L'eau contenue dans les agrégats représente le reste de l'eau, soit 46 %.

Sur les distributions de T_2 présentées figure 5.2, nous pouvons isoler le pic du temps de relaxation le plus long et calculer l'aire sous la courbe ; elle représente 54 % du signal pour la colonne A2 et 56% pour A3. Nous pouvons donc confirmer l'hypothèse selon laquelle ce pic représente le signal de l'eau contenue dans la porosité inter-agrégats.

Il est aussi possible de comparer cette distribution à celles dans les milieux poreux modèles. Dans les billes et dans le sable, le signal T_2 est principalement mono exponentiel. Il est de 1,8 ms dans les grosses billes, 1,4 ms dans les petites billes et 0,8 ms dans le sable. Il est possible de relier les valeurs de T_2 à la taille des pores de ces matériaux. Cependant, la valeur de T_2 dépend aussi de la relaxivité de surface des matériaux. La comparaison de deux matériaux différents sera donc difficile tant que la relaxivité de surface des matériaux n'est pas définie. C'est pourquoi nous ne pouvons pas dire que les pores les plus grands des agrégats, dont le signal T_2 est de 1,3 ms, sont plus petits que les pores des milieux poreux modèles ; nous pouvons uniquement dire avec certitude qu'il s'agit bien de l'espace inter-grains.

Cette distribution multi-exponentielle de T_2 entraîne une complication de l'interprétation du signal ; le signal "double écho" DE contient un signal modulé par plusieurs temps de relaxation de proportions différentes, donc l'effet des particules en suspension ne sera pas directement proportionnel au signal mesuré. Par ailleurs, il est possible que les particules s'adsorbent dans des petits pores où l'eau a déjà un temps de relaxation court à cause des éléments paramagnétiques naturellement présents dans le sol. L'effet des particules adsorbées ne changera pas la relaxation dans ces pores, et donc ne changera pas l'intensité du signal

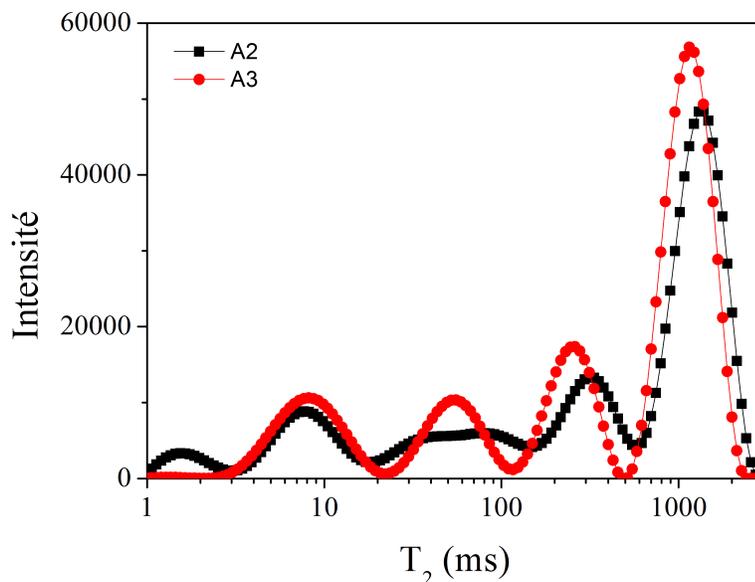


FIGURE 5.2: Intensité du signal T_2 pour les colonnes A2 et A3.

provenant de ces pores.

Du fait de l'hétérogénéité des agrégats et de la méthode de remplissage des colonnes, il est important de vérifier que la distribution de l'eau au sein des colonnes est globalement similaire d'une colonne à l'autre, et qu'elle est homogène sur l'ensemble de la colonne. Les vérifications présentées au chapitre 2 permettent d'assurer la reproductibilité des caractéristiques des colonnes, mais nous pouvons encore le confirmer en utilisant la séquence SPI pour mesurer toute l'eau, et la séquence DE pour voir la partie de l'eau qui relaxe le plus lentement (donc l'eau associée aux plus grands pores).

La séquence DE montre une teneur en eau globalement plus grande en haut de colonne qu'en bas. Ce schéma se reproduit pour toutes les colonnes (voir figure 5.3). On note aussi une répartition de la teneur en eau en « dents de scie » avec des paliers d'environ 1,5 cm, plus ou moins marqués selon les colonnes. Cela s'explique par la méthode de remplissage des colonnes, avec un pressage manuel appliqué sur les agrégats tous les 1,5 cm. Ce pressage entraîne une détérioration de la porosité, une compression progressive des agrégats sur chaque couche de 1,5 cm ; la compression est décroissante avec la distance à la zone de pressage et elle entraîne la diminution de la proportion de zones inter-agrégats. La taille des pores est alors réduite, donc l'eau va relaxer plus vite, et ne sera pas détectée par la séquence DE. Il faut noter la légère différence de signal DE pour la colonne A1, un peu plus bas que les autres colonnes entre 9 et 13 cm.

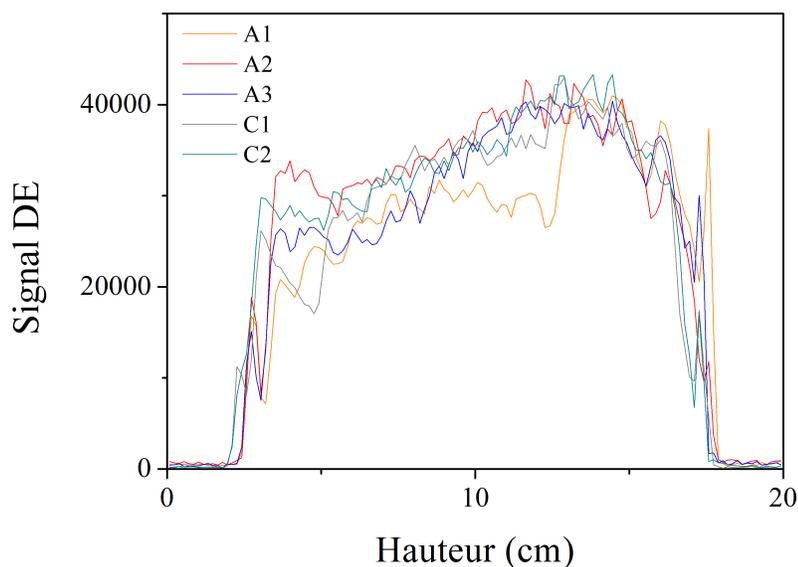


FIGURE 5.3: Comparaison des profils DE pour les cinq colonnes d'agrégats, avant toute injection de particules (les colonnes sont toutes préparées de façon identique, numérotées A1, A2, C1, C2 et C3).

Les mesures SPI sont présentées sur la figure 5.4. Pour les mesures des colonnes C nous avons utilisé un programme sous le logiciel Paravision, et pour les colonnes A nous avons utilisé un programme similaire développé sous Xwin-NMR. Le but était d'utiliser le même logiciel que celui utilisé pour les mesures DE, afin d'inclure ces mesures pendant l'expérience (un seul logiciel peut faire les mesures automatiquement en boucle pendant une expérience). Cependant, il s'est avéré que les particules n'étaient pas visibles sur cette séquence. Nous l'avons donc uniquement utilisée pour mesurer les teneurs en eau des colonnes avant les injections de particules. Il faut noter que l'utilisation de logiciels différents et les différences de traitement ont engendré des difficultés en termes de comparaison des données ; en particulier, les unités des profils étaient différentes. Nous avons donc mesuré les profils d'un échantillon quelconque (ici eau et CuSO_4) avec les deux séquences (utilisées pour mesurer les teneurs en eau des colonnes A et C) pour permettre de les normaliser et comparer les teneurs en eau dans les colonnes. En moyenne on trouve un signal SPI de 32,6 – 33,0 – 30,8 respectivement pour A1, A2 et A3 et 34,6 – 36,3 pour C1 et C2. Les teneurs en eau sont donc assez constantes d'une colonne à l'autre, et légèrement plus grandes pour C1 et C2.

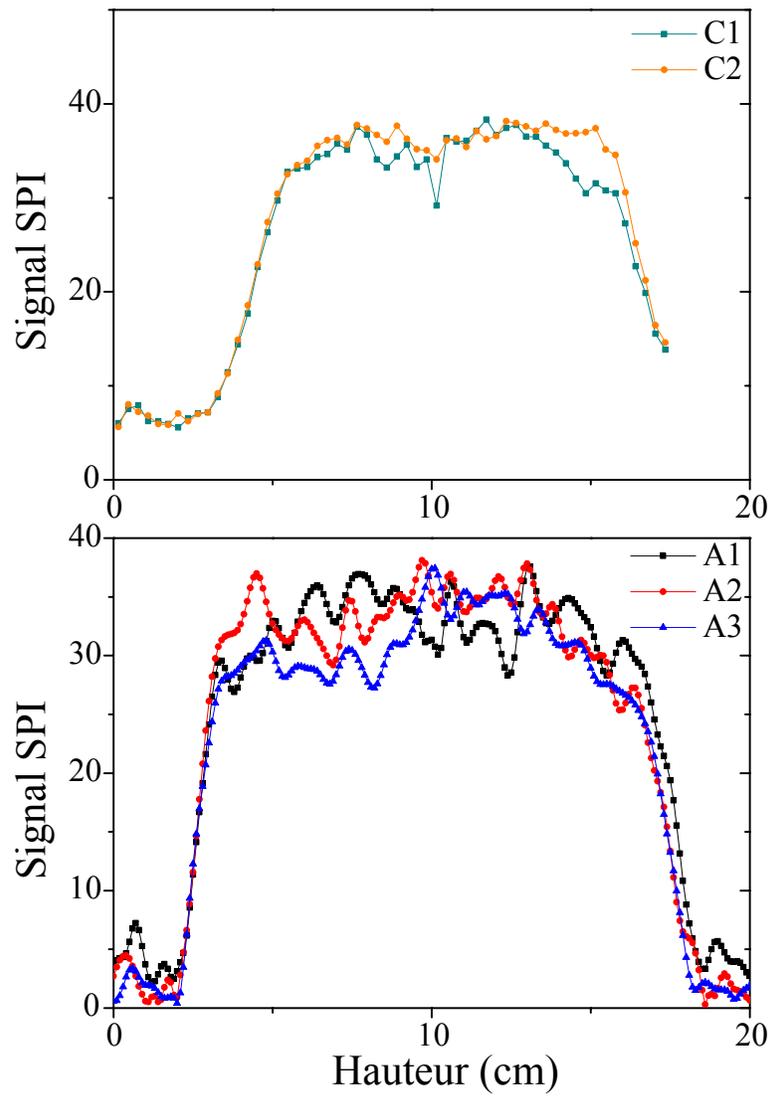


FIGURE 5.4: Comparaison des profils SPI des cinq colonnes d'agrégats, avant toute injection de particules (les colonnes sont toutes préparées de façon identique, numérotées A1, A2, C1, C2 et C3).

5.3 Résultats pendant le transport et l'adsorption

Les particules $np-$ sont injectées d'après les caractéristiques présentées tableau 5.1. Nous étudierons dans un premier temps les effluents, puis nous verrons les mesures internes (IRM) afin d'analyser le transport et l'adsorption des particules.

5.3.1 Courbes de percée

L'étude des courbes de percée associées aux mesures IRM permet une première approche traditionnelle de la dynamique de l'adsorption et une comparaison aux observations des milieux poreux modèles. La figure 5.5 montre les courbes de percée pour les injections successives sur cinq colonnes, à trois vitesses d'injection différentes et à trois concentrations d'injection différentes. Le tableau 5.1 présente les taux de particules détectées en sortie de colonne. Notons dans un premier temps la différence majeure avec les expériences d'adsorption sur le sable : des particules sont détectées en sortie de colonne dès la première injection. De plus, la quantité de particules en sortie de colonne est croissante d'une injection à l'autre, jusqu'à atteindre une certaine stabilisation. Les particules ne saturent donc pas la colonne dès le premier passage.

Il faut noter que lors des premières expériences (colonnes C) le flux de liquide a été maintenu pendant au moins 1 volume de pores (VP) après chaque injection, dans le but de s'assurer que toutes les particules en suspension dans la colonne avaient quitté le milieu. Cependant ces expériences étant assez chronophages, nous avons décidé de raccourcir ce temps d'attente pour les expériences suivantes afin de pouvoir réaliser un plus grand nombre d'injections dans une journée. Il faut rappeler qu'il est important de limiter ces expériences à une journée car le risque de fuite durant la nuit est important.

Pour chaque colonne, les particules percent à $0,25 \pm 0,07$ volumes de pores (VP) après injection (c'est-à-dire qu'elles sont détectées en sortie à partir de cette valeur) alors que les percées dans le sable sont observées après environ 0,8 VP. Cela montre qu'il existe des écoulements préférentiels dans le milieu poreux, probablement dans la porosité inter-agrégats. Par ailleurs, les courbes de percée sont très étalées, bien plus que dans le cas du sable. On note que la deuxième partie de la courbe (du maximum à la fin de la percée) est une descente en pente plus douce que la montée. Ce type de dissymétrie est caractéristique d'un écoulement en milieu à double porosité. Les particules visitent donc l'extérieur et l'intérieur des agrégats.

Si l'on compare ces courbes avec les courbes de traçage présentées figure 2.8 (chapitre 2), on peut voir que les formes des courbes sont similaires. Par contre, le brome perce légèrement plus tard que les particules, à 0,32 VP. Cela peut être attribué à un phénomène d'exclusion de taille ; les particules visitent une porosité plus faible que le brome à cause de leur taille (supérieure à celle des ions bromure).

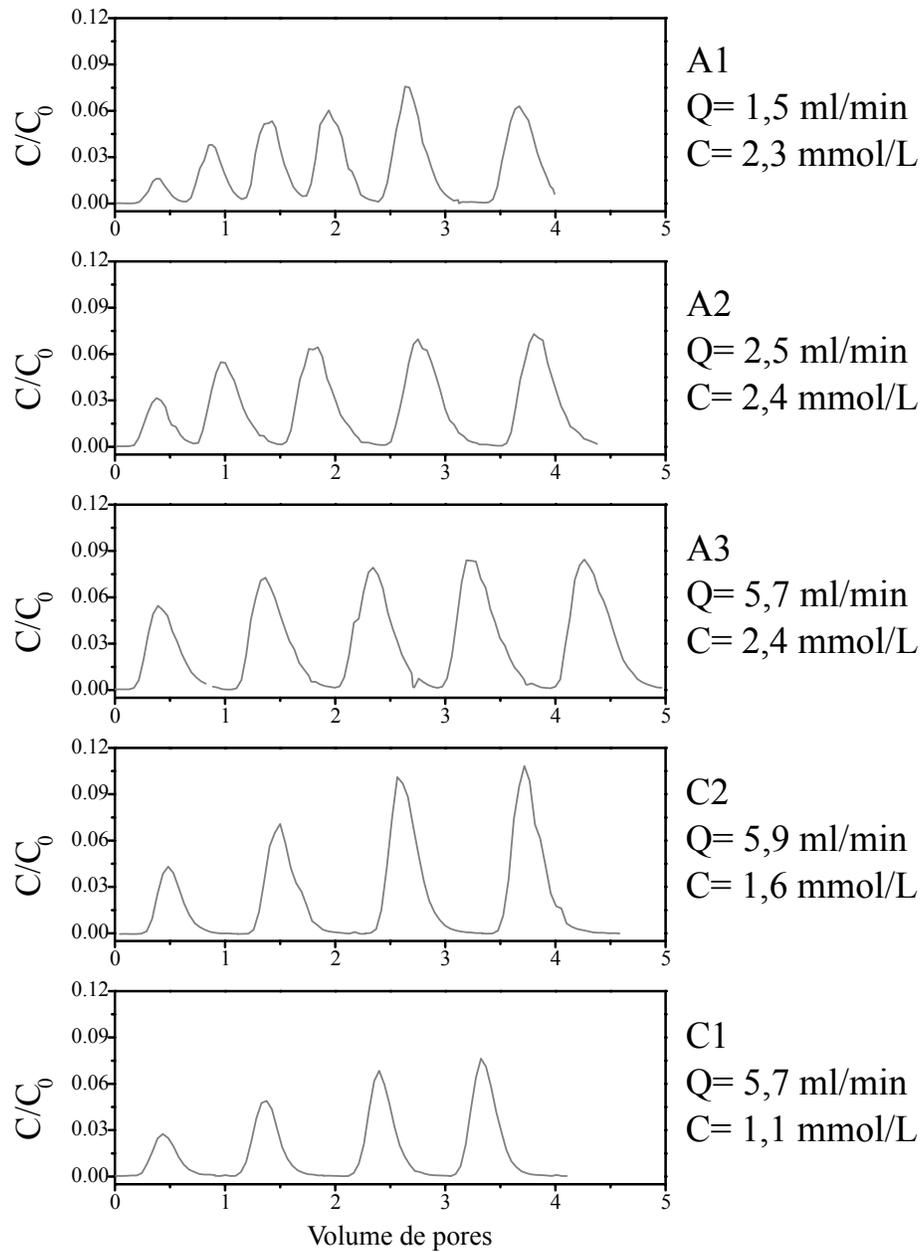


FIGURE 5.5: Courbes de percée des différentes expériences en fonction du volume de pores.

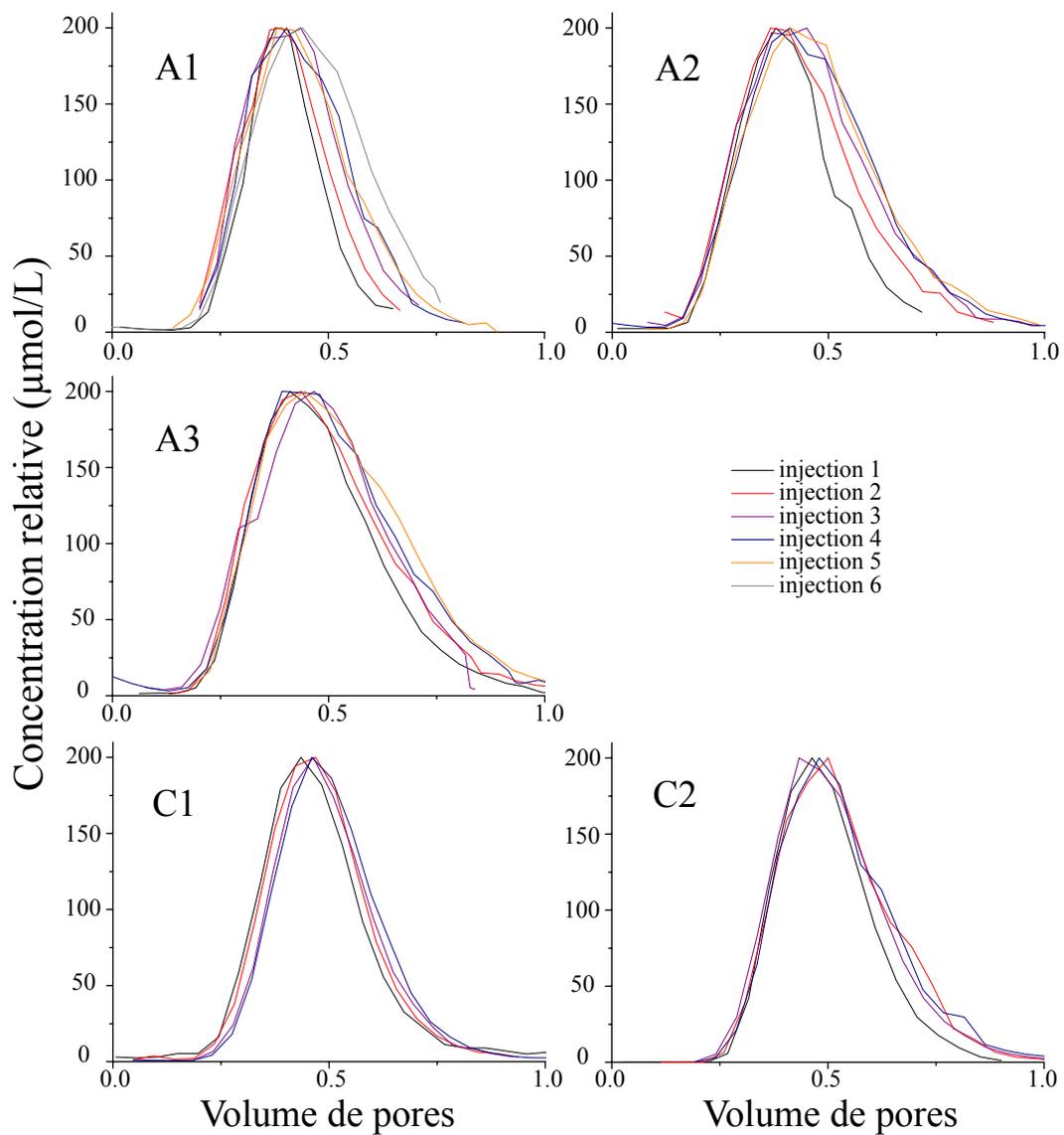


FIGURE 5.6: Courbes de percée multipliées pour obtenir un maximum de 200 $\mu\text{mol/l}$, et recentrées en abscisse pour comparaison de la forme.

