

**Université Pierre et Marie Curie, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Ecole Nationale du
Génie Rural des Eaux et Forêts.**

**D.E.A. National d'Hydrologie
Filière Hydrologie et Hydrogéologie Quantitatives**

**APPROCHE EXPERIMENTALE DES
PROCESSUS DE MODIFICATION D'UN MILIEU
POREUX ABSORBANT, A DOUBLE POROSITE,
SOU MIS A L'ECOULEMENT.**

Cyril FLEURANT

**Responsables de recherche : G. POREL
F. DELAY**

Laboratoire d'hydrogéologie de POITIERS

Septembre 1995

AVANT PROPOS

Ce mémoire de D.E.A. s'est déroulé au sein de l'équipe du laboratoire d'hydrogéologie de Poitiers.

Je remercie Mr. RAZACK, responsable du laboratoire d'hydrogéologie de Poitiers, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie vivement Mr. Gilles POREL, responsable de ce mémoire, pour ses conseils, sa disponibilité et son aide amicale tout au long de ces sept mois.

Je remercie également Mr. Frédéric DELAY, co-responsable, de m'avoir proposé ce sujet et de m'avoir orienté vers le laboratoire d'hydrogéologie de Poitiers.

Que Mr. Philippe VIEILLARD trouve ici l'expression de ma gratitude pour ses suggestions constructives et l'intérêt qu'il a porté pour ce travail.

Je souhaite remercier Wiktor TREICHEL pour sa présence de tous les instants à nos problèmes d'informatique.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier Alain DUPUY pour ses nombreux conseils, sa patience, sa gentillesse. Son dynamisme pour la recherche a pour moi un caractère exemplaire.

Je n'oublie pas de remercier mes deux camarades de D.E.A., Frédérique LASSERRE et Olivier HARIOT, pour cette cohabitation sans failles de sept mois.

SOMMAIRE

I) LE TRANSPORT EN MILIEU POREUX :	6
1) LA CONVECTION :	6
2) LA DIFFUSION MOLECULAIRE :.....	6
3) LA DISPERSION CINEMATIQUE :.....	7
4) LA DISPERSION APPARENTE :.....	7
II) LES ECHANGES :	8
III) SYNTHESE DES TRAVAUX ANTERIEURS :	12
1) LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE :	12
2) LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE PHYSICO-CHEMIE DES HYDROSILICATES DE CALCIUM :	13
2.1) La thermodynamique chimique des hydrosilicates de calcium :	14
2.2) La modélisation :	15
3) MODELISATION DU TRANSPORT EN MILIEU POREUX :.....	16
3.1) Approche conceptuelle :.....	16
3.2) Approche numérique :	16
3.3) Les différents modèles :	17
IV) APPROCHE EXPERIMENTALE :	17
1) LA MAQUETTE 3-D :	18
2) LE MILIEU POREUX :	19
2.1) Données générales :	20
2.2) Dispositif d'étude en statique :	21
3) L'ALIMENTATION EN EAU :.....	21
4) LE SYSTEME DE MESURE :.....	21
4.1) La mesure de résistance électrique du système eau-milieu poreux :	22
4.1.1) La création d'un champ électrique :.....	23
4.1.2) Les cellules de mesures :	24
4.2) La mesure de débit de sortie et de la conductivité hydraulique :.....	25
4.3) La mesure de pH et de conductivité :	26
4.4) La mesure de la concentration des ions en solution :	26
4.5) La mesure de température :	27
4.6) La mesure hauteurs d'eau :	27
4.7) La mesure de piézométrie :	28
4.8) Déroulement des mesures :	28
V) RESULTATS EXPERIMENTAUX :	29
1) EXPERIENCES EN STATIQUE :	29
1.1) Expérience n°1 :.....	30
1.2) Expérience n°2 :.....	31
1.3) Expérience n°3 :.....	32
1.4) Interprétations liées aux résultats :.....	32

2) RESISTANCES ELECTRIQUES DU SYSTEME EAU - MILIEU POREUX :	33
2.1) Description des courbes obtenues :	24
2.2) Interprétations sur l'allure des courbes $R=f(t)$:	36
3) RESULTATS DES MESURES DE PH :	44
3.1) Description des courbes de pH :	44
3.2) Interprétation :	45
4) LES RESULTATS DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE :	46
4.1) Description des courbes résultats :	46
4.2) Interprétation des résultats :	47
5) RESULTATS DE MESURES DE DEBIT :	48
6) RESULTATS DE MESURE DE LA CONCENTRATION DS IONS EN SOLUTION :	49

INTRODUCTION

La difficulté, sans cesse accrue, à trouver des nouvelles ressources en eau souterraine, ou même en hydrocarbures, est aujourd'hui fortement conditionnée par l'exploitation de réservoirs complexes, soit parce qu'ils sont fortement hétérogènes, soit parce qu'ils se modifient au cours du temps en raison de leur exploitation. Sur ce dernier point, on sait par exemple que pomper dans un réservoir modifie ses conditions d'équilibre et par conséquent peut entraîner des phénomènes de colmatage ou de dissolution partielle du milieu.

La modélisation numérique des problèmes de transfert de fluides se doit d'intégrer les processus qui modifient le réservoir ou au moins d'en reproduire empiriquement les effets sur les paramètres de l'écoulement.

L'objectif de cette étude est d'appréhender les processus physico-chimiques responsables de la modification des propriétés physiques d'un milieu soumis à un écoulement.

Cette étude repose sur une expérimentation à l'échelle d'une maquette 3-D de laboratoire.

Le matériau poreux retenu pour cette étude est la tobermorite (silicate de calcium hydraté) qui se présente sous la forme de grains de 3 mm de diamètre en moyenne.

Dans une première partie, l'étude bibliographique présente les lois du transport en milieu poreux et les phénomènes physico-chimiques intervenant dans la modification d'un milieu poreux.

La seconde partie décrit le protocole expérimental suivi par les expériences réalisées en statique et en dynamique où sont mesurés la résistance électrique, la conductivité, le pH et le débit.

Enfin, l'interprétation des résultats permet de mettre en évidence des phénomènes de dissolution-précipitation de la tobermorite qui modifient les caractéristiques hydrodynamiques du milieu poreux.

I) LE TRANSPORT EN MILIEU POREUX.

La migration d'un soluté à la faveur de l'écoulement de l'eau est régie par la convection, la dispersion (diffusion moléculaire et dispersion cinématique), les échanges physiques avec l'eau immobile et avec le solide, les réactions chimiques.