Dans le but d'analyser plus précisément la forme des courbes de percée et de les comparer entre elles nous avons multiplié toutes les courbes par un coefficient permettant de les superposer graphiquement. Ce coefficient est calculé par le rapport du maximum de la courbe avec une concentration fixée arbitrairement à $200 \mu\text{mol/l}$. De cette façon, les courbes ont toutes un maximum égal à cette concentration. Nous avons superposé les courbes ainsi obtenues pour pouvoir comparer graphiquement leurs formes. La figure 5.6 montre ces superpositions pour chaque colonne. On remarque que toutes les courbes ont globalement la même forme. Les courbes des colonnes C1 et C2 se superposent bien. On remarque une petite différence pour la courbe de l'injection 1, légèrement moins étalée. Les courbes des colonnes A sont plus étalées et elles sont de plus en plus larges à chaque injection. Il faut rappeler que la vitesse d'injection est croissante de la colonne A1 à la colonne A3 et les courbes des colonnes C ont été obtenues à la même vitesse que A3. On note que pour la colonne A1, à faible vitesse, les courbes sont bien plus différentes d'une injection à l'autre; elles sont plus étalées. On peut donc dire qu'à chaque injection dans une même colonne, il y a moins de particules qui s'adsorbent dans les agrégats.

On observe que les différences de vitesse et de concentration n'ont pas d'impact sur la forme des courbes de percée puisqu'elles montrent toutes des formes très similaires. La colonne A3, pour laquelle les injections étaient les plus concentrées, montre une légère différence de largeur des courbes d'une injection à l'autre.

Nous pouvons comparer les coefficients utilisés pour obtenir ces courbes (c'est-à-dire le maximum de la courbe divisé par la concentration fixe). Ils sont présentés figure 5.7 pour chaque colonne en fonction du numéro d'injection. On remarque la même évolution d'une colonne à l'autre, et toutes les courbes sont parallèles. Cela peut montrer que les mêmes processus se produisent dans chaque colonne, mais leur intensité varie en fonction des paramètres d'injection.

Maintenant si on s'intéresse à l'évolution du taux de particules détectées en sortie de colonne par rapport à la quantité injectée (figure 5.8), on constate une augmentation de plus en plus faible. L'évolution en fonction de la concentration d'injection est très similaire pour toutes les concentrations testées. Lorsqu'on divise les taux de particules en sortie par la concentration d'injection, on obtient des valeurs très proches pour les deux premières injections ($\pm 15\%$). A l'injection suivante, la colonne A3 montre des valeurs différentes (33% plus basses que les colonnes C), mais les deux colonnes C ont des résultats très proches. Cela montre que l'évolution de l'adsorption est liée à la concentration d'injection. Cependant, il faut noter ici que les injections ont été faites à différentes concentrations pour un volume de solution constant; la quantité de particules injectées varie donc d'une colonne à l'autre, avec la concentration.

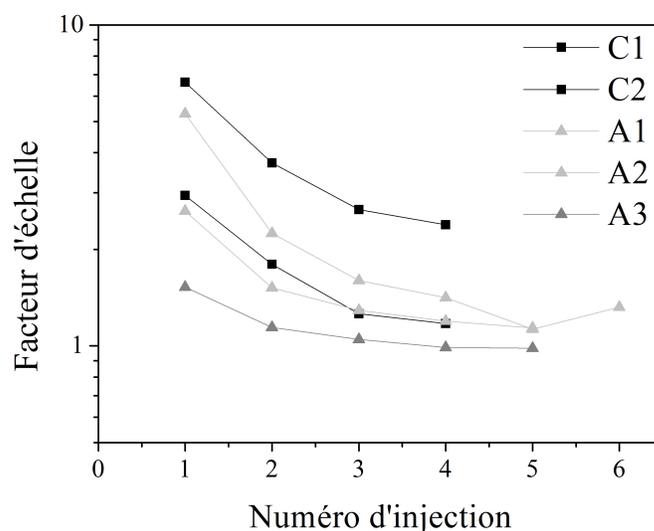


FIGURE 5.7: Facteurs d'échelle appliqués pour tracer les courbes présentées figure 5.6.

Dans le cas de la vitesse d'injection croissante, on observe une relation avec la quantité de particules détectées en sortie : plus la vitesse d'injection augmente moins les particules s'adsorbent dans la colonne. D'autre part, l'évolution suivie au fil des injections est quasi-parallèle pour chaque vitesse. Cela montre que plus la vitesse augmente, moins les particules ont le temps de visiter le milieu et donc de s'adsorber.

Finalement, dans toutes les expériences, on constate une baisse de l'adsorption à chaque nouvelle injection de particules, ce qui montre que les sites d'adsorption sont saturés petit à petit. En effet, le même écoulement est reproduit à chaque fois dans le milieu poreux, et les particules sont replacées dans la même situation d'exploration des sites. Elles vont diffuser à l'intérieur des agrégats et s'adsorber sur toutes les zones disponibles et accessibles dans le temps déterminé par le flux imposé. Étant donné que le milieu est long, les particules vont couvrir successivement différentes zones au fil des injections. D'autre part, l'écoulement hétérogène entraîne le transport d'une partie des particules jusqu'au bout de la colonne sans qu'elles aient suffisamment de temps pour explorer le système (contrairement au cas du sable).

Le principe de pulses successifs permet ainsi de mettre en avant, simplement par les observations de courbes de percée, que les mécanismes en jeu sont fortement dépendants des échelles de temps et d'espace.

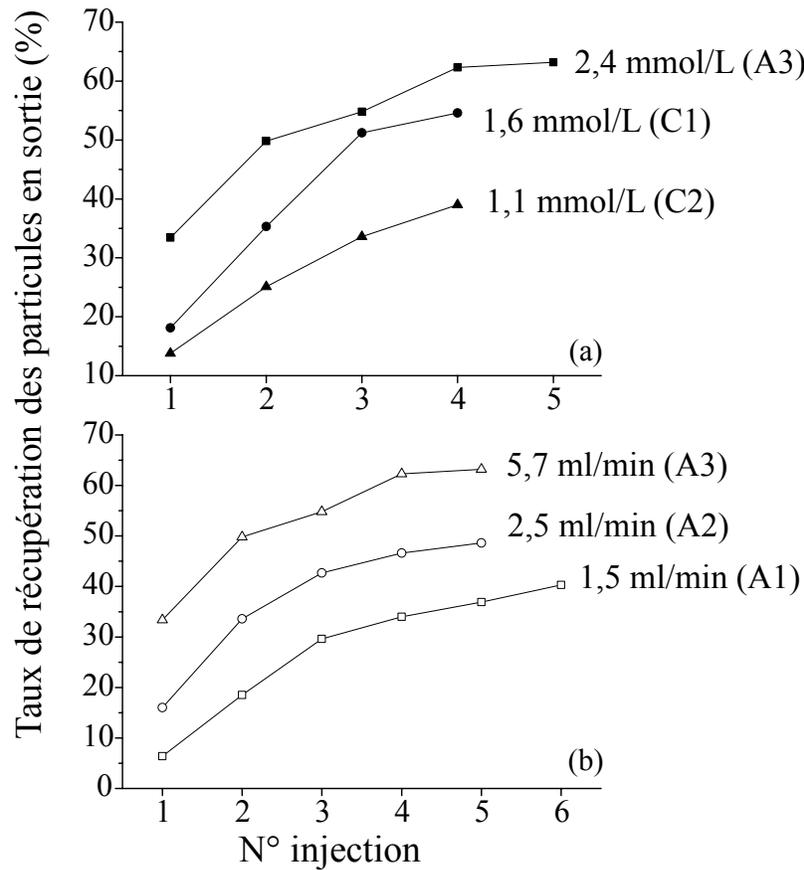


FIGURE 5.8: Taux de récupération de particules en sortie des colonnes A et C, en fonction du numéro d'injection, pour des concentrations d'injection (a) et des vitesses d'injection (b) différentes.

5.3.2 Distribution 1D des particules dans les colonnes

Les profils DE de la colonne A1 sont présentés figure 5.9 sur plusieurs graphiques séparés (de a à e) afin de mieux distinguer les évolutions complexes. Sur ces profils on voit que le signal diminue, ce qui peut être interprété comme l'arrivée des particules dans la colonne (par le bas, soit la gauche sur le graphique), et ensuite le signal diminue. Il faut noter que le dernier profil, à 38 minutes et 45 secondes, est plat, constant, et égal à 1 sur l'ensemble de la colonne, alors que seulement 6% des particules ont été détectées en sortie. Il n'y a donc pas d'effet des particules adsorbées sur le signal. Cela peut être dû au fait que les particules s'adsorbent sur les surfaces des agrégats. Le signal IRM mesuré à $TE=6,6$ ms est principalement celui de l'eau dans les grands pores. Or, au vu de la taille des agrégats (entre 2 et 3 mm), l'effet de la relaxivité de surface (c'est-à-dire l'effet des particules adsorbées) influence peu le signal, ou même pas du tout. Ramanan et al. ont fait la même observation

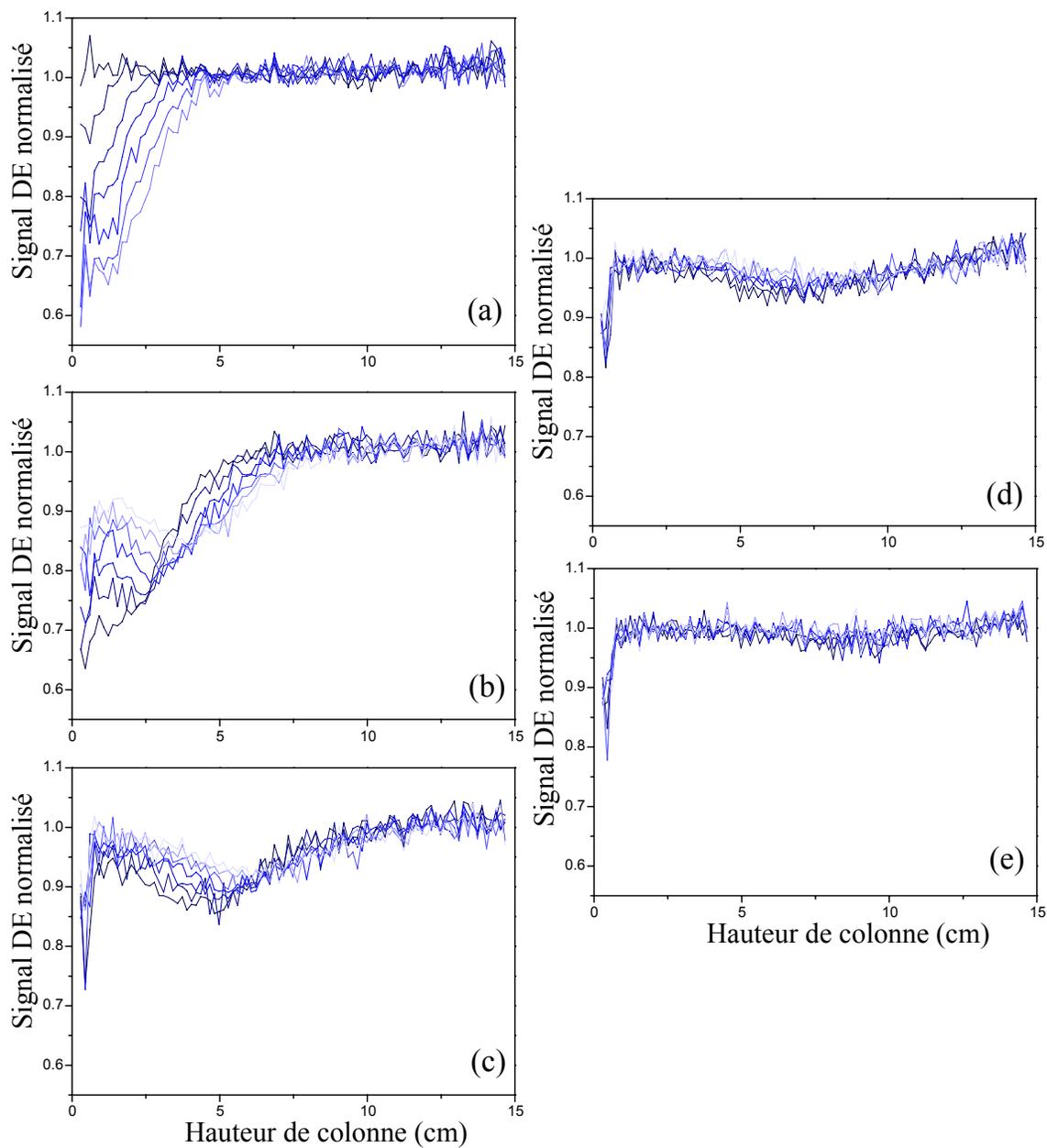


FIGURE 5.9: Profils DE normalisés au cours de l'injection à 1,5 ml/min (dans l'ordre chronologique, de a à e, un profil toutes les 1 minutes et 13 secondes)

en 2012 dans des grains de quartz de diamètre moyen 3.5 mm. Dans le cas où les particules s'adsorbent dans les agrégats, c'est-à-dire dans les petits pores, le signal ne sera que peu ou pas impacté car l'eau des petits pores influence peu le signal DE. Par ailleurs, comme nous avons vu sur la distribution de T_2 , l'eau des petits pores relaxe à un T_2 très court, et sera donc peu (ou pas) affecté par la présence de particules. L'absence de signal des particules adsorbées peut aussi s'expliquer par le fait que les agrégats ont des impuretés magnétiques qui peuvent perturber le signal et couvrir l'effet des particules adsorbées.

D'autre part, d'après les profils, il semble que les particules soient toutes adsorbées après 13 cm de colonne. Pourtant, 6% ont été détectées en sortie ; elles sont en suspension jusqu'en sortie de colonne. Il semble donc que cette concentration de particules en suspension soit trop faible pour avoir un impact sur le signal IRM. Le signal ne reflète donc pas exactement la concentration en particules en suspension dans les colonnes.

Par ailleurs, nous avons vu que le signal n'était pas mono-exponentiel (figure 5.2) ; l'effet des particules en suspension dans les agrégats n'est donc pas linéaire. Nous ne pouvons alors pas appliquer les équations de conversion du signal en concentration en particules directement. Nous parlerons ici en termes de logarithmes népériens du signal normalisé, et nous dirons qu'il représente "l'effet des particules en suspension", bien que toutes les particules n'influencent pas le signal que nous mesurons.

Les logarithmes népériens des profils IRM de l'injection 1 dans la colonne A1 présentés figure 5.9 sont tracés figure 5.10. Ils ont été moyennés sur trois profils successifs pour diminuer le bruit. On peut voir que l'effet des particules en suspension est maximal au début de l'expérience, lorsque les particules pénètrent dans le milieu. Rapidement, l'effet diminue et nous pouvons supposer que cela est lié à l'adsorption massive de particules.

5.4 Interprétation des dynamiques

5.4.1 Analyse du transport

Nous pouvons étudier l'évolution de la somme des logarithmes népériens du signal normalisé sur l'ensemble de chaque profil, en fonction du temps. Cette évolution est présentée figure 5.11 pour les différentes injections dans les colonnes A. Les profils ont été moyennés entre eux, selon le nombre de profils disponibles et donc selon la vitesse : pour la colonne A1 le transport des particules s'étend sur 37 profils ; ils ont été moyennés trois par trois. Pour la colonne A2 nous disposons de 31 profils, les profils ont donc été moyennés par deux et pour la colonne A1 avec seulement 14 profils, aucune moyenne n'a été faite.

Les valeurs calculées pour chaque injection augmentent puis diminuent et tendent vers

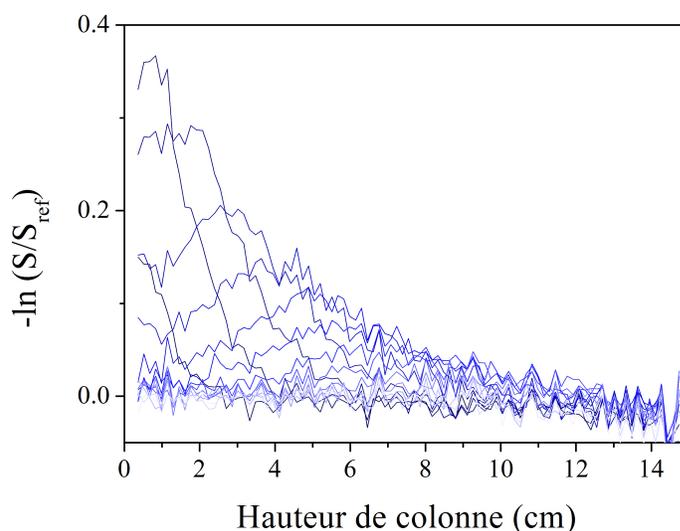


FIGURE 5.10: Logarithmes népériens des profils normalisés pendant l'injection 1 dans la colonne A1 (un profil toutes les 3 minutes et 39 secondes, allant du bleu foncé au bleu clair).

zéro. La phase pendant laquelle les valeurs augmentent correspond à la pénétration des particules dans la colonne. Les valeurs sont maximales lorsque toutes les particules sont injectées. On note que le maximum n'est pas toujours le même à chaque injection, car l'adsorption est déjà importante avant même que toutes les particules soient injectées et de moins en moins de particules sont adsorbées à chaque injection. Après ce maximum, la baisse du signal montre une adsorption importante et régulière. Les particules restent en suspension plus longtemps après chaque injection, ce qui montre qu'elles s'adsorbent de plus en plus tard, donc de plus en plus loin dans la colonne.

On observe globalement la même forme de courbe pour toutes les colonnes. Pour la colonne A1, la courbe de l'injection 1 est bien plus basse que les autres, et à chaque nouvelle injection on note une légère augmentation. On remarque la même dynamique pour la colonne A2, mais les courbes sont plus resserrées. Pour la colonne A3, elles sont encore plus resserrées et les courbes des injections 2 à 5 sont confondues. L'écartement de deux courbes correspondant à deux injections montre que lors de la seconde, plus de particules en suspension sont détectées, donc moins de particules s'adsorbent ; les sites d'adsorption se saturent.

Les valeurs maximales obtenues à l'injection 1 sont de 0,011, 0,014 et 0,016 pour les colonnes A1, A2 et A3 respectivement. Pour l'injection 5, elles sont de 0,019, 0,018 et 0,017 respectivement.