1) LA CONVECTION :

Elle est due au déplacement de l'eau : l'eau entraîne le soluté à sa propre vitesse. L'importance du flux de matière dû à la convection est fonction de la vitesse moyenne de filtration et de la concentration du soluté :

$$\vec{\Phi} = \vec{v} \cdot C$$

avec

\vec{v} : vitesse de Darcy

$\vec{\Phi}$: flux massique unitaire de soluté par convection pure $[M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}]$

Avec l'équation de conservation de la matière, traduisant que la variation de flux massique dans un volume élémentaire est compensée par la variation de concentration au cours du temps, on obtient :

$$\operatorname{div}(C \cdot \vec{v}) = -\omega_c \frac{\partial C}{\partial t}$$

2) LA DIFFUSION MOLECULAIRE :

Sous l'influence de l'agitation moléculaire (mouvement Brownien), les particules de soluté migrent des zones de fortes concentrations vers les zones de plus faibles concentrations. Ce phénomène existe même dans un fluide au repos. Il caractérise le mouvement des solutés induit par des gradients de concentrations au sein de la solution. Elle a pour effet d'homogénéiser les concentrations du système.

Pour un milieu poreux et saturé, la diffusion moléculaire a lieu uniquement dans la phase liquide représentée par la porosité totale du milieu. On peut exprimer la diffusion moléculaire selon une loi de Fick :

$$\vec{\Phi}_d = -d_0 \text{grad } C$$

avec d_0 : coefficient de diffusion moléculaire [$L^2.T^{-1}$]

Avec l'équation de conservation de la masse on a :

$$\text{div}(\vec{d}_0 \text{grad } C) = \frac{\partial C}{\partial t}$$

3) LA DISPERSION CINEMATIQUE :

Par suite de la diversité des trajets et des vitesses au sein du milieu poreux, la masse de substance en solution dans l'eau se dilue, en s'éloignant du lieu d'injection, pour occuper un volume d'extension croissante et de concentration corrélativement décroissante. Cette dispersion cinématique se manifeste dans toutes les directions, mais principalement dans le sens de l'écoulement, les causes sont les suivantes :

- profils des vitesses paraboliques, nulles sur les parois et maximales sur l'axe des capillaires intergrains;
- dimension variable des pores qui a pour conséquence une variation des vitesses d'une section à l'autre;
- cheminement localement différent, plus ou moins long par rapport à la direction de la vitesse moyenne.

La loi de Fick peut s'écrire, dans un milieu isotrope :

$$\vec{\Phi}_D = -\bar{D}' \text{grad } C$$

avec

$\vec{\Phi}_d$: flux massique dispersif ;

\bar{D}' : tenseur du coefficient de dispersion cinématique;

$$\bar{D}' = \begin{pmatrix} D'_l & 0 & 0 \\ 0 & D'_t & 0 \\ 0 & 0 & D'_t \end{pmatrix}$$

où

D'_l : coefficient de dispersivité cinématique longitudinale (sens de l'écoulement)

D'_t : coefficient de dispersivité cinématique transversale (dans les deux directions perpendiculaires à l'écoulement)

4) LA DISPERSION APPARENTE :

Dans la pratique, les phénomènes de diffusion et de dispersion sont regroupés en un seul terme appelé dispersion apparente ou mécanique.

$$D_l = D'_l + d$$

$$D_t = D'_t + d$$

D_l et D_t sont les coefficients de dispersion apparente respectivement longitudinale et transversale.
 d : coefficient de diffusion moléculaire réel [$L^2.T^{-1}$].

Les expériences en milieux non-consolidés (Pfannkuch, 1963) suggèrent une dépendance linéaire du coefficient de dispersion apparent par rapport au module de la vitesse effective, ceci dans le domaine des vitesses usuelles (nombre de Péclet $Pe = \frac{v\sqrt{k}}{d_0} > 10$, avec v : vitesse de Darcy, k : perméabilité intrinsèque, d_0 : coefficient de diffusion moléculaire).

$$D_l = \alpha_l \cdot v$$

$$D_t = \alpha_t \cdot v$$

α_l et α_t : dispersivités intrinsèques longitudinale et transversale.

v : vitesse de Darcy.

En unissant les trois phénomènes (convection, diffusion, dispersion), et en faisant l'hypothèse que la concentration dans la fraction mobile se met en équilibre instantanément avec la concentration dans la fraction immobile par le jeu de la diffusion moléculaire, alors on a

$$\underline{\underline{\text{div}(\overline{D} \text{grad } C - \vec{v} \cdot C) = \omega_c \cdot \frac{\partial C}{\partial t}}} \quad (1)$$

II) LES ECHANGES.

Ces échanges ont lieu entre trois phases différentes : la phase liquide mobile, la phase liquide immobile et la phase solide.

La phase liquide immobile est constituée de particules (molécules d'eau et ions) fixées à la surface des grains par la force d'attraction moléculaire (on parle "d'eau liée"). Cette phase peut également comprendre l'eau piégée dans les structures en cul-de-sac.

La phase mobile comprend entre autre "l'eau libre".

Le milieu poreux correspond à la phase solide.

Les échanges sont l'effet de trois mécanismes principaux : les mécanismes physiques, radiologiques et géochimiques. Ce sont ces derniers qui nous intéressent ici.

Les mécanismes géochimiques comprennent :

- la complexion des ions pour former les molécules électriquement neutres;
- les réactions acide/base, en fonction du pH de la solution;
- les réactions d'oxydoréductions qui conditionnent l'état de valence des ions transportés;
- les réactions de précipitation/dissolution;
- les réactions d'adsorption/désorption.

Les échanges de solutés entre phases liquide mobile et liquide immobile sont induits par diffusion moléculaire, donc par une loi de Fick.

La fixation d'une substance sur la surface d'un solide correspond à des processus d'adsorption dus aux forces d'attractions.

L'ensemble de ces mécanisme se traduit par un terme source Q , ajouté dans l'équation de transport, et traduisant la non-conservation de la matière dans le bilan flux entrant/flux sortant.

$$\underline{\underline{\text{div}(\overline{D} \text{grad } C - \vec{v} \cdot C) = \omega_c \cdot \frac{\partial C}{\partial t} + Q}}$$

Avec $Q > 0$ s'il y a disparition d'un élément. Q s'exprime en masse de l'élément par unité de volume du milieu poreux et par unité de temps.

Regardons rapidement les propriétés essentielles de ces mécanismes géochimiques :

❶ Le complexe en solution aqueuse est un édifice polyatomique contenant un ion central entouré de ligands : molécules neutres ou anions.

La stabilité du complexe est exprimée par sa constante de dissociation K_d . La forme générale d'une réaction de complexion est :



AL_n : le complexe
 L : le ligand

Le complexe est stable si $K_d \ll 1$. C'est le complexe le plus stable qui se formera de manière privilégiée.

❷ Une réaction acide/base est une réaction d'échange protonique entre la forme acide d'un couple acide/base et la forme base d'un autre couple. C'est une réaction rapide, l'équilibre est atteint quasi-instantanément.

Quelle que soit la solution, les relations suivantes sont toujours vraies :

Soit la réaction acido-basique :



Alors,

$$K_a = \frac{[B][H^+]}{[A]} \qquad pK_a = -\log K_a$$

Et,

$$C = [A] + [B] \qquad pH = pK_a + \log \frac{[B]}{[A]}$$

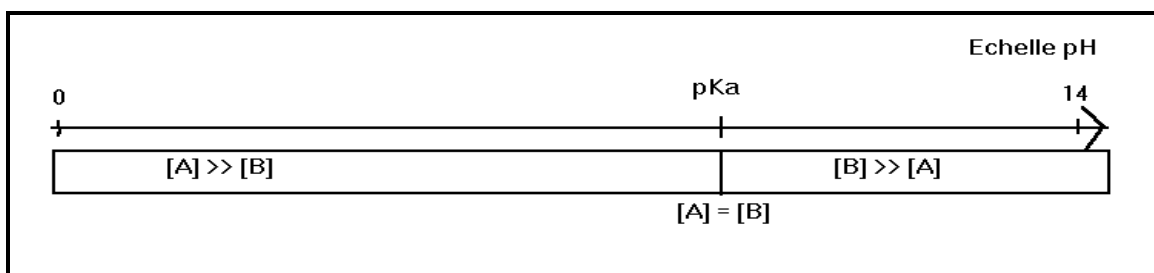
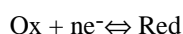
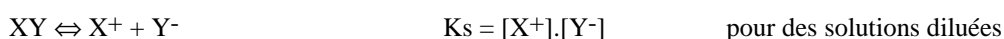


Figure 1 : Relation pH entre le pH, le pKa et la concentration ionique.

❸ Une réaction d'oxydo-réduction se traduit par un échange électronique entre oxydant et réducteur :



❹ Dissolution et précipitation sont des réactions opposées. La précipitation est la création d'une phase solide à partir d'éléments en solution. A l'équilibre, on introduit une constante de dissolution, appelée produit de solubilité K_s :



La préexistence d'un ion commun, c'est-à-dire identique à l'un des ions de la phase solide diminue de façon considérable la solubilité de celle-ci.

⑤ Adsorption et désorption sont également des réactions opposées. L'adsorption est la fixation d'éléments en solution sur le minéral. On définit donc une quantité d'éléments liés à la phase solide. Le terme source de l'équation de transport devient donc :

$$Q = (1 - \omega_t) \rho_s \frac{\partial F}{\partial t}$$

avec

$1 - \omega_t$: la fraction volumique du solide;

ρ_s : la masse volumique du solide;

$(1 - \omega_t) \rho_s$: masse de solide dans l'unité de volume du milieu poreux à un instant donné

$(1 - \omega_t) \rho_s F$: masse de l'élément lié au solide

F : fraction de masse liée au solide.

Dans ces mécanismes d'adsorption plusieurs cas sont distingués :

① la cinétique d'adsorption est instantanée, réversible et linéaire :

F et C sont toujours à l'équilibre.

Soit F_t : somme des concentrations adsorbées

$$F_t = \sum_i F_i$$

On note :

$$K_{ij} = \frac{F_i \cdot C_j}{C_i \cdot F_j}$$

Avec K_{ij} est le coefficient d'adsorption sélective des éléments i et j.

Pour des solution diluées :

$$\frac{F_i}{C_i} = K_{di} = \text{Constante} : \text{coefficient de distribution de i par rapport au milieu poreux}$$

On peut également définir R, le coefficient de retard d'adsorption :

$$R = 1 + \frac{1 - \omega_t}{\omega_t} \cdot \rho_s \cdot K_{di}$$

Alors l'équation (1) devient :

$$\underline{\underline{\text{div}(\vec{D} \text{ grad } C - \vec{v} \cdot C) = R \cdot \omega_c \cdot \frac{\partial C}{\partial t}}}$$

② l'adsorption est instantanée, non entièrement réversible :
La relation entre F et C est alors de la forme :

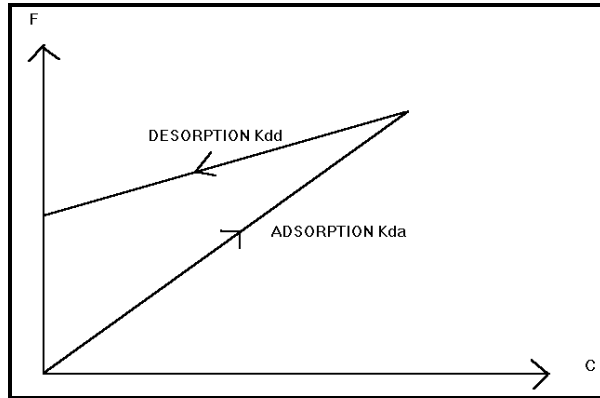


Figure 2 : Relation entre les Coefficients d'adsorption dans le cas d'adsorption non entièrement réversible.

$$\underline{\underline{\text{si } C_{t+\Delta t} > C_t \text{ alors } Ra = 1 + \frac{1 - \omega_t}{\omega_t} \rho_s Kda}}$$

$$\underline{\underline{\text{si } C_{t+\Delta t} < C_t \text{ alors } Ra = 1 + \frac{1 - \omega_t}{\omega_t} \rho_s Kdd}}$$

③ l'isotherme d'adsorption à l'équilibre est non linéaire :

C'est le cas où les éléments se déplacent indépendamment de leurs voisins. On a plusieurs modèles :

2ème degré $F = K_1 C - K_2 C^2$ $K_1, K_2 > 0$

Langmuir $F = \frac{K_1 \cdot C}{1 + K_2 \cdot C}$ $K_1, K_2 > 0$

Freundlich $F = K_1 \cdot C^{\frac{1}{n}}$ $K_1 > 0, n \geq 1$

Exponentielle $C = K_1 \cdot F \cdot \exp(K_2 F)$ $K_1, K_2 > 0$

④ la cinétique d'adsorption est non instantanée :

Il faut alors connaître la relation entre F et C, le problème est complexe et demande l'utilisation de solutions numériques.