D'après ces données IRM, il apparaît donc que l'adsorption est plus importante dans la colonne A1 que dans la colonne A2, et elle est très faible dans la colonne A3. Cela est en accord avec les vitesses d'injection utilisées, croissantes de A1 à A3. Les faibles vitesses

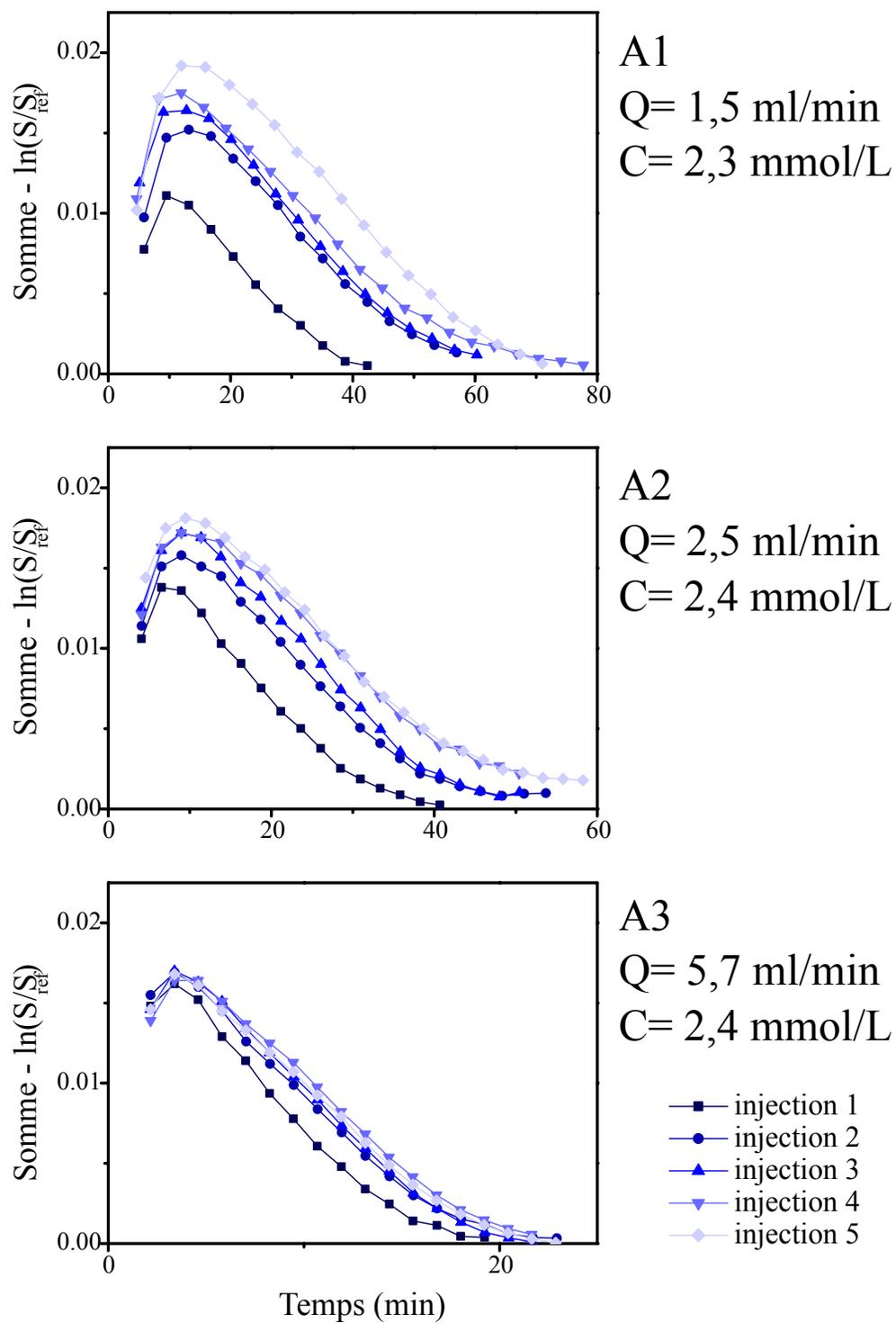


FIGURE 5.11: Evolution du signal IRM normalisé dans les trois colonnes A à chaque injection.

d'injection permettent aux particules de visiter les pores et de s'adsorber. L'adsorption est donc très sensible à la vitesse d'injection.

Il faut aussi noter qu'il existe très probablement des zones d'écoulement préférentiel plus importantes que les zones inter-agrégats, contre les bords des colonnes. En effet, les agrégats peuvent avoir tendance à s'attacher entre eux, former une matrice plus compacte, et s'éloigner des parois des colonnes.

Pour vérifier cela nous avons enregistré un suivi d'injection en images (présenté en annexe 6.6). Les images les plus nettes sont présentées figure 5.12. Du fait des impuretés magnétiques, la qualité d'image est mauvaise et l'interprétation ne peut pas être quantitative. Cependant les différences de contraste permettent de voir que la forme de répartition du pulse se fait de façon très hétérogène. Nous pouvons remarquer une avancée des particules beaucoup plus rapide sur les bords de la colonne qu'au centre. Le front d'avancée montre un large "V". Cela explique l'origine de la forme très aplatie des profils mesurés en DE, puisque les particules se trouvent sur les bords de la colonne mais aussi au centre.

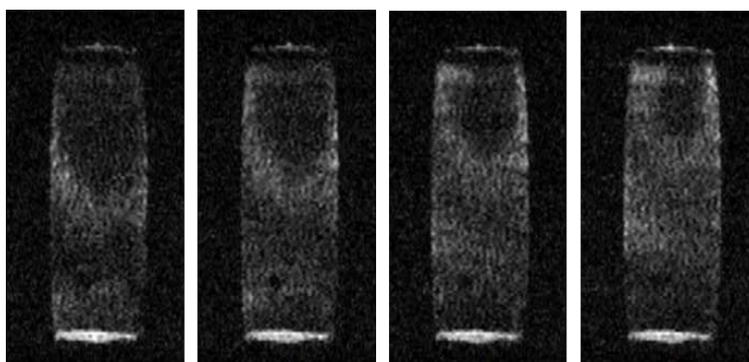


FIGURE 5.12: Images lors de l'avancement d'un pulse de particules dans la colonne d'agrégats de sol A3 (temps d'acquisition : 1 minute et 42 secondes)

5.4.2 Analyse de la rétention

Nous pouvons maintenant tenter de comprendre les dynamiques de rétention. Bien que les profils ne puissent être convertis directement en concentrations, nous pouvons les utiliser pour évaluer les proportions en particules adsorbées à chaque instant en comparant les profils deux à deux, puisque nous savons que les particules adsorbées n'impactent pas le signal. Nous pouvons donc faire l'hypothèse que la différence d'aire de deux profils successifs correspond à la proportion de particules adsorbées.

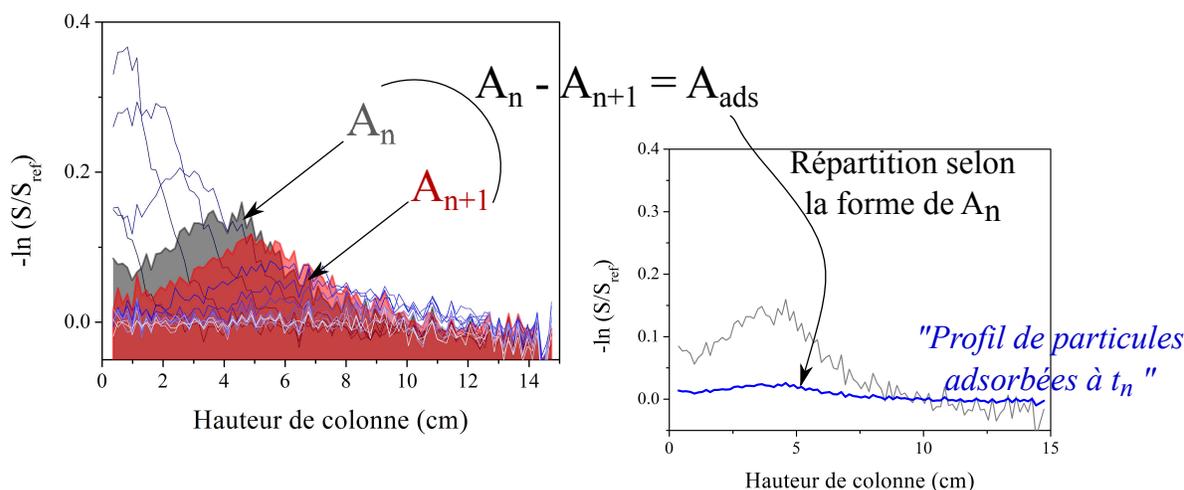


FIGURE 5.13: Explication de la procédure de calcul des "profils de particules adsorbées" pour la colonne A1.

L'aire sous chacun des profils moyennés (les profils du logarithme népérien du signal normalisé) est calculée. Rappelons que ces profils représentent l'effet sur le signal des particules en suspension dans les gros pores de la colonne; c'est pourquoi nous ne parlerons que de "proportion" et non pas de "concentration". On calcule ensuite la différence entre l'aire des profils successifs (à $t = n$ et $t = n + 1$), qui représente la proportion de particules adsorbées entre deux profils, donc entre deux temps (voir figure 5.13).

Afin de conserver l'information de localisation des particules adsorbées par rapport aux profils comparés, nous avons choisi de répartir cette proportion en un profil ayant la même forme que le profil mesuré à $t = n$. Pour cela, ce profil à $t = n$ est multiplié par le rapport de la différence des deux aires des profils et sa propre aire. Le résultat sera appelé le "profil des particules adsorbées" pour simplifier, mais rappelons qu'il ne représente pas la quantité de particules adsorbées, mais l'évaluation de sa proportion.

Enfin, pour étudier l'évolution de l'adsorption sur l'ensemble de l'expérience, nous avons sommé chaque nouveau profil avec les profils en particules déjà adsorbées (à $t < n$). De cette façon, les profils obtenus seront comparables à ceux présentés au chapitre 4.

Les profils d'adsorption cumulés pour l'injection 1 dans la colonne A1 sont présentés figure 5.14. On voit que l'adsorption se fait surtout dans les 10 premiers centimètres de la colonne. Il faut noter qu'à l'entrée, l'adsorption est moins bien décrite car on n'a considéré uniquement les profils à partir du moment où toutes les particules sont injectées (soit une différence d'aire positive). Or, il est attendu que l'adsorption soit importante dès l'entrée des particules dans les colonnes; nous pouvons donc considérer les graphiques uniquement à

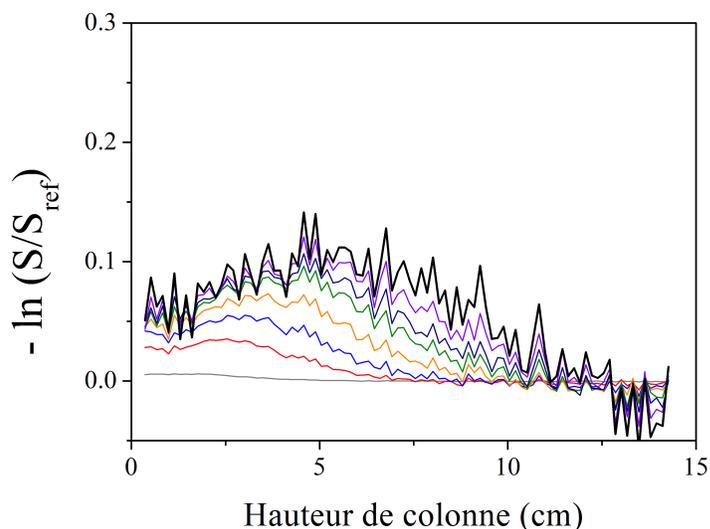


FIGURE 5.14: Estimation des proportions de quantités adsorbées pendant le transport dans la colonne A1, injection 1. Le dernier profil représente la proportion de particules adsorbées pendant l'ensemble de l'injection (sauf les premiers profils incomplets).

partir de 5 centimètres de hauteur.

Pendant cette injection, les particules s'adsorbent dans les agrégats de plus en plus loin dans la colonne. Simultanément, l'adsorption continue d'augmenter dans les parties de colonne déjà colonisées. Cette dynamique est très différente de celle observée dans le sable (chapitre 4), dans lequel les particules $np+$ ne progressent qu'une fois que tous les sites d'adsorption sont saturés. Pour mieux comprendre les dynamiques dans les agrégats, nous pouvons comparer les profils d'adsorption cumulés à chaque fin d'injection.

La figure 5.15 montre les profils d'adsorption à la fin de chaque injection dans les trois colonnes A. Nous avons utilisé une échelle logarithmique pour mieux comparer les dynamiques. On peut voir que dans toutes les colonnes, l'adsorption se fait sur toute la hauteur de l'échantillon à chaque injection (sauf l'injection 1 de la colonne A1). Il semble que le nombre de sites d'adsorption disponibles soit important. L'écart entre les courbes décroît au fil des injections; cela est en accord avec les mesures de courbes de percée. Dans la colonne A (en bleu) on note que l'adsorption est plus importante au milieu de la colonne qu'en bas. Puis, au fil des injections la colonne se remplit de particules et le dernier profil est presque horizontal. Cette dynamique s'observe aussi sur la colonne A2 (en violet) mais de façon moins prononcée (les profils sont moins courbes). Enfin, pour la colonne A3 (en vert), les courbes sont toutes horizontales et parallèles; l'adsorption se fait de façon très répartie sur l'ensemble de la colonne, pour toutes les injections.

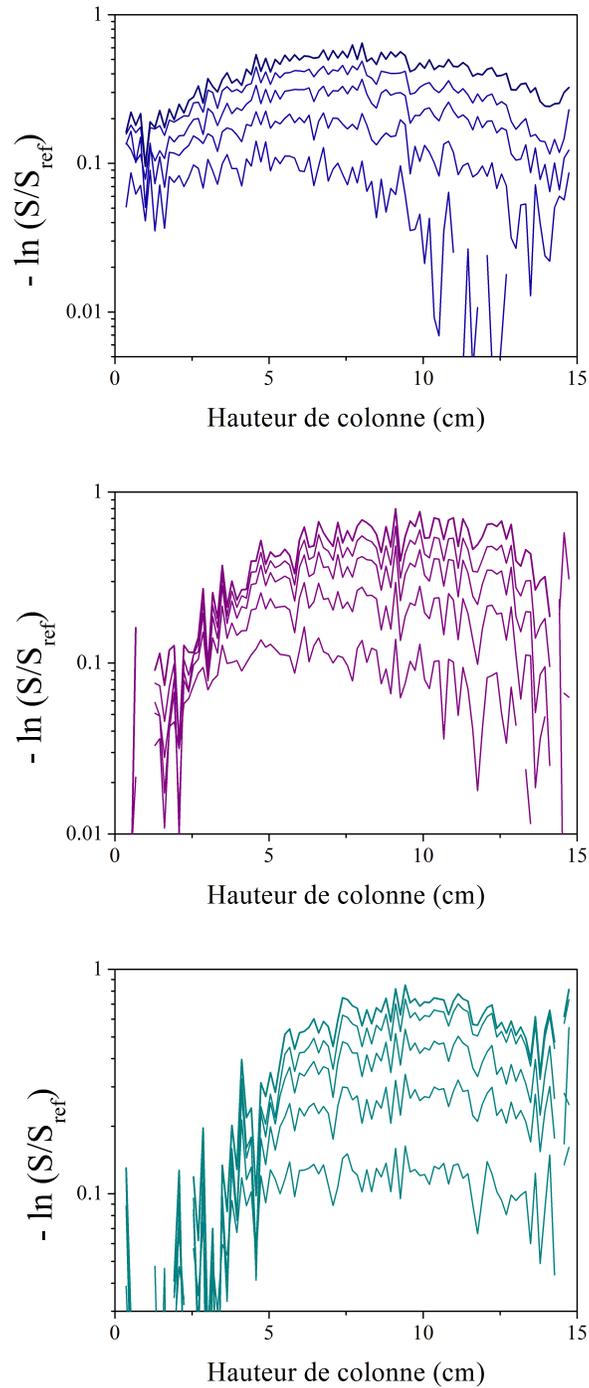


FIGURE 5.15: Estimation des proportions de quantités de particules adsorbées cumulées dans les colonnes A1 (flux = 1,5 ml/min - bleu), A2 (2,5 ml/min - violet) et A3 (5,7 ml/min - vert) en échelle logarithmique.

Ces dynamiques d'adsorption suggèrent un écoulement plus complexe que dans le sable, se rapprochant d'une séparation en deux compartiments ; l'intérieur des agrégats et l'espace inter-agrégats. Cela peut être décrit par les modèles à double perméabilité et/ou double porosité [58, 44, 104]. La différence principale entre ces deux types de modèles est que les modèles à double porosité considèrent que l'eau contenue dans les agrégats est stagnante, alors que dans les modèles à double perméabilité l'écoulement est considéré, mais il est plus lent que dans les macropores. Les deux compartiments sont liés par des échanges de liquides et de particules. Cette représentation semble adaptée à nos données ; les particules circulent entre les agrégats rapidement, s'adsorbent sur la surface extérieure des agrégats, et une certaine proportion diffuse à l'intérieur, et s'adsorbe. L'autre partie continue son chemin, et une nouvelle proportion va diffuser et s'adsorber à l'intérieur des nouveaux agrégats situés plus loin, etc. Nous pouvons supposer que l'adsorption à l'extérieur des agrégats se fait rapidement, de la même façon que la couverture du sable au chapitre 4. D'autre part, la proportion des surfaces extérieures des agrégats est beaucoup plus petite que les surfaces à l'intérieur. Les particules recouvrent donc les surfaces extérieures des agrégats lors de leur premier transport dans la colonne, et à chaque injection une proportion diffuse à l'intérieur des agrégats.

Les graphiques de la figure 5.15 montrent que la vitesse d'injection influence la répartition de l'adsorption des particules. Cela est lié avec les temps d'échange entre les écoulements rapides inter-agrégats et les écoulements lents intra-agrégats. Lorsque la vitesse d'injection est trop grande, les échanges entre les deux porosités sont limités, donc moins de particules peuvent entrer dans les agrégats et s'adsorber. Alors que lorsque la vitesse est plus faible, les particules ont le temps de visiter l'intérieur des agrégats et de rencontrer des sites d'adsorption disponibles. C'est pourquoi dans la colonne A1, la majorité des particules se sont adsorbées dans les agrégats, et une faible quantité a circulé dans les gros pores sans s'adsorber.

5.5 Conclusion

L'étude du transport et de la rétention de nanoparticules dans les sols modèles par injection de pulses successifs permet d'évaluer les dynamiques des processus sous un angle d'étude original. Les courbes de percée ont montré que l'adsorption est fortement dépendante de la vitesse d'injection. Par contre, la dépendance avec la concentration d'injection n'est pas avérée. L'étude des formes des courbes a montré que la même dynamique de transport a lieu d'une injection à l'autre au sein d'une colonne. Ces dynamiques sont aussi similaires d'une colonne à l'autre.

L'étude par IRM de l'effet des nanoparticules sur le signal pendant les injections dans les agrégats est plus complexe que dans les milieux modèles de taille de pore uniforme et

surfaces homogènes utilisés aux chapitres 3 et 4 (sable et billes de verre). Les particules adsorbées n'influencent plus le signal DE, et l'effet des particules en suspension ne peut plus être quantifié par les équations utilisées aux chapitres 3 et 4. Cependant nous avons pu évaluer les dynamiques de transport par l'étude du logarithme népérien du signal normalisé. Nous avons montré que pour toutes les vitesses testées, le transport suit toujours la même dynamique, mais il est modulé par un processus qui peut correspondre à un échange diffusif entre l'espace inter-agrégats et l'intérieur des agrégats. Cet échange entraînerait l'adsorption massive des particules ayant pénétré dans les agrégats, expliquant ainsi la rétention des particules répartie sur toute la hauteur des colonnes.

Une optimisation du paramétrage des séquences de mesure pourrait permettre de mieux détecter les particules. En particulier, il pourrait être intéressant de coupler des séquences permettant de détecter les particules dans les petits pores (donc les agrégats) et dans les grands pores (donc entre les agrégats) pendant le transport. Nous avons réalisé des mesures de T_2 CPMG couplées avec des acquisitions de profils à des temps de détection différents, mais nous n'avons pas eu le temps de trouver des paramètres permettant de meilleures mesures que celles présentées ici.

Ces résultats pourront être comparés aux prédictions d'un modèle de type "double perméabilité" pour décrire un transport rapide dans la porosité inter-agrégats, un transport plus lent dans les agrégats avec une forte adsorption, et un terme d'échange liant ces deux compartiments.