III) SYNTHÈSE DES TRAVAUX ANTERIEURS :

L'objectif de ce mémoire est l'étude d'un milieu poreux homogène, absorbant et à double porosité, soumis à un écoulement dans une maquette 3-D. Aussi la recherche bibliographique s'est-elle dirigée dans trois directions principales :

- les techniques d'expérimentation, qui sont à la base même de la conception d'un dispositif expérimental et du type de mesure que l'on souhaite faire;

- la modélisation thermodynamique, physico-chimique des silicates de calcium hydraté, système chimique de notre milieu poreux;
- la modélisation du transport en milieu poreux.

1) LA TECHNIQUE EXPERIMENTALE.

Cette étude est menée sur un modèle physique tridimensionnel, où le matériau est soumis à une série de mesures électriques, afin de suivre son évolution dans le temps.

❶ Le choix de la taille de la maquette résulte d'un compromis entre la recherche d'un système expérimental "idéal" et les contraintes techniques liées à son utilisation. Afin de constituer un bon échantillon représentatif d'un aquifère naturel, la maquette doit avoir des dimensions suffisamment importantes. Le temps de remplissage de la maquette et la limite de taille des locaux sont, par exemple, des contraintes techniques (Ruch, 1992).

❷ Les mesures de conductivité électrique peuvent être de deux types (Blanc, 1967) :

- externe : on prélève un échantillon dans le milieu poreux.
 - interne : la mesure se fait directement dans le milieu.
- C'est cette dernière qui apparaît la plus fiable et non destructrice.

Ⓛ Les cellules de mesures doivent répondre à certains critères (Ruch, 1992) :

- durée de vie importante (bonne résistance à la corrosion, stabilité du métal dans le temps).
- reproductibilité des mesures et non dérive des cellules.
- le métal doit être un bon conducteur à cause des faibles intensités de courant dans le milieu poreux.
- les cellules ne doivent pas perturber l'écoulement.

Ⓜ Les cellules de l'IMF de Strasbourg sont cylindriques, des tiges de cuivre recouvertes d'une pellicule d'or jouent le rôle d'électrodes (Ruch, 1992).

2) LA MODELISATION THERMODYNAMIQUE PHYSICO-CHIMIQUE DES SILICATES DE CALCIUM HYDRATES.

2.1) La thermodynamique chimique des hydrosilicates de calcium :

Le milieu poreux étudié est formé essentiellement de tobermorite. C'est un silicate de calcium hydraté qui apparaît dans la composition d'une litière hygiénique pour chats commercialisée sous le nom de "catsan".

Cette famille de matériaux se retrouve dans la littérature sous le nom de C-S-H (C : Ca²⁺, S : Si; H : H₂O). C'est un constituant principal des pâtes de ciment, son comportement physico-chimique est donc très important pour décrire l'évolution des ciments dans le stockage des déchets nucléaires.

Le système chimique des tobermorites est CaO.SiO₂.H₂O, et Belov et al. (1984) montrent que ces hydrosilicates de calcium sont représentatifs, structurellement parlant, d'une wollastonite hydratée (Belov et al., 1984). Les tobermorites, elles, ont une structure proche de montmorillonites et de vermicullites (Babushkin et al., 1985).

La formule stœchiométrique générale des tobermorites est la suivante :

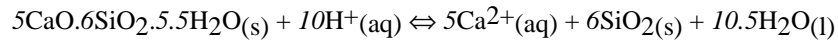
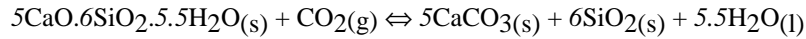


avec $x = \text{Ca/Si}$

Pour la tobermorite sensu stricto $x = 5/6$ et $y = 5.5/6$

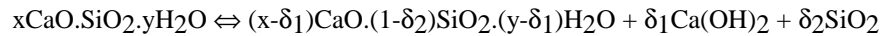
Aux faibles températures ($< 90^\circ\text{C}$), les tobermorites sont stables (Babushkin et al., 1985).

Un ensemble de réactions de corrosion met en jeu les tobermorites :



Ces équations illustrent le fait qu'aux conditions atmosphériques terrestres ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$ atm. et $P_{\text{O}_2} = 0.21$ atm.), les tobermorites sont instables, et qu'en milieu aqueux, leur stabilité est atteinte pour des $\text{pH} > 10.4$ (Babushkin et al., 1985).

Les équations de Babushkin et al.(1985) sont des équations globales. Mais l'expérience montre que les hydrosilicates de calcium se dissolvent de façon incongruente, cette dissolution dépend du rapport $x = \text{Ca/Si}$ (Berner, 1987) et s'écrit :



δ_1 et δ_2 sont dépendant de x .

A cette notion de dissolution incongruente, on peut ajouter un produit de solubilité apparent qui caractérise un équilibre chimique (Adenot, 1993) :

$$K_{\text{Sx}} = (\text{Ca}^{2+})^x(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-})(\text{OH}^-)^{2(x-1)} \quad \text{avec } x = 5/6 \text{ on a } \text{pKs} = 7.3$$

L'expérience montre que le diagramme de phase, peut être scindé en trois régions suivant le rapport $x = \text{Ca/Si}$ (Atkinson et al., 1989).

Pour la région qui nous intéresse ($0.8 < x = 5/5 < 1.8$), Atkinson et al. montrent que la composition aqueuse varie beaucoup avec celle du solide.

De plus les données de solubilité du système $\text{CaO.SiO}_2.\text{H}_2\text{O}$ montrent que pour des rapports $x = \text{Ca/Si} < 1$, les C-S-H produisent des solutions avec de faibles concentrations en calcium (0 à 2 mmol/l) et de fortes concentrations en silice (1 à 5 mmol/l) (Berner, 1987), lors de leur dissolution.

Le milieu poreux étudié est constitué de tobermorites. Ce matériau de synthèse a été utilisé pour des traçages. On constate qu'en colonne (simulation d'un aquifère captif) le milieu poreux ne présente aucune modification physico-chimique dans le temps. En revanche, si ce matériau est placé dans la maquette 3-D (simulation d'un aquifère libre), on observe alors une variation de la conductivité hydraulique dans le temps, et une diminution de la porosité cinématique (Housset, 1994).

De plus Delay et Porel, (1995), ont décrit ce matériau comme un milieu granulaire, formé de grains vacuolaires, de disques grossiers de 3 mm possédant une double porosité : une macroporosité intergranulaire et une microporosité visible, intragranulaire comprise entre 1/10 et 5/10.

Les résultats de traçages (Housset, 1994), montrent une diminution de la porosité cinématique (due à une probable occlusion de la macroporosité) et une augmentation de la porosité matricielle

On observe également une variation de la piézométrie en fonction du temps dans la maquette 3-D, qui traduirait une évolution du milieu poreux, le tout s'accompagnant du développement de zones d'écoulement à vitesses différenciées.

D'autres études sur ce matériau, (Delay et Porel, 1995) ont permis de calculer les différentes porosités :

$$\omega_{\text{intergranulaire}} = 38.9 \%$$

$$\omega_{\text{intragranulaire}} = 34.7 \%$$

2.2) Modélisation :

L'ensemble des modèles thermodynamiques statiques rencontrés dans la littérature (Fritz, 1975), (Berner, 1988), (Vieillard et al., 1992), est basé sur les principes fondamentaux de la thermodynamique et de leurs applications en chimie, à savoir les systèmes ouverts, fermés et isolés, la relation de Gibbs-Duhem, la variance

des systèmes, la loi d'action de masse, la conservation de la matière, l'équation d'électroneutralité, les réactions réversibles et irréversibles, homogènes et hétérogènes.

Il existe deux méthodes principales de calcul de la spéciation à partir desquelles les autres méthodes de résolution sont obtenues :

① Méthode classique :

Les équations de "bilan de matière" sont établies pour une espèce aqueuse correspondant à chacun des éléments, ces espèces aqueuses étant appelées espèces majeures (Fritz, 1975). Les inconnues du problème sont les n concentrations des espèces chimiques. On dispose :

- d'une équation bilan par espèce majeure;
- d'une relation d'équilibre par espèce non majeure;
- des relations activité-concentration;
- d'une équation d'électroneutralité;

Les principaux modèles sont :

EQ3/6 (Helgeson et Murphy, 1983).
EQUIL (Fritz, 1975).
DISSOL (Fritz, 1975).

Tous ces modèles utilisent des méthodes itératives pour résoudre les équations qui sont non linéaires.

② Méthode des composantes :

Les réactions stœchiométriques précédentes et les équilibres correspondants sont établis entre différentes espèces chimiques majeures ou non. Les constantes d'équilibre sont modifiées et mettent en relation une seule espèce non majeure et différentes espèces majeures.

Le nombre d'inconnues est diminué et permet des économies de calcul importantes. Les seules inconnues sont les concentrations des espèces majeures; les concentrations des espèces mineures s'en déduisent par les relations d'équilibre. Là encore, les équations non linéaires sont résolues par des méthodes itératives.

Les principaux modèles sont :

MINEQL (Westall et al., 1976).
THERMAL (Fritz, 1981).
KINDIS (Madé, 1991).

3) MODELISATION DU TRANSPORT EN MILIEU POREUX :

L'ensemble des modèles de transport de substance chimique est écrit pour des composants non réactifs.

Un modèle réaliste doit décrire, en plus du transport, les réactions réversibles, irréversibles, les réactions de complexion, d'oxydoréduction, de précipitation/dissolution et d'adsorption.

3.1) Approche conceptuelle :

On rencontre deux méthodes conceptuelles principales :

① La méthode directe (Kirkner et Reeves, 1968), (Rubin et James, 1973), (Rubin, 1983), (Reeves et Kirkner, 1988) :

Les réactions chimiques sont incorporées directement dans l'équation de transport, où la concentration intervient. Cette méthode a l'avantage de pouvoir introduire beaucoup d'espèces mais l'inconvénient d'un lourd besoin de mémoire.

② La méthode à deux pas (Kirkner et al., 1984), (Kinzelbach et al., 1989) :

On distingue d'une part les solutions aqueuses avec le transport et d'autre part les réactions solide-liquide.

3.2) Approche numérique :

Numériquement, deux types de modèles sont rencontrés :

① Ceux qui utilisent les éléments finis ou les différences finies, pour résoudre la convection-dispersion et à part les phénomènes d'échanges. Cette méthode pose problème au niveau des instabilités numériques provoquées par les réactions sur le terme advectif lui-même difficile à résoudre.

② Ceux qui sont basés sur la propagation des particules. Ces algorithmes sont souvent limitatifs du fait du nombre même de particules.

3.3) Les différents modèles :

Certains modèles sont basés sur une approche de chemins réactionnels (Helgeson, 1968). Dans cette méthode, un assemblage initial de minéraux réagit irréversiblement avec la phase liquide. La configuration d'équilibre du système est paramétrée par le biais de l'avancement de la réaction qui donne le nombre de moles d'un réactif "détruites" pendant la réaction (Helgeson, 1979).

D'autres modèles ont introduit des cinétiques de réactions (Helgeson et Murphy, 1983).

Lichtner (1984), décrit un modèle basé sur la théorie de continuité du milieu poreux (Bear, 1972). Les équations de transport sont basées sur une description darcéenne dans un volume élémentaire représentatif (R.E.V.). Les réactions chimiques réversibles décrivent des équilibres locaux. Les réactions irréversibles sont caractérisées par une cinétique réactionnelle.

Un formalisme mathématique de ces réactions chimiques permet la définition de matrices de coefficients stœchiométriques, et facilite ainsi la résolution numérique par les différences finies.

Les variations de porosité et de perméabilité sont introduites dans les modèles (Lichtner et al., 1983), comme conséquence de phénomène de dissolution/précipitation.

La présence de la phase fluide immobile est à l'origine des courbes de restitution à forte asymétrie, du fait même de l'échange potentiel que cette phase immobile peut avoir avec la phase mobile (Porel, 1988). Le phénomène d'échange provoque généralement un retard de pic de concentration par rapport au temps de convection pure.

Les modèles 1-D et 2-D de Delay et al., (1993 et 1995), utilisent une cinétique d'ordre 1, qui reste un moyen simple et efficace d'intégrer des échanges non instantanés dans les équations de transport.

Housset (1994), utilise l'algorithme précédent pour caler des courbes de traçage (sur colonne 1-D, avec du catsan). En augmentant la cinétique d'échange, on obtient une symétrie des courbes de restitution, à fraction volumique constante. En augmentant la fraction volumique, on observe un retard du temps modal sur le temps convectif, à cinétique constante.