Chapitre 6

Transport et adsorption des colloïdes dans les sols intacts

Le transport des colloïdes dans les sols est fortement influencé par les écoulements préférentiels dans les macropores. L'IRM est une des techniques de visualisation les plus efficaces pour suivre les écoulements dans les échantillons de sol intact [122, 115]. Le suivi de particules dans ces systèmes insaturés est plus complexe car le signal IRM évolue en fonction de la teneur en eau, et aussi en fonction de la concentration en particules. Pour cette raison, Simpson et al. [115] ont couplé l'IRM du proton pour la détection de l'eau et l'IRM du fluor pour observer le transport de particules fluorées, pendant une même expérience.

Dans ce chapitre, nous utiliserons uniquement l'IRM (du proton) pour observer le transport de l'eau et des particules dans des sols non remaniés. Pour cela, nous caractériserons dans un premier temps les écoulements dans chaque colonne, et les différents régimes associés. Puis, nous nous placerons en régime permanent, en faisant l'hypothèse que le flux établi n'évolue plus, et ajouterons des particules dans l'eau de pluie. Alors, les variations de signal mesurées pourront être entièrement associées à l'effet des particules.

Sommaire

6.1	Description des expériences	127
6.2	Résultats du transport de l'eau dans la colonne 1	128
6.2.1	Etat initial	128
6.2.2	Suivi de l'eau pendant les pluies	129
6.2.3	Profils IRM pendant les pluies	131
6.3	Résultats du transport des particules dans la colonne 1	137
6.4	Résultats du transport de l'eau dans la colonne 2	142
6.4.1	Etat initial	142
6.4.2	Suivi de l'eau pendant les pluies	143

6.4.3	Profils IRM pendant les pluies	144
6.5	Résultat du transport des particules dans la colonne 2	146
6.6	Conclusion	147

6.1 Description des expériences

Deux colonnes du même sol ont été utilisées pour les expériences de pluie. Ce sol, ainsi que l'extraction des colonnes et les dispositifs de pluie ont été décrits au chapitre 2. La différence majeure réside dans les dispositifs de pluie ; pour la colonne 1, un simulateur à quatre aiguilles a été utilisé, et pour la colonne 2, un simulateur à quarante aiguilles. Le flux sera donc mieux réparti pour les expériences dans la colonne 2.

Avant les pluies suivies par IRM, la colonne 1 a subi deux pluies préparatoires d'une heure chacune, au même débit que celui utilisé pour les pluies suivies, afin d'humidifier les pores. La dernière pluie sur la colonne 1 a été effectuée 24h avant. De cette façon, les pores très fins invisibles à l'IRM (car l'eau relaxe trop vite), seront préalablement saturés donc leur teneur en eau ne variera pas pendant l'expérience. Ainsi, nous pouvons faire l'hypothèse que l'eau ajoutée par les nouvelles pluies pourra être mesurée par IRM. Nous vérifierons cela en comparant les données IRM aux mesures par pesée.

La colonne 2 a subi cinq pluies préparatoires (en dehors de l'IRM) réparties sur une semaine, de durée variant d'une heure à une heure et demi, au même débit que celui utilisé pour les pluies sous IRM. Six jours d'arrêt ont été imposés afin d'observer la situation spécifique d'une pluie d'orage après une période sèche. Une bonne partie de la porosité du sol sera donc désaturée ; il faudra prendre en compte cet état initial lors de l'interprétation des données IRM. L'eau s'infiltrant dans les petits pores peut ainsi disparaître des mesures IRM.

Le tableau 6.1 donne les détails expérimentaux. Les débits sont comparables à des pluies d'orage dans le Sud de la France. Toutes les pluies sont séparées d'environ une heure de pause, pendant laquelle le drainage est observé par IRM.

Dans la colonne 1, une première pluie d'une heure est suivie par SPI. Lorsque la pluie s'arrête, les mesures continuent afin de suivre les évolutions pendant le drainage. Une seconde pluie d'une heure est suivie par une boucle comprenant deux séquences "double écho de spin" (DE) et une séquence T_2 CPMG. Après la pause d'une heure, une troisième pluie d'une heure et demi est suivie avec la même boucle. Trente minutes après le début de la pluie, une suspension de particules $np-$ (dont les informations sont présentées dans le tableau 6.1) a été mélangée à l'eau de pluie pendant 2 minutes et 45 secondes, puis la pluie sans particules a repris. A la fin de la pluie, le drainage est suivi par la même boucle de mesure.

Dans la colonne 2, une première pluie d'une heure et quart a été effectuée, mais un incident expérimental s'est produit (un blocage au niveau du fonctionnement du simulateur de pluie) et a coupé l'arrivée d'eau pendant environ quelques minutes. Nous avons donc retiré 17 minutes d'expérience à nos données pour enlever la période sans arrivée d'eau ainsi que les perturbations liées (retour à l'état hydrique mesuré avant l'arrivée du problème). Nous considérons donc que la pluie a duré 58 minutes. Elle a été suivie par SPI. Après une pause

d'une heure, une seconde pluie de deux heures est effectuée. Des particules $np-$ sont injectées à partir de 45 minutes de pluie, pendant environ 2 minutes 30 secondes. Cette pluie est suivie par la séquence T_2 CPMG.

Pluie n°	Q (ml/min)	Q (mm/h)	t_{pluie} (min)	t_{inj} (min)	C (mol Fe/L)	$V_{inj-part}$ (ml)
Colonne 1						
1	3,7	20,3	60			
2	3,7	20,3	60			
3	3,5	19,2	90	30	$1,14 \cdot 10^{-3}$	9,6
Colonne 2						
1	3,9	21,4	58			
2	3,9	21,4	120	45	$1,67 \cdot 10^{-3}$	9,9

TABLEAU 6.1: Détails d'injection de pluie dans les colonnes 1 et 2 de sol à un débit Q , pendant une durée totale t_{pluie} . Pour deux pluies, des particules $np-$ ont été injectées à partir de t_{inj} sur un volume $V_{inj-part}$ et à une concentration C .

6.2 Résultats du transport de l'eau dans la colonne 1

6.2.1 Etat initial

L'état initial de la répartition de l'eau dans la colonne avant la première pluie avec suivi IRM est mesuré par la séquence "double écho de spin" (notée DE) afin de mesurer l'eau dans les plus grands pores, et par la séquence SPI afin de mesurer toute l'eau de l'échantillon (sauf l'eau située dans les plus petits pores). Il est présenté figure 6.1. Il faut noter que les mesures ne peuvent pas être comparées quantitativement, mais uniquement qualitativement. En effet, la comparaison quantitative nécessiterait une calibration du signal sur plusieurs échantillons du même sol, à différentes teneurs en eau. Ceci n'a pas pu être effectué pour des raisons techniques (la préparation à différentes teneurs en eau ne pouvait être faite qu'à Avignon, et la mesure IRM à Marne-la-Vallée). La comparaison qualitative apporte cependant des informations intéressantes.

Nous pouvons voir à partir des mesures DE et SPI que la colonne est plus chargée en eau en bas qu'en haut. Ce résultat est attendu, car la condition à la limite en bas de colonne au cours des pluies est le drainage libre. Ainsi, la gravité entraîne l'eau vers le bas de la colonne, et la capillarité la maintient dans le sol. La compétition entre les deux processus entraîne la formation du front de drainage observé.

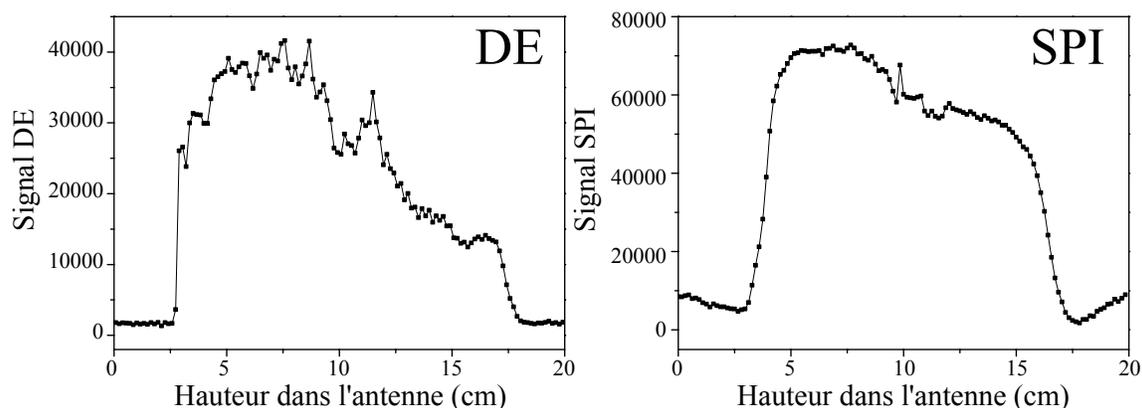


FIGURE 6.1: Etat initial de la colonne 1, mesuré par les séquences DE (2^e écho) à gauche et SPI à droite.

La pente de teneur en eau de bas en haut de la colonne est différente entre les deux mesures ; elle est plus marquée pour la mesure DE. Puisque la mesure SPI est plus sensible aux temps de relaxation courts que la mesure DE, cela signifie qu'une grande partie de l'eau est localisée dans les petits pores. En particulier dans le haut de la colonne, la mesure DE montre de faibles valeurs par rapport aux données SPI. Ce résultat est attendu car depuis la fin de la dernière pluie, l'eau s'est évaporée de la colonne et les pores se vident par ordre décroissant de taille.

6.2.2 Suivi de l'eau pendant les pluies

Nous pouvons suivre l'évolution de la quantité d'eau contenue dans la colonne avec le temps de deux façons :

- à partir des effluents : connaissant le débit de pluie, il suffit de soustraire les masses d'eau collectées en sortie de colonne à la quantité d'eau apportée,
- à partir des données IRM : pour les mesures SPI, la somme du signal sur tout le profil représente toute l'eau de l'échantillon ; on retire la quantité initiale pour ne suivre que l'évolution pendant la pluie. Pour les mesures DE, on obtient le même type de suivi en divisant la somme de signal de chaque profil par la somme du profil initial.

La comparaison entre les deux types de mesure ne peut être que qualitative pour les raisons expliquées au paragraphe 6.2.1.

La première pluie a été suivie par SPI. La figure 6.2 montre l'évolution de la quantité d'eau mesurée par les deux méthodes. On note que les deux graphiques montrent une forme très similaire : une montée abrupte jusqu'à environ 10- 15 minutes (①), puis une montée plus douce jusqu'à la fin de la pluie à 60 minutes (zone ②), et enfin une descente abrupte (zones ③ et ④). Le régime ① correspond à l'humidification du sol ; il va se charger en eau

jusqu'à la percée, la sortie de la première goutte d'eau en bas de colonne. Puis, on observe une quasi-stabilisation du volume d'eau interne ; un régime quasi-permanent s'installe (②). Avant la fin de la pluie, le régime permanent n'est pas encore établi car la quantité d'eau sortant de la colonne continue d'augmenter. Elle atteint les 56 ml à la fin de la pluie. Lorsque la pluie s'arrête, les plus gros pores se vident rapidement, d'où la baisse rapide du volume d'eau. On note une différence entre les mesures par pesée et les mesures IRM dans cette dernière phase ; le graphique de gauche montre un plateau de teneur en eau à partir de 80 minutes (④), alors que le graphique de droite montre une diminution depuis la fin de la pluie jusqu'à la fin de la mesure (100 min). Cela peut signifier que la matrice continue de se vider sur de très petits volumes, mais les mesures manuelles ne sont pas assez précises pour détecter ces variations. En effet, sous la colonne est apposé un entonnoir sur lequel des gouttes peuvent tomber, rester accrochées ou bloquées dans le tuyau relié aux tubes d'échantillonnage, et ne pas être échantillonnées. Par ailleurs, il est possible que l'évaporation de l'eau joue déjà un rôle. Enfin, ce biais peut aussi provenir de la sensibilité de la mesure IRM. D'après les mesures des effluents, environ 30 ml sont stockés dans la colonne, 30 minutes après l'arrêt de la pluie.

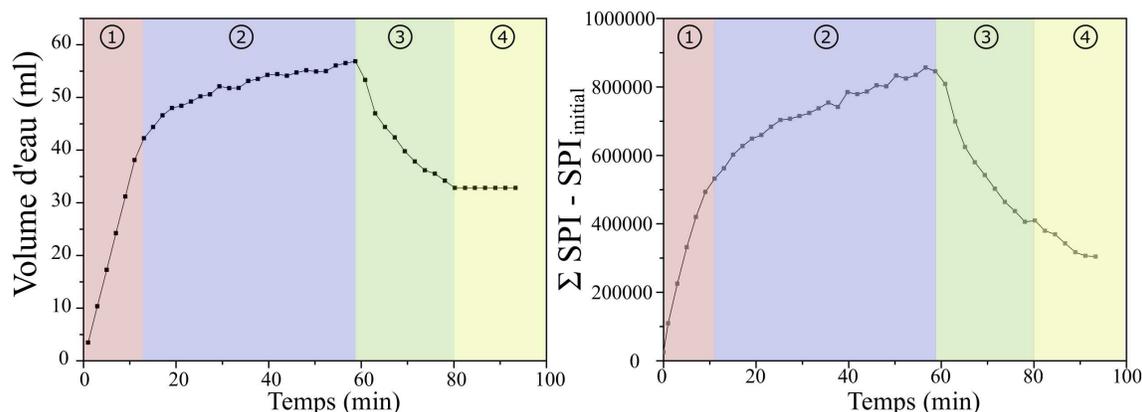


FIGURE 6.2: Évolution de la quantité d'eau dans le sol calculée à partir des effluents (à gauche) et des profils SPI (à droite) pour la pluie n°1 dans la colonne 1.

Une deuxième pluie d'une heure a été effectuée sur la colonne 1, une heure après la fin de pluie n°1. Elle a été suivie avec une boucle comprenant deux séquences DE et une séquence T_2 CPMG (sur l'ensemble de l'échantillon). Dans un premier temps nous étudierons les signaux DE.

L'évolution de la quantité d'eau dans le sol calculée à partir du signal IRM est présentée figure 6.3. On peut distinguer les mêmes régimes que ceux décrits pour la première pluie. On note que le premier régime, en rouge, est plus long que pour la première pluie. Pourtant,

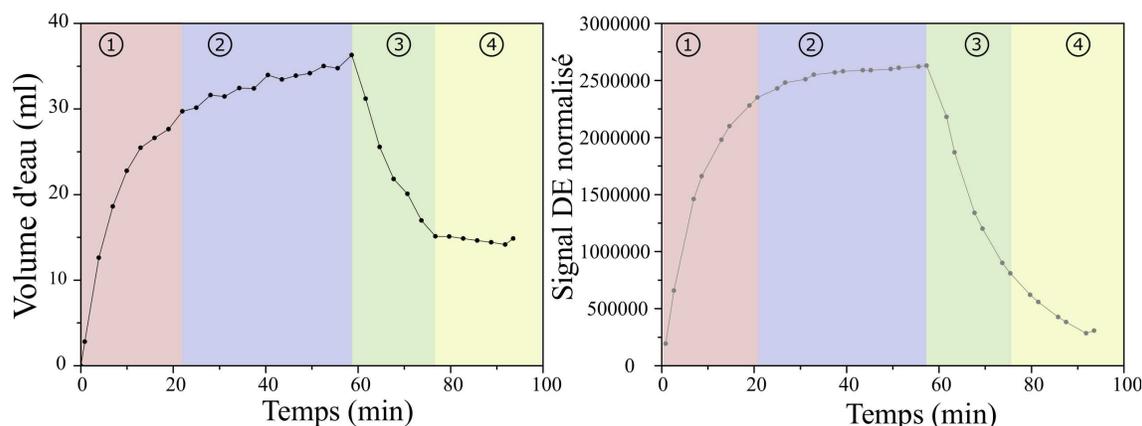


FIGURE 6.3: Évolution de la quantité d'eau dans le sol calculée à partir des effluents (à gauche) et des profils DE (à droite) pour la pluie n°2 dans la colonne 1.

on pourrait s'attendre à ce que ce régime soit plus court car la colonne a reçu une importante quantité d'eau lors de la pluie précédente et les pores n'ont pas eu le temps de drainer complètement. Le régime quasi-stationnaire devrait donc être atteint plus rapidement que lors de la première pluie. Le volume maximal atteint dans la colonne est de 36 ml, car la colonne est encore chargée après la première pluie (30 ml maximum, d'après la figure 6.2). On note que le régime permanent ne semble pas atteint à la fin de la pluie dans le graphique de gauche, alors que le graphique de droite semble montrer l'inverse. On observe des mesures similaires à celles de la pluie n°1 après l'arrêt de la pluie : une pente abrupte puis un régime quasi-stationnaire pour les mesures par pesée, et une pente abrupte pour les mesures IRM jusqu'à 100 minutes. Après les deux pluies, la matrice du sol au voisinage des chemins d'écoulement préférentiel est saturée et l'eau circule majoritairement dans la macroporosité, qui est bien détectée par la séquence DE. Les pertes mesurées par IRM peuvent souligner des problèmes d'échantillonnage (de quelques millilitres).

6.2.3 Profils IRM pendant les pluies

La première pluie a été suivie par SPI. Les profils permettent une bonne définition temporelle de suivi de la teneur en eau dans l'échantillon puisqu'un profil est enregistré toutes les deux minutes. Chaque profil est normalisé par soustraction du profil initial. L'eau arrive par le haut de la colonne (de droite à gauche sur les profils). La figure 6.4 représente les différentes étapes de la pluie, correspondant aux régimes définis grâce aux suivis de masses d'eau (figure 6.2).

On peut voir sur le graphique ①a que le signal en haut de colonne augmente, ce qui indique que le haut de la colonne absorbe l'eau. Puis, le graphique ①b montre la pénétration

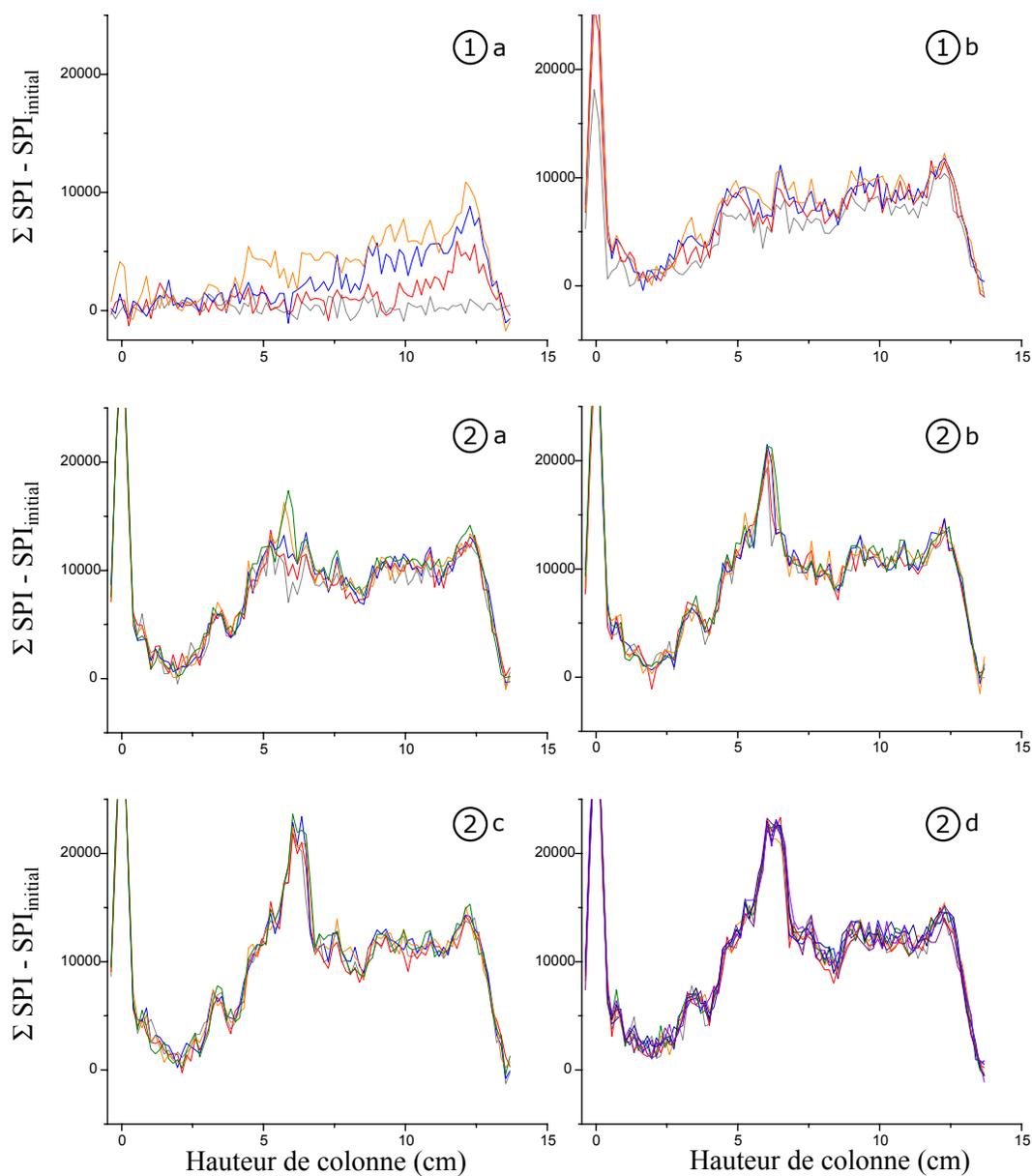


FIGURE 6.4: Profils SPI normalisés (par soustraction) pour la pluie n°1 dans la colonne 1. Lecture de haut en bas et de gauche à droite, les numéros correspondant aux régimes indiqués figure 6.2. Un profil est enregistré toutes les deux minutes (par ordre chronologique : gris, rouge, bleu, orange, vert, bleu, violet).

de l'eau dans tout l'échantillon ; en bas de colonne, il se forme une zone humide dans laquelle l'eau est piégée par capillarité à cause de la condition de drainage libre, ce qui entraîne un sur-signal. Les graphiques suivants ②a à ②d montrent l'évolution lors du régime quasi-stationnaire ; on observe très peu de différence entre les profils. Le profil moyen de teneur en eau n'est pas plat ; on note une zone plate entre le haut de la colonne et environ 7 cm de hauteur, puis un fort signal sur environ 2 cm, et enfin une zone de faible signal jusqu'au bas de la colonne.

La zone de fort signal indique une teneur en eau plus importante que dans le reste du sol, pouvant correspondre à une sorte de réservoir. La zone de faible signal est particulière car le signal est proche de zéro. Cependant, l'eau traverse la colonne puisqu'elle est détectée en sortie. Nous pouvons donc supposer qu'elle traverse le sol par un nombre réduit de petits pores qui donnent un faible signal.

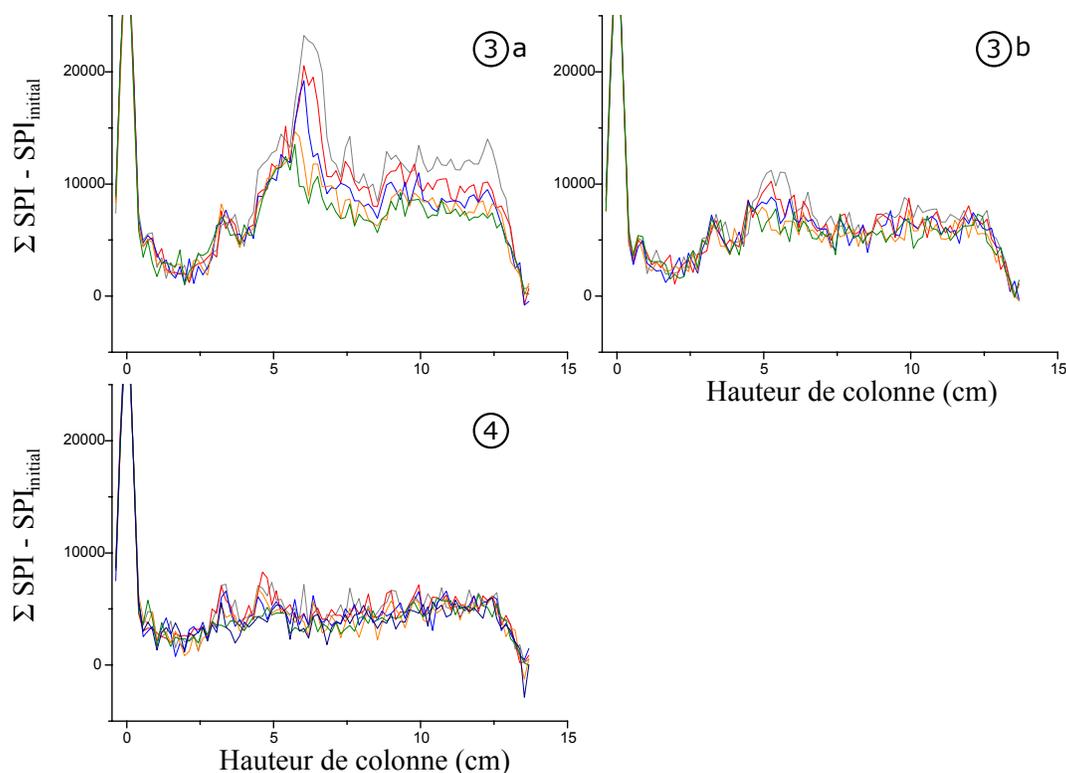


FIGURE 6.5: Profils SPI normalisés (par soustraction) pour le drainage à la suite de la pluie n°1 dans la colonne 1. Lecture de haut en bas et de gauche à droite, les numéros correspondant aux régimes indiqués figure 6.2. Un profil est enregistré toutes les deux minutes (par ordre chronologique : gris, rouge, bleu, orange, vert, bleu, violet).

Après 60 minutes, la pluie est arrêtée et nous pouvons suivre le drainage. Il est représenté figure 6.5 avec les mêmes références aux régimes de la figure 6.2. Le graphique ③a montre une chute rapide de la teneur en eau, comme constatée sur les hydrogrammes de drainage. La zone de fort signal entre 5 et 7 cm diminue rapidement. Sur le graphique ③b, les profils ne montrent quasiment pas d'évolution. Le graphique ④ correspond au dernier régime ; aucune différence notable n'est visible, les variations ne sont plus supérieures au bruit de mesure. Les baisses observées sur l'intégrale du signal (figure 6.2) ne sont donc pas significatives. De plus, le signal est supérieur à zéro, donc de l'eau est toujours détectée dans la colonne.

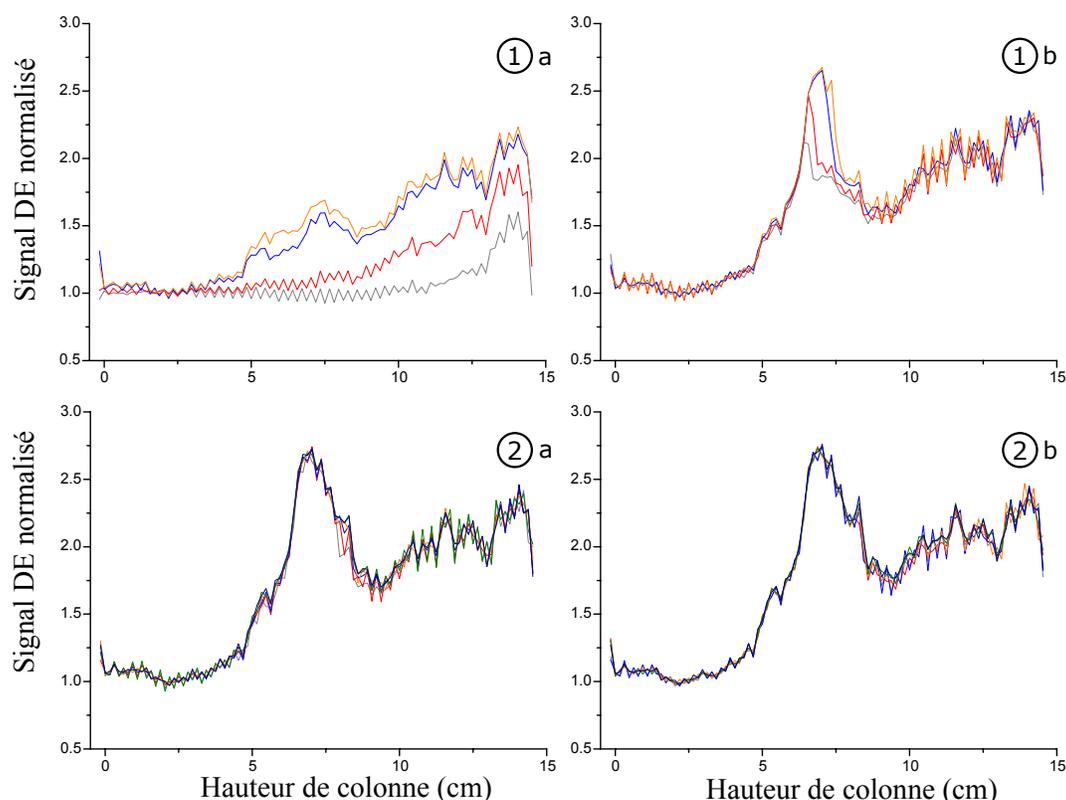


FIGURE 6.6: Profils DE normalisés (par division) pour la pluie n°2 dans la colonne 1. Lecture de haut en bas et de gauche à droite, les numéros correspondant aux régimes indiqués figure 6.3. Un profil est enregistré toutes les 1 min 45 et le suivant 4 min 20 plus tard (par ordre chronologique : gris, rouge, bleu, orange, vert, bleu, violet).

La deuxième pluie est suivie grâce à une boucle de séquences comprenant deux DE (et une mesure de T_2 , plus longue). Les profils DE normalisés par le signal avant la pluie n°2 sont représentés figure 6.6. Pendant le premier régime (graphiques ①a et ①b) on peut voir l'arrivée de l'eau dans la colonne, puis l'établissement du régime quasi-permanent. Pendant

ce dernier, on retrouve les spécificités de la colonne observée lors de la première pluie ; une première zone en haut de colonne à teneur relativement constante, un "pic" un peu plus étalé que lors de la première pluie, et une zone plus sèche en bas de colonne.

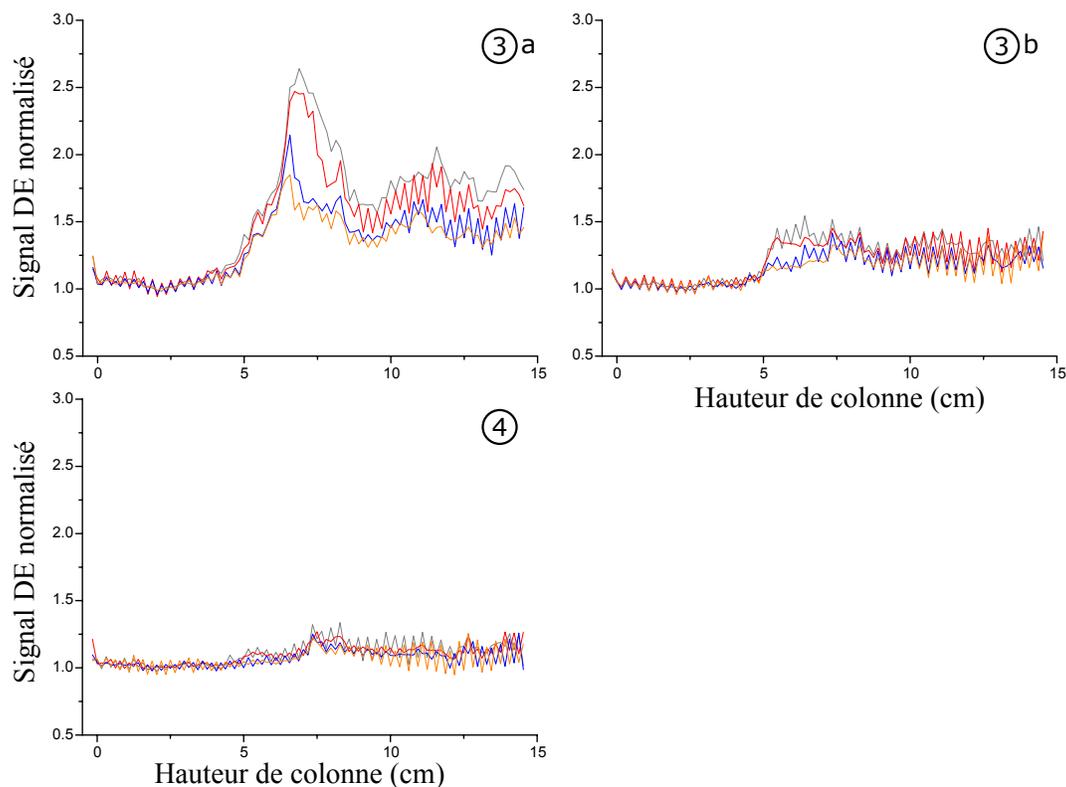


FIGURE 6.7: Profils SPI normalisés (par soustraction) pour le drainage à la suite de la pluie n°2 dans la colonne 1. Lecture de haut en bas et de gauche à droite, les numéros correspondant aux régimes indiqués figure 6.3. Un profil est enregistré toutes les deux minutes (par ordre chronologique : gris, rouge, bleu, orange, vert, bleu foncé, violet).

A la fin de la pluie, les teneurs en eau baissent rapidement (voir figure 6.7), comme observé pour la pluie précédente. Plus précisément, les variations majeures sont observées lors des trois premiers profils du graphique 3a (environ 8 minutes après la fin de la pluie). On observe encore quelques baisses de teneurs en eau locales sur le graphique 3b, et après 20 minutes, le signal sur le graphique 4 est constant et de retour à sa valeur initiale (=1). Par comparaison avec la pluie précédente, ce retour à la valeur initiale provient du fait que la mesure DE détecte l'eau des pores les plus grands, donc ceux qui drainent le plus vite. Les baisses de signal observées sur l'intégrale du signal (figure 6.3) ne sont plus supérieures au bruit de la mesure.

Les distributions présentées figure 6.8 montrent la densité de probabilité des temps de relaxation T_2 de l'ensemble de l'échantillon. Ils peuvent être reliés à la répartition de l'eau au sein du sol dans les différentes porosités, et l'intensité indique leur abondance.

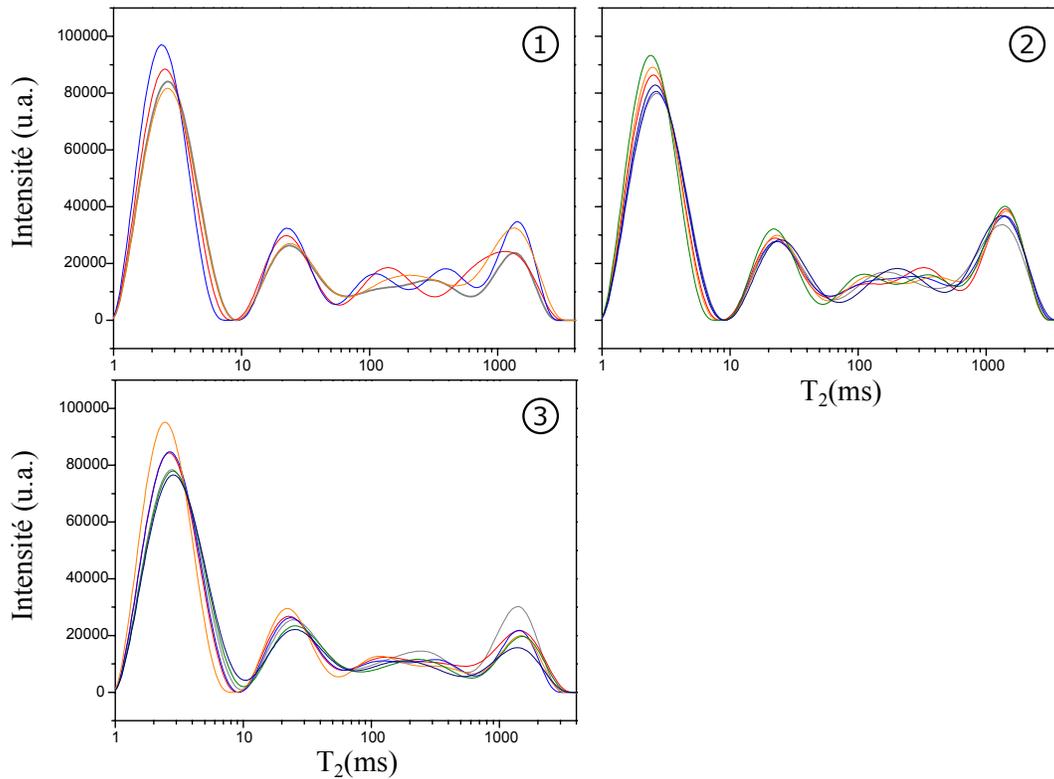


FIGURE 6.8: Distribution T_2 dans la colonne 1 pendant la pluie 1 et le drainage. Les numéros des graphiques correspondant aux régimes indiqués figure 6.3 (profils par ordre chronologique : gris, rouge, bleu, orange, vert, bleu foncé, violet).

Le graphique ① montre l'augmentation de la teneur en eau : le premier profil (gris) est le plus bas en terme d'intensité dans la majorité de l'échantillon. Tous les pics augmentent ensuite jusqu'au profil bleu. L'évolution dans les petits pores (pics situés à gauche) est très légère, alors que dans les plus gros pores (pics situés à droite) l'intensité du signal est doublée. Lors du régime semi-permanent, le graphique ② montre peu de variation entre les distributions. Le pic le plus court augmente légèrement, et le pic entre 70 et 500 ms fluctue, mais l'aire sous la courbe ne varie pas, ce qui signifie que la teneur en eau reste constante. Le graphique ③ montre la baisse de teneur en eau dans le sol. La baisse est la plus significative pour le pic situé le plus à droite, représentant l'eau qui relaxe le plus vite, donc l'eau qui s'écoulera le plus facilement ; il s'agit de l'eau des macropores qui quitte l'échantillon. Les autres pics restent constants ou varient légèrement, donc la teneur en eau dans la matrice n'évolue pas de façon significative.

Pour comparer les quantités d'eau contenues dans le sol entre chaque injection, on représente figure 6.9 les profils mesurés avant la pluie n°1 (en noir), après la pluie n°1 et une heure de drainage (en bleu), et après la pluie n°2 et une heure de drainage (en rouge). On note que la teneur en eau a augmenté de 30% après la première pluie. Après la deuxième pluie, on retrouve la même teneur en eau en tous points de la colonne. Cela montre que le potentiel matriciel est le même à la fin des deux pluies.

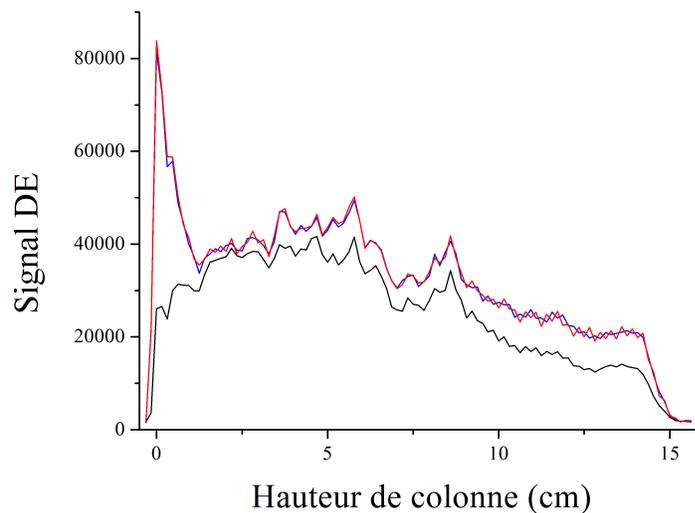


FIGURE 6.9: Profils DE avant la pluie n°1 (noir), après la pluie n°1 et une heure de drainage (bleu) et après la pluie n°2 et une heure de drainage (rouge).

6.3 Résultats du transport des particules dans la colonne 1

Nous avons effectué une pluie supplémentaire après une heure de drainage, en ajoutant des nanoparticules $np-$ pendant le régime permanent, 30 minutes après le début de la pluie. Après la pluie de nanoparticules, la pluie sans particules a repris et a duré 30 minutes de plus que les pluies précédentes. Le suivi de la pluie n°3 se fait de la même façon que la pluie n°2 : une boucle comprenant deux mesures DE et une mesure de distribution de T_2 . Il n'est pas attendu que les particules adsorbées soient visibles par la séquence DE du fait des impuretés magnétiques du sol. Ce résultat a été observé au chapitre 5 dans les colonnes d'agrégats.