On trouve également des modèles couplés : géochimie et transport d'éléments en solution comme le modèle METIS (Goblet, 1981) de l'école des mines de Paris, ou MINTRAN (Walter et al., 1994) de l'université de Waterloo du Canada.

IV) APPROCHE EXPERIMENTALE.

Pour étudier les processus de modification de notre milieu poreux absorbant à double porosité, nous allons utiliser un modèle physique tridimensionnel. Ce modèle 3-D permet la représentation d'un échantillon d'aquifère libre dont les caractéristiques seraient celles de notre milieu poreux. La mise en place de ce modèle expérimental a été faite en respectant un certain nombre de contraintes :

- la maquette doit être à l'échelle du laboratoire;
- l'écoulement est à charge constante;
- la température doit rester constante;
- le système de mesure doit être non destructif et fiable.

1) LA MAQUETTE 3-D :

Le choix de la taille de la maquette 3-D résulte d'un compromis entre la recherche d'un système expérimental idéal et les contraintes techniques liées à son utilisation. Les conditions idéales sont de pouvoir choisir une taille importante afin de pouvoir reconstituer un échantillon représentatif de milieu poreux. Notre maquette 3-D est constituée d'une cuve plexiglas (2.0 x 0.6 x 0.6 m³), posée sur un châssis métallique. La cuve est séparée en trois parties (voir Figure 3):

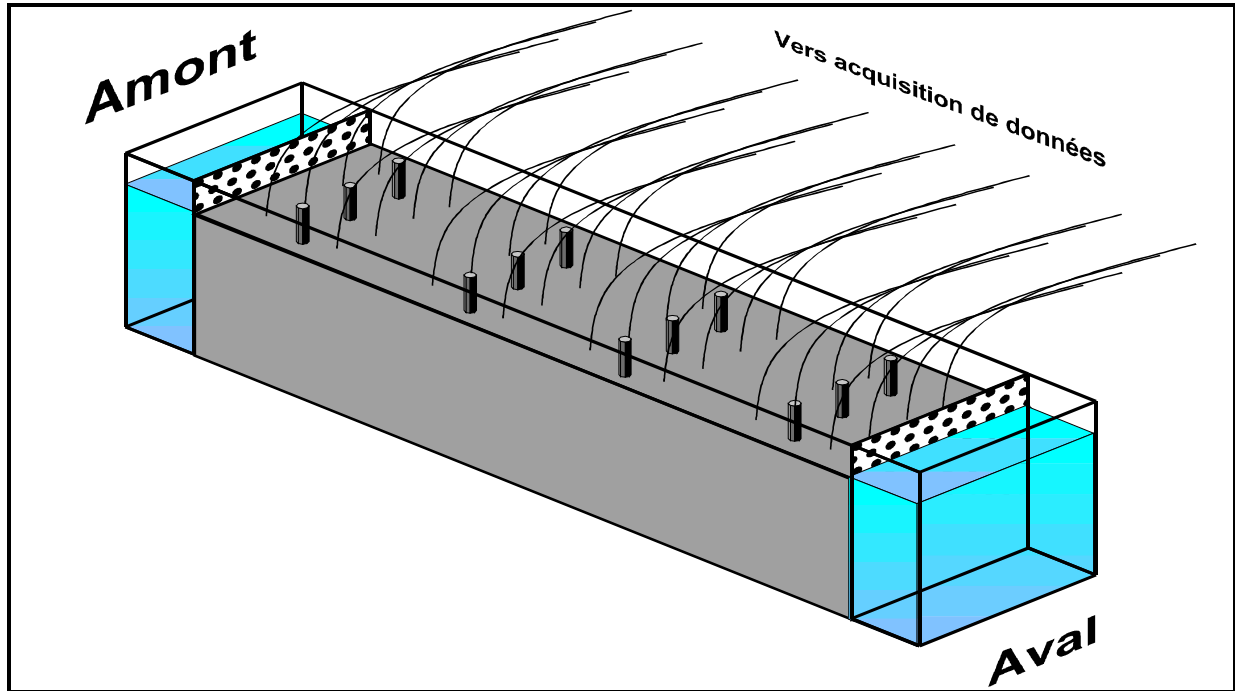


Figure 3 : Modèle physique : La maquette 3-D.

- un bac amont, relié au système d'adduction d'eau et avec un déversoir;
- un bac aval, relié à un déversoir;
- une veine centrale parallélépipédique pouvant contenir un échantillon de milieu poreux de volume 1.6 x 0.6 x 0.6 m³.

Le milieu poreux est séparé des bacs amont et aval par des parois perforées (572 trous de diamètre 10 mm chacune) recouvertes de grilles en Nylon (géotextile). Les deux déversoirs des bacs amont et aval permettent de garder une différence de charge constante entre l'amont et l'aval.

Pour maintenir une température quasi-constante dans le milieu poreux, la maquette 3-D a été placée dans le sous-sol du laboratoire d'hydrogéologie de l'université de Poitiers, dans une pièce à l'abri de la lumière. La température ambiante est constante et de l'ordre de 19 °C dans la pièce, imposant donc un équilibre thermique à l'eau d'entrée dans le bac amont.

2) LE MILIEU POREUX :

2.1 Données générales :

Il s'agit d'un matériau de synthèse, à base de tobermorite précédemment citée. Notons qu'il est commercialisé sous le nom de "catsan" en tant que litière à chats. Les analyses à la microsonde puis au diffractomètre de type Debye et Scherrer montrent que ce matériau est essentiellement constitué de quartz et de tobermorite à 11 Å de formule chimique $\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{H}_2\text{O})_4$.

Ce matériau a été choisi en raison de son caractère instable dans l'eau, pour essayer de comprendre le phénomène de modification de tels milieux.

La courbe granulométrique (voir Figure 4) montre une répartition très hétérogène de la taille des grains.