Pour vérifier cela, on superpose les évolutions des mesures DE pendant les pluies 2 et 3 (figure 6.10). On remarque qu'elles se superposent bien, en particulier on ne voit aucune évolution particulière pour la pluie 3 à partir de l'injection de particules (à 30 minutes). On peut en conclure que l'effet des particules adsorbées ou en suspension n'est pas visible sur les mesures DE.

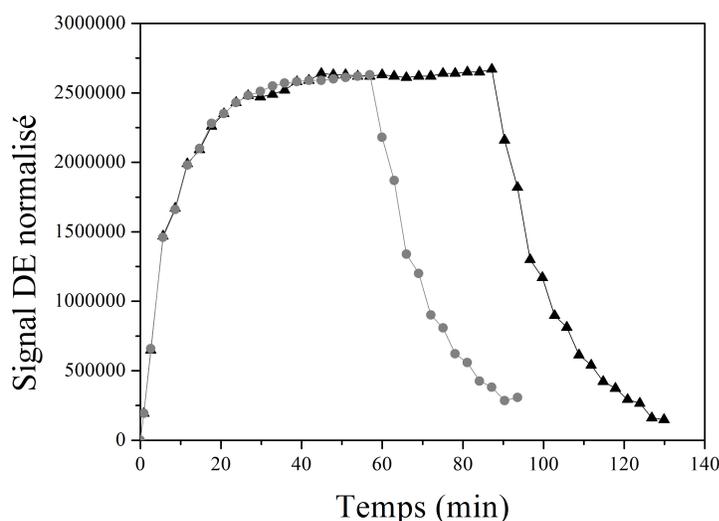


FIGURE 6.10: Évolution de la quantité d'eau dans le sol calculée à partir des profils DE pour les pluies n°2 (gris) et 3 (noir) dans la colonne 1.

La séquence T_2 CPMG est plus susceptible de détecter la perturbation des temps de relaxation due aux particules car elle représente l'évolution de tous les temps de relaxation T_2 . La figure 6.11 montre les distributions de T_2 en trois dimensions afin de mieux visualiser les évolutions. On note, comme pour la figure 6.8 les différents "pics" qui représentent les différentes tailles de pores. L'axe des temps indique le temps écoulé depuis le début de la pluie.

Le pic au temps de relaxation le plus rapide (à gauche) varie peu ; la teneur en eau de la matrice fine reste globalement constante. Des fluctuations sont visibles dans le reste de la répartition, en particulier le pic représentant la relaxation la plus lente (à droite) diminue d'intensité après 30 minutes de pluie ; correspondant à l'injection de particules. Simultanément, un pic à un temps de relaxation légèrement plus bas apparaît et est maximal à environ 55 minutes. Ce pic représente l'eau qui était, avant l'injection de particules, représentée par le pic le plus à droite, et qui a migré à cause de la diminution du T_2 induite par les particules. A ce moment, les variations de T_2 peuvent être attribuées aux particules.

Le pic retrouve sa position initiale vers 80 - 90 minutes, c'est-à-dire à la fin de la pluie.

Puis, il diminue d'intensité car la pluie s'arrête et la teneur en eau dans le sol diminue. Les variations sont à nouveau attribuées à l'évolution des teneurs en eau.

D'après une analyse qualitative des distributions, il semble qu'elles permettent d'évaluer l'évolution des teneurs en eau par l'intensité des pics, et l'évolution des concentrations en particules par la position des pics.

L'effet des particules n'affecte que le pic situé le plus à droite, donc les pores les plus grands. Cependant, si des particules en suspension étaient localisées dans les pores dont la relaxation correspond au pic le plus à gauche de notre distribution, elles ne seraient pas visibles ; la relaxation de ces protons est déjà tellement rapide que l'influence des particules serait négligeable. Cela s'explique par la relation (préalablement présentée au chapitre 2) :

$$\frac{1}{T_2(c)} = \frac{1}{T_{2,c=0}} + R \times C \quad (6.1)$$

Dans les plus petits pores, $T_{2,c=0}$ (le temps de relaxation sans particules) est très petit, le terme RC peut donc être négligé, et la relaxivité de ces pores devient insensible aux particules en suspension. Par conséquent, nous n'avons aucun moyen de quantifier les particules dans ces pores.

Si des particules en suspension étaient présentes dans les pores dont la relaxation correspond au pic "central", entre 10 et 70 ms, le terme RC pourrait être au moins aussi grand que $T_{2,bulk}$, donc l'effet serait visible. Ce pic n'évolue pas sur nos distributions, donc *a priori* les particules en suspension ne pénètrent pas dans ces pores.

Si l'effet des particules sur le signal ne se manifeste que par le décalage des temps de relaxation, alors la somme des temps T_2 pour chaque répartition ne représente que la quantité d'eau présente dans le sol. Nous pouvons vérifier cette hypothèse en superposant l'évolution de la somme des T_2 pendant la pluie n°2 sans particules et la pluie n°3 avec particules (voir figure 6.12). Les deux courbes suivent des évolutions très similaires et l'injection de particules à 30 minutes n'impacte pas la courbe de la pluie n°3 (rouge). Par ailleurs, la comparaison de ces courbes avec les évolutions des quantités d'eau dans le sol (figure 6.10) montre que les courbes suivent une évolution similaire, et donc semblent décrire uniquement le transport de l'eau dans le sol.

Pour quantifier l'effet des particules sur les temps de relaxation T_2 , nous allons considérer uniquement le pic influencé (celui dont la relaxation est la plus lente) et calculer son maximum. Nous pouvons alors relier ce maximum à la concentration en particules en suspension à partir de l'équation 6.1. Les concentrations ainsi calculées sont des approximations. Nous pouvons les comparer avec la courbe de percée sur la figure 6.13.

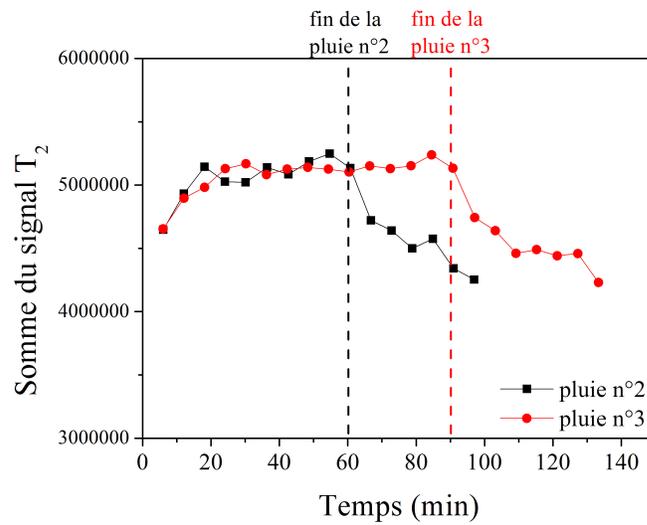


FIGURE 6.12: Somme de T_2 pendant les pluies 2 et 3. Pendant la 3^e pluie, des particules ont été injectées à partir de 30 minutes de pluie.

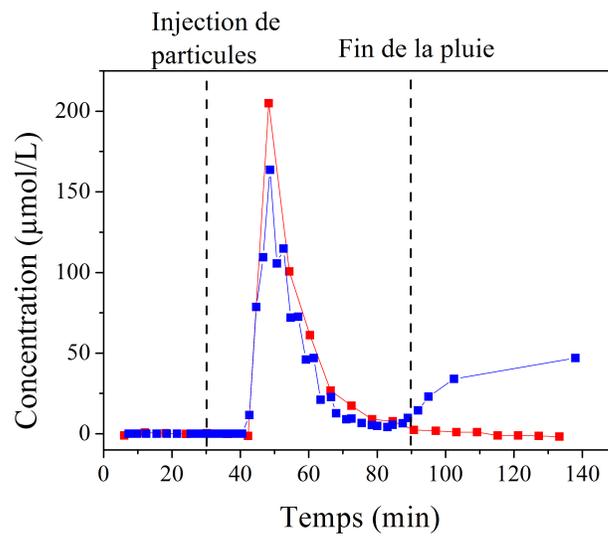


FIGURE 6.13: Concentrations en particules mesurées dans les effluents (bleu) et calculées à partir du maximum du pic le plus lent de la distribution de T_2 (rouge).

On remarque que les concentrations mesurées à partir du T_2 dans la colonne sont proches des concentrations mesurées en sortie de colonne. La mesure de T_2 ne semble pas impactée par les particules pendant leur transport dans la colonne, jusqu'à environ dix minutes après leur injection. La similarité des concentrations mesurées dans la colonne et dans les effluents suggère que le transport de ces particules est très rapide ; environ le même ordre de grandeur que le temps écoulé entre deux mesures IRM. Cela suggère donc que les particules voyagent à travers la colonne essentiellement par les macropores.

6.4 Résultats du transport de l'eau dans la colonne 2

La colonne de sol 2 a subi deux pluies d'orage avec le simulateur de pluie à 40 aiguilles. Pendant la première, un léger incident technique est arrivé et peut avoir perturbé le flux. Pendant la seconde, des nanoparticules $np-$ ont été injectées.

6.4.1 Etat initial

Nous avons mesuré les signaux DE et SPI de la colonne après six jours sans pluie, dans l'état "initial", avant la première pluie d'orage. La figure 6.14 présente cet état. Rappelons que les signaux proches de zéro correspondent aux zones au-dessus et au-dessous de la colonne.

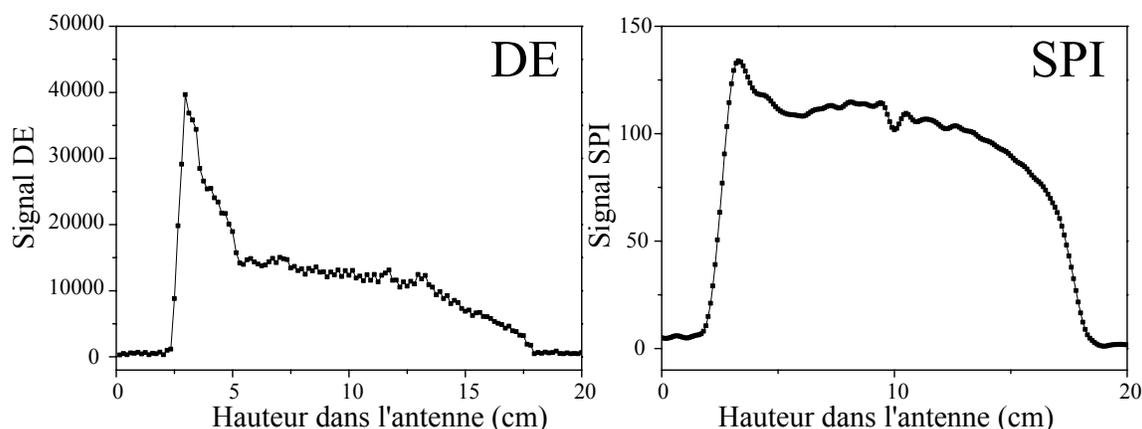


FIGURE 6.14: Etat initial de la colonne de sol 2, mesuré par les séquences DE (2^e écho) à gauche et SPI à droite.

Le signal SPI montre une forme légèrement bombée, propre aux inhomogénéités de champ de l'antenne, et dont on peut ensuite s'affranchir en normalisant les profils par cette mesure initiale. Les ordres de grandeur sont différents de ceux des profils présentés pour la colonne 1 car un autre programme a été utilisé. On note aussi une baisse du signal autour de $x=10$ cm ; c'est un artéfact lié à la mesure qui est fréquemment observé dans les profils SPI. On le

reconnait par sa position, exactement située au milieu de l'antenne. On remarque aussi une zone de plus forte intensité en bas de colonne (entre $x=5$ et 2 cm environ).

Le signal DE montre une intensité légèrement croissante entre le haut de colonne ($x \approx 17$ cm) et environ $x=5$ cm. Dans les derniers centimètres, l'intensité du signal est beaucoup plus élevée.

A partir des profils SPI et DE, on note une répartition relativement homogène de la teneur en eau sur l'ensemble de la colonne, sauf sur les derniers centimètres. Dans cette zone inférieure, la teneur en eau est beaucoup plus élevée que dans le reste de l'échantillon. La différence est plus prononcée sur la mesure DE que sur la distribution SPI. Cela peut signifier que l'eau de cette zone est contenue dans des grands pores. L'eau dans le reste de l'échantillon est principalement localisée dans des petits pores, et par conséquent la mesure DE n'y est pas sensible.

6.4.2 Suivi de l'eau pendant les pluies

Les évolutions des quantités d'eau ont été représentées de la même façon que pour la colonne n°1, mais les graphiques construits à partir des effluents sont présentés en terme de débit à cause du problème expérimental (survenu 17 minutes après le début de la pluie). Ils sont présentés figure 6.15 pour la première pluie.

Sur le graphique de gauche, on remarque bien les trois premières phases identifiées sur les évolutions de la colonne 1 : la montée correspondant à la prise d'eau de la colonne, puis le régime semi-permanent qui est ici remarquablement plat et proche d'un régime permanent, puis la descente correspondant à la perte d'eau suite à l'arrêt de la pluie.

Le graphique de droite (SPI) permet de distinguer les différents régimes, repérés aux mêmes temps que pour le graphique de gauche, mais on remarque une baisse importante de l'intensité du signal pendant la phase ②. Cette baisse n'est pas attendue pendant le régime permanent, à moins d'une baisse du débit d'entrée. Cependant le graphique de gauche ne semble pas indiquer cela. On peut faire l'hypothèse que l'eau migre vers des pores très fins et n'est plus détectée par SPI. Le sol ayant un état initial plus sec que la colonne de sol 1, cette hypothèse est envisageable. La baisse du signal SPI représente quelques pourcentages de la mesure, et peut aussi être liée à la résolution.

L'évolution de la quantité d'eau estimée à partir des effluents pendant la deuxième pluie est présentée figure 6.16. Le graphique montre bien les quatre régimes ; on distingue en ① la montée, aussi rapide que pour la pluie n°1 (moins de 20 min), puis en ② le régime permanent est très constant, jusqu'à la fin de la pluie où le débit chute rapidement (③), puis plus lentement (④).

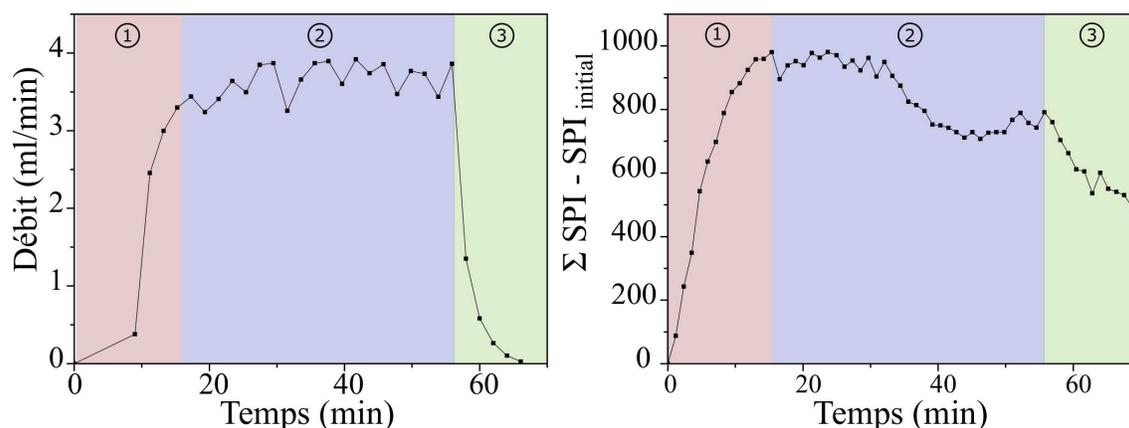


FIGURE 6.15: Évolution de la quantité d'eau dans le sol calculée à partir des courbes de percée (à gauche) et des profils SPI (à droite) pour la pluie n°1 dans la colonne 2.

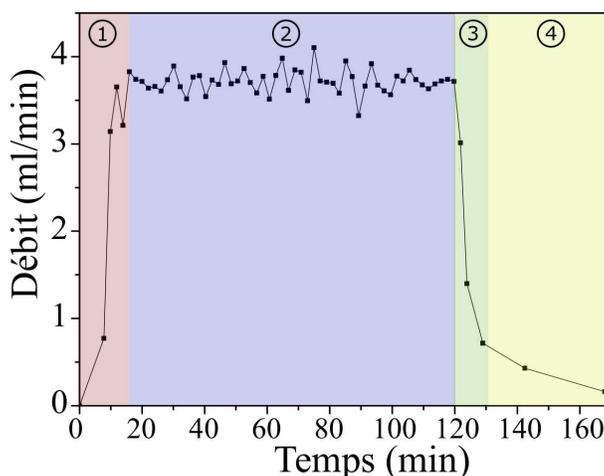


FIGURE 6.16: Évolution de la quantité d'eau dans le sol calculée à partir des courbes de percée pour la pluie n°2 dans la colonne 2.

6.4.3 Profils IRM pendant les pluies

Nous pouvons à présent étudier les profils SPI enregistrés au cours de la pluie afin de mieux comprendre les évolutions de teneur en eau présentés précédemment. Les deux premières parties de la pluie 1 sont présentées figure 6.17. On peut voir sur le graphique ①a le haut de la colonne s'humidifier, et les dernières courbes montrent que l'eau est arrivée en bas de colonne. Sur le graphique suivant, la teneur en eau augmente de façon importante en bas de colonne. Elle semble stabilisée sur le reste de l'échantillon, avec une teneur en eau plus grande en haut qu'en milieu de colonne. Le graphique ①c montre que la teneur en eau augmente dans tout l'échantillon, en particulier à ses extrémités. La coupure de la pluie due

au problème expérimental expliqué plus haut a eu lieu entre les deux courbes foncées et les autres. Il a engendré une diminution de la teneur en eau dans la partie basse de l'échantillon.

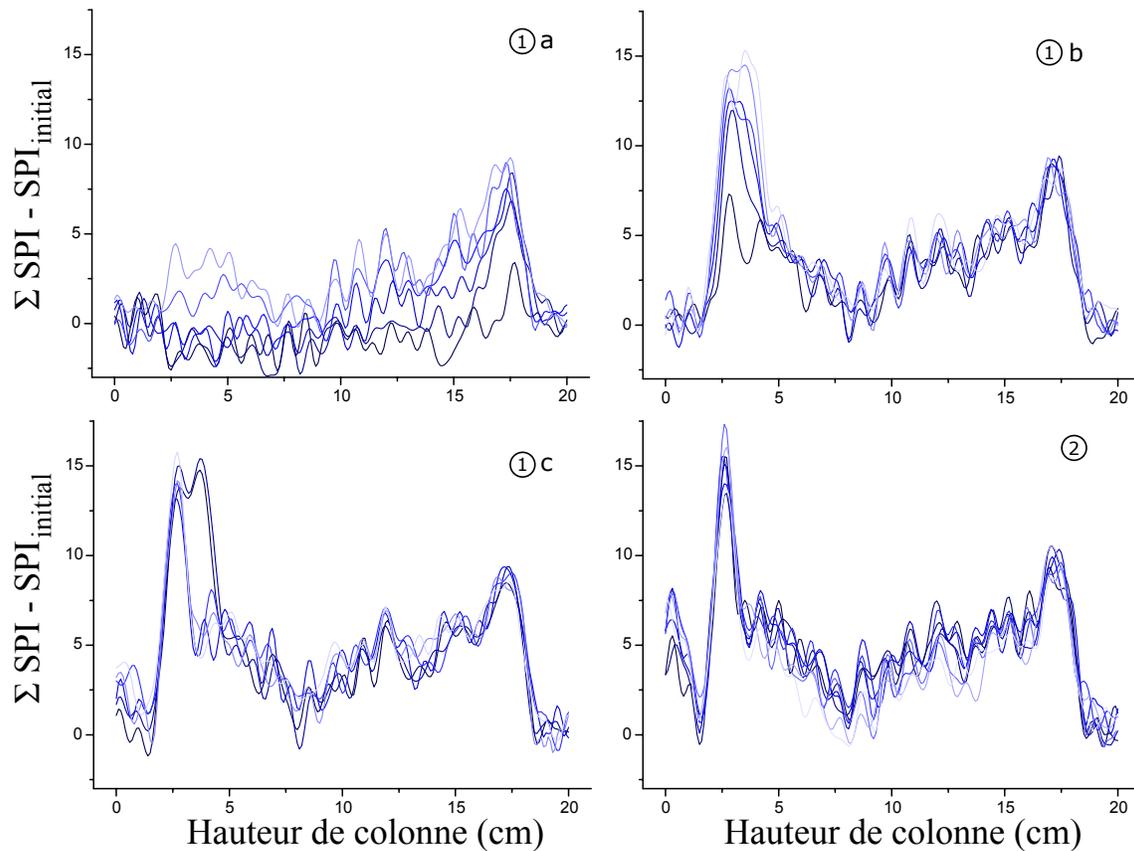


FIGURE 6.17: Profils SPI normalisés par soustraction pendant la mise en place du régime permanent ①. Les courbes sont présentées en dégradé de bleu foncé à bleu clair. Un profil est enregistré toutes les 1minute 11 secondes.