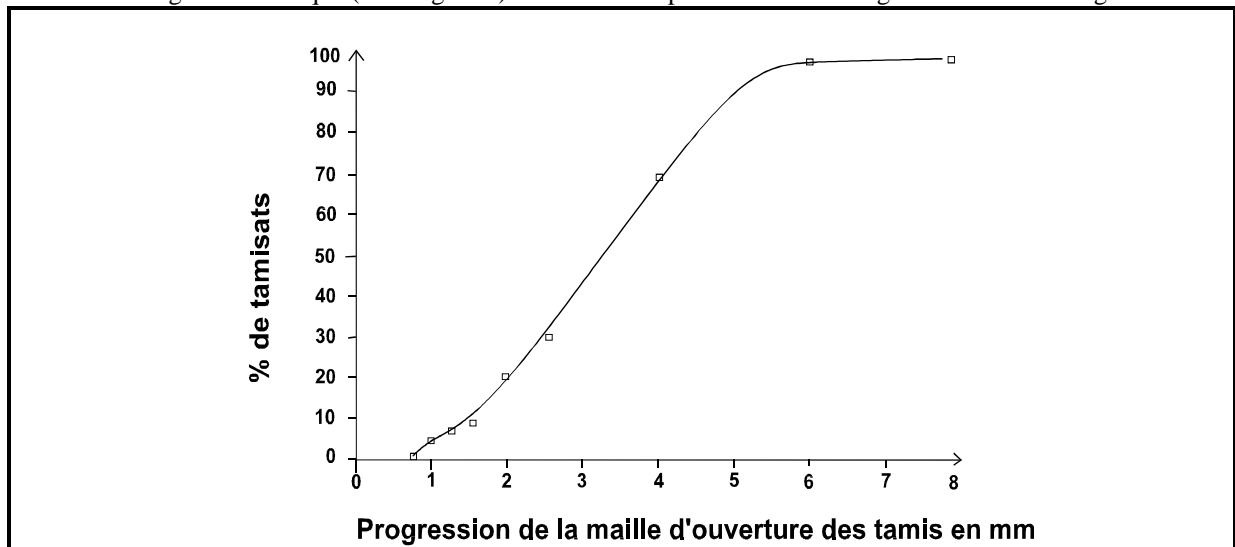


Figure 4 : Courbe granulométrique du catsan (source : Ecole Supérieure des Ingénieurs de Poitiers).

La masse volumique de ce matériau est de 525 Kg/m^3 .

Sa structure vaculaire en fait un matériau granulaire, à double porosité. Une porosité intergranulaire ou macroporosité ($\omega_{\text{intergranulaire}} = 38,9 \%$) et une porosité intragranulaire ou microporosité ou porosité matricielle ($\omega_{\text{intragranulaire}} = 34,7 \%$).

Photo 1 : Présentation générale du catsan.

Photo 2 : Structure vacuolaire et microporosité du catsan.

Le remplissage du matériau se fait après avoir rempli la cuve en eau. Les sacs sont versés en pluie et un brassage continu est opéré afin de saturer le matériau, donc de chasser les bulles d'air.

2.2) Dispositif d'étude en statique :

Afin de mieux comprendre les processus physico-chimique et thermodynamique dont est sujet le "catsan" dans l'eau, nous avons monté un petit dispositif expérimental pour étudier celui-ci en statique.

Comme le montre la figure 5, on a disposé deux erlenmeyers dans un bain thermostaté. Ces erlenmeyers sont saturés en eau, pour éviter tout contact avec l'atmosphère (CO₂ en particulier).

On place différentes masses de "catsan" et on suit l'évolution du pH et de la conductivité en fonction du temps;

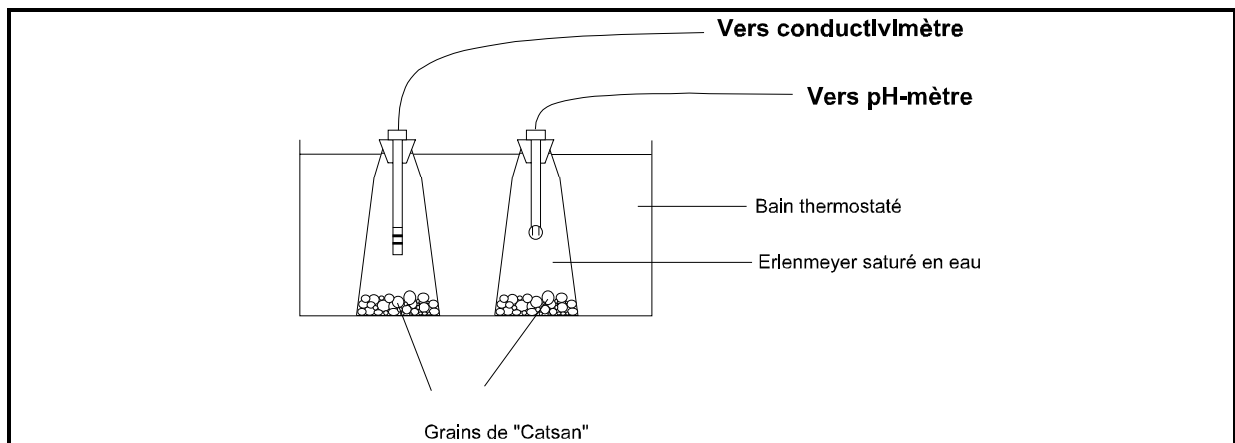


figure 5 : Dispositif expérimental statique.

3) L'ALIMENTATION EN EAU :

La maquette 3-D est en permanence alimentée par de l'eau du système d'adduction. Cette eau ne subit donc aucun traitement.

Il est impossible d'obtenir un débit constant à partir du système d'adduction d'eau. Aussi l'eau arrive dans le bac amont où un déversoir impose une charge d'eau constante et un volume d'eau constant potentiellement utilisable pour traverser le milieu poreux.

4) LE SYSTEME DE MESURE :

Le système expérimental mis en place essaye de quantifier la dégradation progressive d'un milieu poreux afin d'avoir une idée sur la manière d'intégrer dans les modèles de transferts hydriques, les évolutions d'un réservoir dont les propriétés physico-chimiques se modifient au cours du temps.

4.1) La mesure de résistance électrique du système eau-milieu poreux :

Ce type de mesure a été retenu car il met en jeu des signaux électriques et peut donc facilement être automatisé.

Le système d'acquisition de mesures (non destructeur) que nous avons mis au point est composé de cellules de mesure électrique et d'un appareil type Syscal.

Ce dernier, impose un champ électrique alternatif aux bornes de la maquette 3-D, et on récupère la différence de potentiel électrique aux bornes des cellules placées dans le milieu poreux.

4.1.1) La création du champ électrique :

L'appareil de type Syscal délivre un courant alternatif de fréquence 22 Hz sur deux grilles métalliques de surface $0.6 \times 0.5 \text{ m}^2$, placées entre le géotextile et le panneau de Plexiglas séparant bac amont/bac central et bac aval/bac central.