Sur le graphique ② on peut voir de très légères variations de teneur en eau, en particulier au milieu de la colonne ainsi que l'intensité du pic en bas de colonne. Le reste des profils SPI n'est pas présenté car très peu de variations sont visibles.

Globalement, cette colonne de sol est homogène et présente une fine porosité et aucun macropore. Par conséquent, les variations de teneur en eau sont légères, et les séquences IRM ne les détectent pas bien. Ce sol a donc une forte capacité de rétention. Les observations IRM ne sont pas tout à fait en accord avec les données des effluents, probablement car l'eau s'infiltre dans une fine porosité qui n'est pas détectée par IRM.

6.5 Résultat du transport des particules dans la colonne 2

Le suivi des particules dans la colonne 2 s'est fait par mesure du T_2 CPMG, de la même façon que pour la colonne 1. Les distributions sont représentées figure 6.18. La distribution montre une faible proportion d'eau dans les grands pores. Le pic qui relaxe le plus vite est le plus intense. Cela montre que le sol présente une très fine porosité, et peu de macropores actifs, comme le prouvent aussi les données de tomographie présentées au chapitre 2 (figure 2.4). La tomographie avait révélé la fine porosité du matériau et des chemins d'écoulement préférentiels sur les bords de la colonne.

L'injection de particules ne provoque que de légers changements du pic situé le plus à droite; ces variations ne sont pas assez importantes pour pouvoir effectuer le traitement présenté pour la colonne 1.

Par ailleurs, la fine porosité de ce sol peut empêcher la détection des particules car, comme expliqué pour la colonne 1, les particules ne peuvent pas être détectées dans les pores les plus petits (représentés par le pic de gauche).

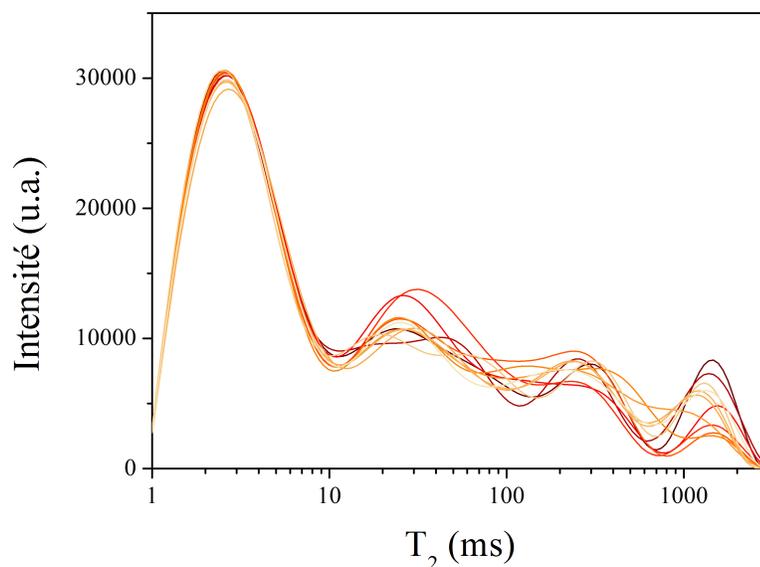


FIGURE 6.18: Suivi de la distribution T_2 pendant la pluie n°2 dans la colonne 2, à partir de l'injection de particules (45 minutes après le début de la pluie). Une distribution est mesurée toutes les 2 minutes 35 secondes (dans l'ordre chronologique, dégradé de rouge foncé à orange clair).

6.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu suivre les évolutions de distribution spatiale de l'eau dans des sols non perturbés au cours du temps pendant des expériences de pluie par IRM. Ce type d'expérience est très peu rapporté dans les littérature.

Les distributions de temps de relaxation T_2 donnent des informations complémentaires de localisation de l'eau dans les différentes tailles de pores pendant l'écoulement.

Nous avons vu que l'état hydrique du sol avant la pluie influence fortement la répartition de l'eau et donc sa capacité de rétention.

Les distributions de T_2 pendant les pluies de particules permettent de quantifier les particules en suspension dans les gros pores, et d'évaluer la taille relative des pores qu'elles visitent. A partir de ces résultats, une analyse complémentaire est possible et nous pourrions quantifier de façon plus précise le transport des particules.

Conclusion générale et perspectives

Les colloïdes sont transportés dans les sols par des mécanismes complexes qui dépendent de l'agencement géométrique des éléments. Ils peuvent aussi être retenus aux interfaces par de nombreux processus physiques ou chimiques. Pour comprendre ces mécanismes, nous avons mené des expériences sur des matériaux de plus en plus complexes, allant de milieux poreux modèles saturés, à des échantillons de sol non perturbés insaturés. L'IRM nous a permis d'avoir une vision interne et dynamique des mécanismes. Le couplage de cette technique avec l'étude des courbes de percée donne une approche globale.

Dans le chapitre 3, nous avons cherché à caractériser le transport des colloïdes sans adsorption dans les milieux poreux modèles saturés (sable et billes de verre de diamètres différents). Pour cela, nous avons effectué une vingtaine d'expériences de transport à des vitesses d'injection différentes. Certaines injections ont été prolongées avant que l'agent de contraste ne quitte la colonne, par deux inversions du sens du flux, de façon à simuler une colonne de plus grande taille.

Des images IRM ont révélé une forme hétérogène de répartition des particules dans la colonne, malgré leur avancement à une vitesse homogène (à l'échelle des images). Cette forme est donc transportée dans les colonnes en conservant ses hétérogénéités. La mesure de profils IRM donne un aspect quantitatif à ces évolutions et permet d'observer l'effet de la dispersion. En comparant l'évolution des profils entre l'entrée et la sortie des colonnes, nous avons développé une analyse permettant de calculer précisément les coefficients de dispersion de chaque expérience. Les coefficients ainsi obtenus sont largement inférieurs aux données de la littérature obtenues à partir de l'étude de courbes de percée. Les seules données (à notre connaissance) ayant montré auparavant de telles valeurs ont été obtenues à partir de gradients de champs pulsés, sur de plus petites échelles. Cela suggère qu'une vision interne du transport des particules montre moins de dispersion que la théorie le prédit, et donc des effets artificiels ont pu être interprétés comme prenant part à la dispersion.

Au chapitre 4, nous avons étudié l'adsorption de particules pendant le transport dans trois colonnes de milieu poreux modèle, dont la charge de surface est opposée à celle des particules. Les effluents ne révèlent la présence de particules qu'après plusieurs injections. Les profils IRM ont montré que les particules s'adsorbent très rapidement, de façon quasi-

instantanée, dans nos situations expérimentales. Nous expliquons cela par une dynamique liée à la compétition entre le temps de diffusion des particules et le temps d'avancée lié au flux ; si le flux n'est pas trop élevé, les particules peuvent explorer les pores et s'adsorber dès qu'elles rencontrent un site disponible.

Les images IRM ont révélé un front d'adsorption très hétérogène et constant dans la colonne d'une injection à l'autre, similaire au front d'avancée observé au chapitre 3. Ce front est donc certainement lié à des hétérogénéités du milieu à l'entrée des colonnes. La reproduction de sa forme hétérogène à chaque injection montre que la vitesse est constante en tous points de la colonne.

Cette étude de l'adsorption a permis d'améliorer la maîtrise de la technique IRM, et nous avons pu déterminer l'évolution 1D des concentrations en particules en suspension et adsorbées pendant le transport.

Un protocole expérimental similaire par injections multiples a été appliqué dans des colonnes d'agrégats de sol au chapitre 5. Nous avons vu que la dynamique était très différente de celle observée au chapitre 4 ; des quantités croissantes de particules sont détectées en sortie de colonne après chaque injection. Les particules s'adsorbent un peu moins dans la colonne à chaque injection. On observe une influence importante de la vitesse sur la quantité de particules détectées en sortie, qui peut s'expliquer par la même compétition entre les temps de diffusion et temps de convection. L'estimation de ces temps est plus complexe, à cause de la géométrie du milieu poreux.

Les profils IRM montrent l'avancée des particules dans le milieu selon une dynamique similaire pour chaque expérience, modulée par la vitesse d'injection et des facteurs géométriques propres à chaque colonne. Dans toutes ces situations, la diffusion des particules reste la même, et représente un facteur limitant du transport identique pour toutes les expériences.

Le dernier chapitre de ce manuscrit a porté sur le suivi de pluies dans les sols intacts par IRM, sans et avec particules. Nous avons pu suivre la distribution 2D de l'eau dans les colonnes. Une bonne correspondance a été observée entre les quantités d'eau mesurées en sortie et par IRM, en particulier dans le sol pré-humidifié et présentant des macropores.

Les particules ont été détectées par IRM sur l'ensemble de l'échantillon. Nous avons montré qu'elles étaient transportées principalement dans les macropores.

D'après ce bilan, l'IRM est un outil qui offre une vision interne des processus. L'analyse de la dispersion présente des résultats inédits qui remettent en cause une théorie pourtant bien établie. Elle met en avant la nécessité d'approfondissement de la compréhension de la dispersion par des techniques de visualisation, à l'échelle macroscopique. Cependant l'interprétation des résultats IRM est plus compliquée lorsque plusieurs mécanismes agissent en même temps (transport, dispersion, adsorption, etc.) ou que le matériau est complexe (plusieurs tailles de pores, diversité de nature des éléments et donc de charge de surface, etc.).

Dans le chapitre 4, nous avons pu évaluer les dynamiques de transport et d'adsorption malgré la simultanéité des deux mécanismes. Pour l'étude des agrégats dans le chapitre 5, nous avons utilisé le fait que les particules adsorbées ne contribuaient pas au signal pour suivre le transport, et nous avons évalué l'adsorption par la diminution des quantités de particules transportées. Enfin, pour mener à bien les suivis du transport de l'eau et des particules dans les sols non perturbés, nous avons couplé les mesures IRM de profils et de temps de relaxation globaux.

Il semble donc possible, en affinant la maîtrise de la technique IRM et les protocoles expérimentaux, d'étudier des systèmes de plus en plus complexes, et en particulier des sols. Les deux derniers chapitres de ce manuscrit ont montré qu'une optimisation des séquences permettrait un meilleur suivi des particules, par exemple en modifiant le temps d'écho des mesures. Par ailleurs, une calibration du signal IRM sur des échantillons de sol à différentes teneurs en eau pourrait améliorer la quantification de l'eau dans le sol. Il pourrait aussi être intéressant d'étudier les processus de transport et d'adsorption à une plus large gamme de vitesse, avec des particules de diamètres différents, ou de charges de surfaces différentes.

Certains résultats présentés dans ce manuscrit (en particulier les résultats obtenus dans les agrégats et le sol non perturbé) pourront être utilisés pour étudier la validité de modèles de prévision du transport et de l'adsorption de nanoparticules car ils constituent un jeu de données internes uniques, couplés à des courbes de percée.

Bibliographie

- [1] Adamczyk, Z. (2000). Kinetics of diffusion-controlled adsorption of colloid particles and proteins. *Journal of colloid and interface science*, 229(2) :477–489.
- [2] Adamczyk, Z., Siwek, B., Zembala, M., and Belouschek, P. (1994). Kinetics of localized adsorption of colloid particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 48 :151–280.
- [3] 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) :179–204.
- [4] Allaire-Leung, S., Gupta, S., and Moncrief, J. (2000). Water and solute movement in soil as influenced by macropore characteristics : 1. macropore continuity. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41(3) :283–301.
- [5] Amin, M., Gibbs, S., Chorley, R., Richards, K., Carpenter, T., and Hall, L. (1997). Study of flow and hydrodynamic dispersion in a porous medium using pulsed-field-gradient magnetic resonance. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 453, pages 489–513. The Royal Society.
- [6] Baize, D. and Jabiol, B. (1995). *Guide pour la description des sols*. Quae.
- [7] Balcom, B. J., MacGregor, R. P., Beyea, S., Green, D., Armstrong, R., and Bremner, T. (1996). Single-point ramped imaging with 1 enhancement (sprite). *Journal of Magnetic Resonance, Series A*, 123(1) :131–134.
- [8] Baumann, T. and Werth, C. J. (2005). Visualization of colloid transport through heterogeneous porous media using magnetic resonance imaging. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 265(1) :2–10.
- [9] Bear, J. (2013). *Dynamics of fluids in porous media*. Courier Corporation.
- [10] Berentsen, C., Verlaan, M., and Van Kruijsdijk, C. (2005). Upscaling and reversibility of Taylor dispersion in heterogeneous porous media. *Physical Review E*, 71(4) :046308.
- [11] Bissonnais, Y. L. (1996). Aggregate stability and assessment of soil crustability and erodibility : I. theory and methodology. *European Journal of soil science*, 47(4) :425–437.

- [12] Bloch, F. (1946). Nuclear induction. *Physical review*, 70(7-8) :460.
- [13] Bradford, S. A., Torkzaban, S., and Walker, S. L. (2007). Coupling of physical and chemical mechanisms of colloid straining in saturated porous media. *Water Research*, 41(13) :3012–3024.
- [14] Bradford, S. A., Yates, S. R., Bettahar, M., and Simunek, J. (2002). Physical factors affecting the transport and fate of colloids in saturated porous media. *Water Resources Research*, 38(12).
- [15] Brewer, R. (1965). Fabric and mineral analysis of soils. *Soil Science*, 100(1) :73.
- [16] Brownstein, K. R. and Tarr, C. (1979). Importance of classical diffusion in nmr studies of water in biological cells. *Physical Review A*, 19(6) :2446.
- [17] Bryar, T. R., Daughney, C. J., and Knight, R. J. (2000). Paramagnetic effects of iron (iii) species on nuclear magnetic relaxation of fluid protons in porous media. *Journal of magnetic resonance*, 142(1) :74–85.
- [18] Buttle, J. and McDonald, D. (2002). Coupled vertical and lateral preferential flow on a forested slope. *Water Resources Research*, 38(5).
- [19] Callaghan, P. T. (2005). Some perspectives on dispersion and the use of ensemble-averaged pgse nmr. *Magnetic resonance imaging*, 23(2) :133–137.
- [20] Carr, H. Y. and Purcell, E. M. (1954). Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. *Physical review*, 94(3) :630.
- [21] Cey, E. E., Rudolph, D. L., and Passmore, J. (2009). Influence of macroporosity on preferential solute and colloid transport in unsaturated field soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 107(1) :45–57.
- [22] Chen, K. L. and Elimelech, M. (2008). Interaction of fullerene (c60) nanoparticles with humic acid and alginate coated silica surfaces : measurements, mechanisms, and environmental implications. *Environmental science & technology*, 42(20) :7607–7614.
- [23] Cornu, S., Besnault, A., and Bermond, A. (2008). Soil podzolization induced by reforestation as shown by sequential and kinetic extractions of fe and al. *European journal of soil science*, 59(2) :222–232.
- [24] Cornu, S., Montagne, D., Maguin, F., Le Lay, C., Chevallier, P., and Cousin, I. (2007). Influence of human impacts on albeluvisol analysed by x-ray microfluorescence : Relative evolution of the transforming front at the tongue scale. *Science of the total environment*, 377(2) :244–254.

- [25] Coussot, P. (2012). *Rhéophysique la matière dans tous ses Etats*. EDP sciences.
- [26] Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion : 2d Ed*. Clarendon Press.
- [27] Crist, J. T., McCarthy, J. F., Zevi, Y., Baveye, P., Throop, J. A., and Steenhuis, T. S. (2004). Pore-scale visualization of colloid transport and retention in partly saturated porous media. *Vadose Zone Journal*, 3(2) :444–450.
- [28] Cushman, J. H. and O'Malley, D. (2015). Fickian dispersion is anomalous. *Journal of Hydrology*, 531 :161–167.
- [29] Cushman, J. H., Park, M., Moroni, M., Kleinfelter-Domelle, N., and O'Malley, D. (2011). A universal field equation for dispersive processes in heterogeneous media. *Stochastic Environmental Research and Risk Assessment*, 25(1) :1–10.
- [30] Damadian, R. (1971). Tumor detection by nuclear magnetic resonance.
- [31] D'Angelo, M. V., Auradou, H., Allain, C., and Hulin, J.-P. (2007). Pore scale mixing and macroscopic solute dispersion regimes in polymer flows inside two-dimensional model networks. *Physics of Fluids (1994-present)*, 19(3) :033103.
- [32] Darcy, H. (1856). *Les fontaines publiques de la ville de Dijon : exposition et application...* Victor Dalmont.
- [33] Derjaguin, B., Landau, L., et al. (1941). Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta physicochim. URSS*, 14(6) :633–662.
- [34] Di Pietro, L., Ruy, S., and Capowiez, Y. (2003). Predicting preferential water flow in soils by traveling-dispersive waves. *Journal of Hydrology*, 278(1) :64–75.
- [35] Duchaufour, R. (2012). *Pedology : pedogenesis and classification*. Springer Science & Business Media.
- [36] Dullien, F. A. (2012). *Porous media : fluid transport and pore structure*. Academic press.
- [37] Elliott, D. W. and Zhang, W.-X. (2001). Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environmental Science & Technology*, 35(24) :4922–4926.
- [38] Emid, S. and Creyghton, J. (1985). High resolution nmr imaging in solids. *Physica B+C*, 128(1) :81–83.
- [39] Faurea, P. F., Michelb, E., Sammartinob, S., and Doussanb, C. (2011). Magnetic resonance imaging and relaxometry as tools to investigate water distribution in soils. *SAT*, 3 :15.

- [40] Finke, P., Samouëlian, A., Suarez-Bonnet, M., Laroche, B., and Cornu, S. (2015). Assessing the usage potential of soilgen2 to predict clay translocation under forest and agricultural land uses. *European Journal of Soil Science*, 66(1) :194–205.
- [41] Finke, P. A. and Hutson, J. L. (2008). Modelling soil genesis in calcareous loess. *Geoderma*, 145(3) :462–479.
- [42] Flury, M. and Qiu, H. (2008). Modeling colloid-facilitated contaminant transport in the vadose zone. *Vadose Zone Journal*, 7(2) :682–697.
- [43] Fridjonsson, E. O., Codd, S. L., and Seymour, J. D. (2014). Application of pfg-nmr to study the impact of colloidal deposition on hydrodynamic dispersion in a porous medium. *Transport in porous media*, 103(1) :117–130.
- [44] Gerke, H. and Genuchten, M. V. (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.
- [45] Gouze, P., Leprovost, R., Poidras, T., Le Borgne, T., Lods, G., and Pezard, P. A. (2009). Cofis and telog : New downhole tools for characterizing dispersion processes in aquifers by single-well injection-withdrawal tracer tests. *Comptes Rendus Geoscience*, 341(10) :965–975.
- [46] Grolimund, D., Barmettler, K., and Borkovec, M. (2007). Colloid facilitated transport in natural porous media : Fundamental phenomena and modelling. In *Colloidal transport in porous media*, pages 3–27. Springer.
- [47] Grolimund, D. and Borkovec, M. (1999). Long-term release kinetics of colloidal particles from natural porous media. *Environmental Science & Technology*, 33(22) :4054–4060.
- [48] Grolimund, D., Elimelech, M., Borkovec, M., Barmettler, K., Kretzschmar, R., and Sticher, H. (1998). Transport of in situ mobilized colloidal particles in packed soil columns. *Environmental Science & Technology*, 32(22) :3562–3569.
- [49] Guillon, V., Fleury, M., Bauer, D., and Néel, M. (2013). Superdispersion in homogeneous unsaturated porous media using nmr propagators. *Physical Review E*, 87(4) :043007.
- [50] Guillot, G., Kassab, G., Hulin, J., and Rigord, P. (1991). Monitoring of tracer dispersion in porous media by nmr imaging. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 24(5) :763.
- [51] Hahn, M. W., Abadzic, D., and O’Melia, C. R. (2004). Aquasols : On the role of secondary minima. *Environmental science & technology*, 38(22) :5915–5924.

- [52] Han, N.-W., Bhakta, J., and Carbonell, R. (1985). Longitudinal and lateral dispersion in packed beds : Effect of column length and particle size distribution. *AIChE Journal*, 31(2) :277–288.
- [53] Hoet, P. H., Brüske-Hohlfeld, I., and Salata, O. V. (2004). Nanoparticles—known and unknown health risks. *Journal of nanobiotechnology*, 2(1) :12.
- [54] Hulin, J. and Plona, T. (1989). “echo”tracer dispersion in porous media. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics (1989-1993)*, 1(8) :1341–1347.
- [55] Hunt, A., Skinner, T., Ewing, R., and Ghanbarian-Alavijeh, B. (2011). Dispersion of solutes in porous media. *The European Physical Journal B*, 80(4) :411–432.
- [56] Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces : revised third edition*. Academic press.
- [57] Jarvis, N. (1994). *The MACRO Model (version 3.1). Technical description and sample simulations*.
- [58] Jarvis, N. (1998). Modeling the impact of preferential flow on nonpoint source pollution. *Physical nonequilibrium in soils : modeling and application*, Ann Arbor Press, Chelsea, MI, pages 195–221.
- [59] Jarvis, N. (2007). A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores : Principles, controlling factors and consequences for water quality. *European Journal of Soil Science*, 58(3) :523–546.
- [60] Jenny, H. (1994). *Factors of soil formation : a system of quantitative pedology*. Courier Corporation.
- [61] Johnson, P. R. and Elimelech, M. (1995). Dynamics of colloid deposition in porous media : Blocking based on random sequential adsorption. *Langmuir*, 11(3) :801–812.
- [62] Kaestner, A., Lehmann, E., and Stampanoni, M. (2008). Imaging and image processing in porous media research. *Advances in Water Resources*, 31(9) :1174–1187.
- [63] Kah, M., Weniger, A.-K., and Hofmann, T. (2016). Impacts of (nano) formulations on the fate of an insecticide in soil and consequences for environmental exposure assessment. *Environmental Science & Technology*.
- [64] Kandhai, D., Hlushkou, D., Hoekstra, A. G., Sloot, P. M., Van As, H., and Tallarek, U. (2002). Influence of stagnant zones on transient and asymptotic dispersion in macroscopically homogeneous porous media. *Physical review letters*, 88(23) :234501.

- [65] Kastler, B. and Vetter, D. (2011). *Comprendre l'IRM : manuel d'auto-apprentissage*. Elsevier Health Sciences.
- [66] Keane, E. (2010). *Fate, transport and toxicity of nanoscale zero-valent iron (nZVI) used during superfund remediation*. PhD thesis, Duke University.
- [67] Keating, K. and Knight, R. (2006). A laboratory study to determine the effect of iron oxides on proton nmr measurements. *Geophysics*, 72(1) :E27–E32.
- [68] Keating, K. and Knight, R. (2008). A laboratory study of the effect of magnetite on nmr relaxation rates. *Journal of Applied Geophysics*, 66(3) :188–196.
- [69] Keating, K. and Knight, R. (2010). A laboratory study of the effect of fe (ii)-bearing minerals on nuclear magnetic resonance (nmr) relaxation measurements. *Geophysics*, 75(3) :F71–F82.
- [70] Keating, K. and Knight, R. (2012). The effect of spatial variation in surface relaxivity on nuclear magnetic resonance relaxation rates. *Geophysics*, 77(5) :E365–E377.
- [71] Keita, E., Faure, P., Rodts, S., and Coussot, P. (2013). Mri evidence for a receding-front effect in drying porous media. *Physical Review E*, 87(6) :062303.
- [72] Kersting, A., Efur, D., Finnegan, D., Rokop, D., Smith, D., and Thompson, J. (1999). Migration of plutonium in ground water at the nevada test site. *Nature*, 397(6714) :56–59.
- [73] Khrapitchev, A. and Callaghan, P. (2003). Reversible and irreversible dispersion in a porous medium. *Physics of Fluids (1994-present)*, 15(9) :2649–2660.
- [74] Khrapitchev, A., Stapf, S., and Callaghan, P. (2002). Nmr visualization of displacement correlations for flow in porous media. *Physical Review E*, 66(5) :051203.
- [75] Ko, C.-H., Bhattacharjee, S., and Elimelech, M. (2000). Coupled influence of colloidal and hydrodynamic interactions on the rsa dynamic blocking function for particle deposition onto packed spherical collectors. *Journal of colloid and interface science*, 229(2) :554–567.
- [76] Koch, D. L. and Brady, J. F. (1987). Nonlocal dispersion in porous media : nonmechanical effects. *Chemical engineering science*, 42(6) :1377–1392.
- [77] Kool, J., Parker, J., and Van Genuchten, M. T. (1985). Determining soil hydraulic properties from one-step outflow experiments by parameter estimation : I. theory and numerical studies. *Soil Science Society of America Journal*, 49(6) :1348–1354.
- [78] Kulasiri, D. (2013). Non-fickian solute transport. In *Non-fickian Solute Transport in Porous Media*, pages 1–27. Springer.

- [79] Lakshmanan, S., Holmes, W., Sloan, W., and Phoenix, V. (2015). Characterization of nanoparticle transport through quartz and dolomite gravels by magnetic resonance imaging. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(10) :3373–3384.
- [80] Lebon, L., Leblond, J., and Hulin, J. (1997). Experimental measurement of dispersion processes at short times using a pulsed field gradient nmr technique. *Physics of Fluids (1994-present)*, 9(3) :481–490.
- [81] Li, X.-q., Cao, J., and Zhang, W.-x. (2008a). Stoichiometry of cr (vi) immobilization using nanoscale zerovalent iron (nzvi) : a study with high-resolution x-ray photoelectron spectroscopy (hr-xps). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(7) :2131–2139.
- [82] Li, Y., Wang, Y., Pennell, K. D., and Abriola, L. M. (2008b). Investigation of the transport and deposition of fullerene (c60) nanoparticles in quartz sands under varying flow conditions. *Environmental science & technology*, 42(19) :7174–7180.
- [83] Lowe, C. and Frenkel, D. (1996). Do hydrodynamic dispersion coefficients exist? *Physical review letters*, 77(22) :4552.
- [84] 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) :1058–1069.
- [85] MACKEAGUE, J. and Arnaud, R. S. (1969). Pedotranslocation : Eluviation-illuviation in soils during the quaternary. *Soil Science*, 107(6) :428–434.
- [86] Majdalani, S., Michel, E., Di Pietro, L., Angulo-Jaramillo, R., and Rousseau, M. (2007). Mobilization and preferential transport of soil particles during infiltration : A core-scale modeling approach. *Water resources research*, 43(5).
- [87] McCarthy, J. F. and Zachara, J. M. (1989). Subsurface transport of contaminants. *Environmental science & technology*, 23(5) :496–502.
- [88] Meiboom, S. and Gill, D. (1958). Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. *Review of scientific instruments*, 29(8) :688–691.
- [89] Molday, R. S. and Mackenzie, D. (1982). Immunospecific ferromagnetic iron-dextran reagents for the labeling and magnetic separation of cells. *Journal of immunological methods*, 52(3) :353–367.
- [90] Mooney, S. J. and Morris, C. (2008). A morphological approach to understanding preferential flow using image analysis with dye tracers and x-ray computed tomography. *Catena*, 73(2) :204–211.

- [91] Moroni, M., Kleinfelter, N., and Cushman, J. H. (2007). Analysis of dispersion in porous media via matched-index particle tracking velocimetry experiments. *Advances in water resources*, 30(1) :1–15.
- [92] Novikov, A. P., Kalmykov, S. N., Utsunomiya, S., Ewing, R. C., Horreard, F., Merkulov, A., Clark, S. B., Tkachev, V. V., and Myasoedov, B. F. (2006). Colloid transport of plutonium in the far-field of the mayak production association, russia. *Science*, 314(5799) :638–641.
- [93] Ochiai, N., Kraft, E. L., and Selker, J. S. (2006). Methods for colloid transport visualization in pore networks. *Water resources research*, 42(12).
- [94] Paulsen, J., Donaldson, M., Betancourt, S., and Song, Y.-Q. (2011). Quantitative measurements of injections into porous media with contrast based mri. *Journal of Magnetic Resonance*, 212(1) :133–138.
- [95] Perret, J., Prasher, S., Kantzas, A., Hamilton, K., and Langford, C. (2000). Preferential solute flow in intact soil columns measured by spect scanning. *Soil Science Society of America Journal*, 64(2) :469–477.
- [96] Pfannkuch, H.-O. (1963). Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut français du pétrole et Annales des combustibles liquides*.
- [97] Purcell, E. M., Torrey, H., and Pound, R. V. (1946). Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid. *Physical review*, 69(1-2) :37.
- [98] Qi, Z., Hou, L., Zhu, D., Ji, R., and Chen, W. (2014). Enhanced transport of phenanthrene and 1-naphthol by colloidal graphene oxide nanoparticles in saturated soil. *Environmental science & technology*, 48(17) :10136–10144.
- [99] Quénard, L., Samouëlian, A., Laroche, B., and Cornu, S. (2011). Lessivage as a major process of soil formation : a revisitation of existing data. *Geoderma*, 167 :135–147.
- [100] Ramanan, B., Holmes, W., Sloan, W., and Phoenix, V. (2011). Investigation of nanoparticle transport inside coarse-grained geological media using magnetic resonance imaging. *Environmental science & technology*, 46(1) :360–366.
- [101] Rigord, P., Calvo, A., and Hulin, J. (1990a). Transition to irreversibility for the dispersion of a tracer in porous media. *Physics of Fluids A : Fluid Dynamics (1989-1993)*, 2(5) :681–687.
- [102] Rigord, P., Leroy, C., Charlaix, E., Baudet, C., Guyon, E., and Hulin, J. (1990b). Reversible and irreversible tracer dispersion in porous media. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 2(S) :SA437.

- [103] Roosevelt, F. D. (1937). Letter to all state governors on a uniform soil conservation law. *G. Peters and JT Woolley, The American Presidency Project*.
- [104] Rousseau, M. (2003). *Transport préférentiel de particules dans un sol non saturé : de l'expérimentation en colonne lysimétrique à l'élaboration d'un modèle à base physique*. PhD thesis, Grenoble, INPG.
- [105] Ryan, J. N. and Gschwend, P. M. (1994). Effects of ionic strength and flow rate on colloid release : Relating kinetics to intersurface potential energy. *Journal of colloid and interface science*, 164(1) :21–34.
- [106] Sahimi, M. (2011). *Flow and transport in porous media and fractured rock : from classical methods to modern approaches*. John Wiley & Sons.
- [107] Sammartino, S., Lissy, A.-S., Bogner, C., Van Den Bogaert, R., Capowicz, Y., Ruy, S., and Cornu, S. (2015). Identifying the functional macropore network related to preferential flow in structured soils. *Vadose Zone Journal*, 14(10).
- [108] Sammartino, S., Michel, E., and Capowicz, Y. (2012). A novel method to visualize and characterize preferential flow in undisturbed soil cores by using multislice helical ct. *Vadose Zone Journal*, 11(1) :0–0.
- [109] Schaaf, P. and Talbot, J. (1989a). Kinetics of random sequential adsorption. *Physical review letters*, 62(2) :175.
- [110] Schaaf, P. and Talbot, J. (1989b). Surface exclusion effects in adsorption processes. *The Journal of chemical physics*, 91(7) :4401–4409.
- [111] Scheidegger, A. E. (1974). The physics of flow through porous media. Technical report.
- [112] Scheven, U. (2010). Dispersion in non-ideal packed beds. *AIChE journal*, 56(2) :289–297.
- [113] Scheven, U., Harris, R., and Johns, M. (2007). Intrinsic dispersivity of randomly packed monodisperse spheres. *Physical review letters*, 99(5) :054502.
- [114] Seymour, J. D. and Callaghan, P. T. (1997). Generalized approach to nmr analysis of flow and dispersion in porous media. *AIChE Journal*, 43(8) :2096–2111.
- [115] Simpson, M. J., Simpson, A. J., Gross, D., Spraul, M., and Kingery, W. L. (2007). 1h and 19f nuclear magnetic resonance microimaging of water and chemical distribution in soil columns. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 26(7) :1340–1348.

- [116] Sprague, L. A., Herman, J. S., Hornberger, G. M., and Mills, A. L. (2000). Atrazine adsorption and colloid-facilitated transport through the unsaturated zone. *Journal of Environmental Quality*, 29(5) :1632–1641.
- [117] Stejskal, E. O. and Tanner, J. E. (1965). Spin diffusion measurements : spin echoes in the presence of a time-dependent field gradient. *The journal of chemical physics*, 42(1) :288–292.
- [118] Tufenkji, N. and Elimelech, M. (2004). Correlation equation for predicting single-collector efficiency in physicochemical filtration in saturated porous media. *Environmental science & technology*, 38(2) :529–536.
- [119] Tufenkji, N. and Elimelech, M. (2005). Breakdown of colloid filtration theory : Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities. *Langmuir*, 21(3) :841–852.
- [120] Van Den Bogaert, R. (2015). *Analyse des mécanismes du lessivage des argiles dans les sols par des approches expérimentales*. PhD thesis, Aix-Marseille.
- [121] Verwey, E. and Overbeek, J. T. G. (1948). Theory of lyophobic colloids.
- [122] Votrubová, J., Císlerová, M., Gao Amin, M., and Hall, L. D. (2003). Recurrent ponded infiltration into structured soil : A magnetic resonance imaging study. *Water resources research*, 39(12).
- [123] Wan, J. and Tokunaga, T. K. (1997). Film straining of colloids in unsaturated porous media : Conceptual model and experimental testing. *Environmental science & technology*, 31(8) :2413–2420.
- [124] Wan, J. and Wilson, J. L. (1994). Colloid transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 30(4) :857–864.
- [125] 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) :1–24.
- [126] Widom, B. (1966). Random sequential addition of hard spheres to a volume. *The Journal of Chemical Physics*, 44(10) :3888–3894.
- [127] Yao, K.-M., Habibian, M. T., and O’Melia, C. R. (1971). Water and waste water filtration. concepts and applications. *Environmental science & technology*, 5(11) :1105–1112.
- [128] Zhang, W.-x. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation : an overview. *Journal of nanoparticle Research*, 5(3-4) :323–332.

Annexe A : Paramètres et résultats des expériences de transport en milieux modèles (chapitre 3)

Ce tableau présente les paramètres et mesures des expériences de transport de nanoparticules $np-$ dans des billes de verre et du sable, dont les résultats sont discutés au chapitre 3. Les expériences simples sont appelées "aller". Les expériences "en écho" sont présentées séparément avant chaque changement de sens d'injection (aller/retour/aller) pour les calculs à partir des mesures internes (IRM) et globalement pour les calculs à partir des mesures à partir des courbes de percée.

	Vitesse dans les pores m/s	Coefficient de dispersion D à partir de l'IRM cm ² /s	D/D_m	Pe	D/D_m à partir des courbes de percée	
Billes 710-1180 μm		4.25E-06	99	275		
		6.90E-06	210	447		
	Aller	1.13E-05	367	734	760	
		1.12E-04	4554	7272	9389	
		2.23E-04	10641	14460	17008	
	Aller	6.65E-06	148	431		
	Retour	8.02E-06	245	519		
	Aller	6.68E-06	213	432		
	Aller	1.07E-04	4327	6894		
	Retour	1.20E-04	5876	7790		
Aller	1.09E-04	5072	7027			
Moyenne			7236		7805	
Petites billes 475-710 μm		1.09E-05	63	426	444	
	Aller	1.16E-04	1287	4509	4230	
		2.23E-04	2634	8690	8143	
	Aller	6.70E-06	104	261		
	Retour	8.42E-06	93	329		
	Aller	6.80E-06	127	266		
	Aller	1.14E-04	2187	4450		
	Retour	1.33E-04	1649	5180		
	Aller	1.15E-04	3001	4474		
	Moyenne			4701		5200
	Aller	1.14E-04	1129	4439		
	Retour	1.43E-04	3384	5591		
	Aller	1.14E-04	1018	4468		
Moyenne			4833		3728	
Sable 200-250 μm		1.18E-05	15	182	694	
	Aller	1.19E-04	420	1832	5054	
		2.05E-04	618	3158		
		2.30E-04	922	3539	11809	
	Aller	8.18E-06	45	126		
	Retour	9.36E-06	74	144		
	Aller	8.20E-06	50	126		
	Aller	1.13E-04	766	1737		
	Retour	1.33E-04	948	2043		
	Aller	1.14E-04	727	1761		
	Moyenne			1847		2786
	Aller	1.17E-04	356	1806		
	Retour	1.54E-04	1256	2370		
Aller	1.21E-04	514	1864			
Moyenne			2014		3122	

Annexe B : Images d'injection

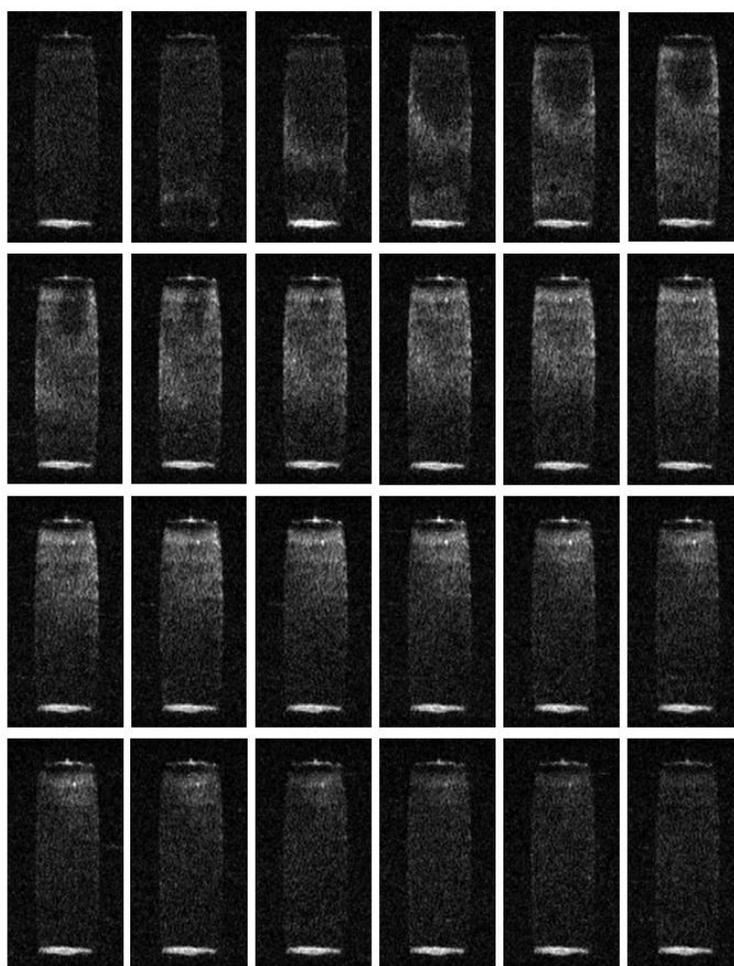


FIGURE 19: Images enregistrées pendant l'avancement d'un pulse de particules dans la colonne d'agrégats de sol A3 (chapitre 4).