Le courant injecté dans le milieu poreux est constant et égal à 10 mA. D'après la symétrie de la maquette et si dans un premier temps on néglige les effets de bord, on peut dire que les équipotentielles seront des plans parallèles entre eux et normaux à la grande longueur de la maquette (direction (Ox)).

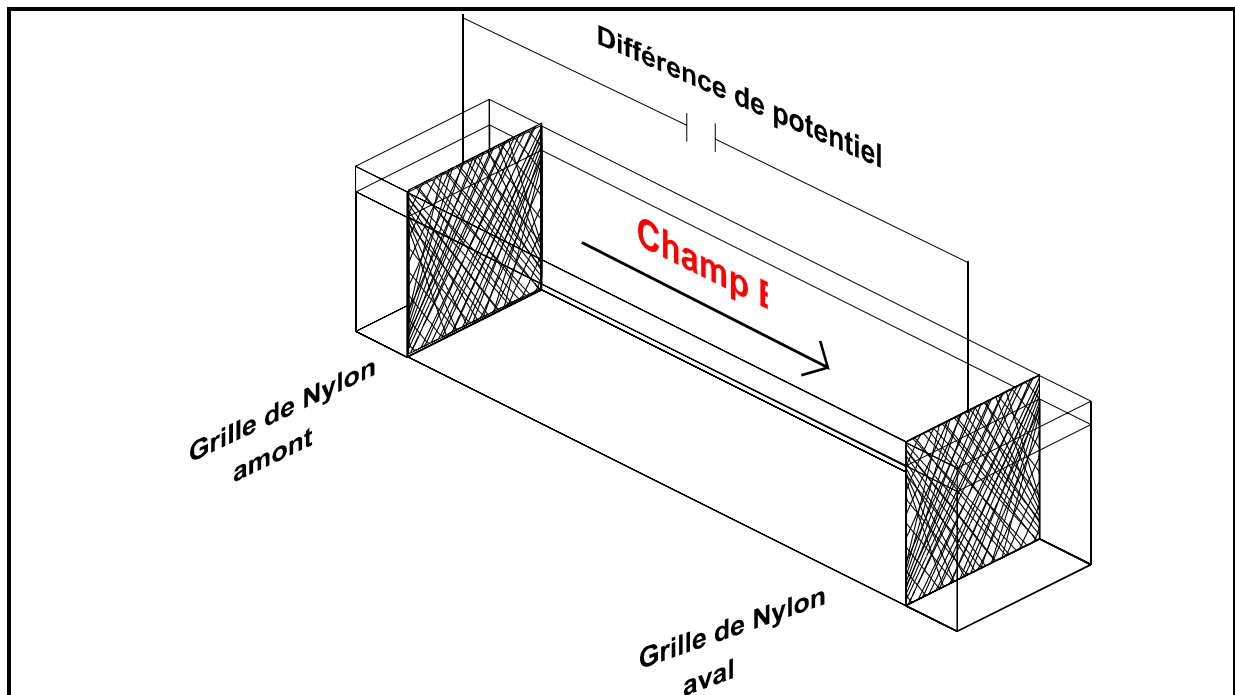


Figure 6 : Système électrique du modèle physique.

Le champ électrique créé dérive d'un potentiel, on a donc :

$$\vec{E} = -\vec{\text{grad}} V$$

D'après la symétrie du système et en première approximation on peut écrire :

$$\vec{E} = -\frac{\partial V}{\partial x} \vec{x} = -\frac{dV}{dx} \vec{x}$$

En valeur absolue on a successivement

$$E dx = dV$$

$$\int_0^x E du = \int_{V_0}^{V_x} dV$$

$$E \cdot x = V_x - V_0$$

Or un cas particulier est

$$E = \frac{\Delta V}{L}$$

Il vient donc

$$V_x = V_0 + \frac{\Delta V}{L} \cdot x$$

Avec V_x , le potentiel en x .

V_0 , le potentiel en $x = 0$.

ΔV , la différence de potentiel aux bornes de la maquette.

L , La longueur de la maquette ($L = 1.6$ m).

Afin de connaître l'allure du champ électrique initial, nous avons fait une mesure avec les électrodes dans l'eau seule. Le résultat obtenu montre des surfaces pratiquement planes puisque les mesures sont dans une gamme de 1.95Ω à 2.05Ω . Les erreurs seront mises sur le compte des effets de bord.

4.1.2) Les cellules de mesures :

Les contraintes pour le bon fonctionnement du système sont :

- durée de vie importante, c'est-à-dire, une bonne résistance à la corrosion et une bonne stabilité du matériau dans le temps;
- les électrodes doivent être peu fragile mécaniquement, car l'introduction dans le milieu poreux est délicate;
- le matériau constituant les cellules doit être un bon conducteur à cause des faibles intensités de courant mises en jeu;
- les mesures doivent être reproductibles et la dérive des cellules faibles;
- les électrodes ne doivent pas perturber l'écoulement;
- leur géométrie doit être simple pour pouvoir les usiner facilement;
- les électrodes doivent pouvoir être placées de façon précise dans la maquette.

❶ Nous avons étudié deux types d'électrodes :

① Un tube P.V.C. extrudé de diamètre interne 25 mm sur lequel sont fixées des fiches cylindriques de laiton (diamètre 4 mm, longueur 23 mm). Un point de colle donne la rigidité et du silicone rend étanche le tube le tube de P.V.C..

Les fils passent à l'intérieur du tube à l'abri de l'humidité. La forme cylindrique et le faible diamètre permettent de ne pas trop perturber l'écoulement (figure 7).

Les électrodes cylindriques n'ont pas été retenues à cause de leur fragilité, leur usinage peu pratique et leur plus faible surface de cellule. En effet, leur géométrie imposait qu'elles soient placées dans la maquette avant le remplissage en milieu poreux. De plus la fragilité des fiches cylindriques risquait de perturber l'écart supposé constant entre celles-ci. Cette distance devant être la même pour toutes les électrodes.

② Une plaque parallélépipédique de circuit imprimé ($0.40 \times 0.04 \times 0.003 \text{ m}^3$), où sont placées des pastilles carrées de cuivre de surface $0.07 \times 0.07 \text{ m}^2$ et dont les centres sont distants de 3 cm.

L'écartement et la surface de ces pastilles carrées sont optimisés pour la précision des mesures. Les pastilles de cuivre sont recouvertes d'une fine couche d'étain (figure 8).

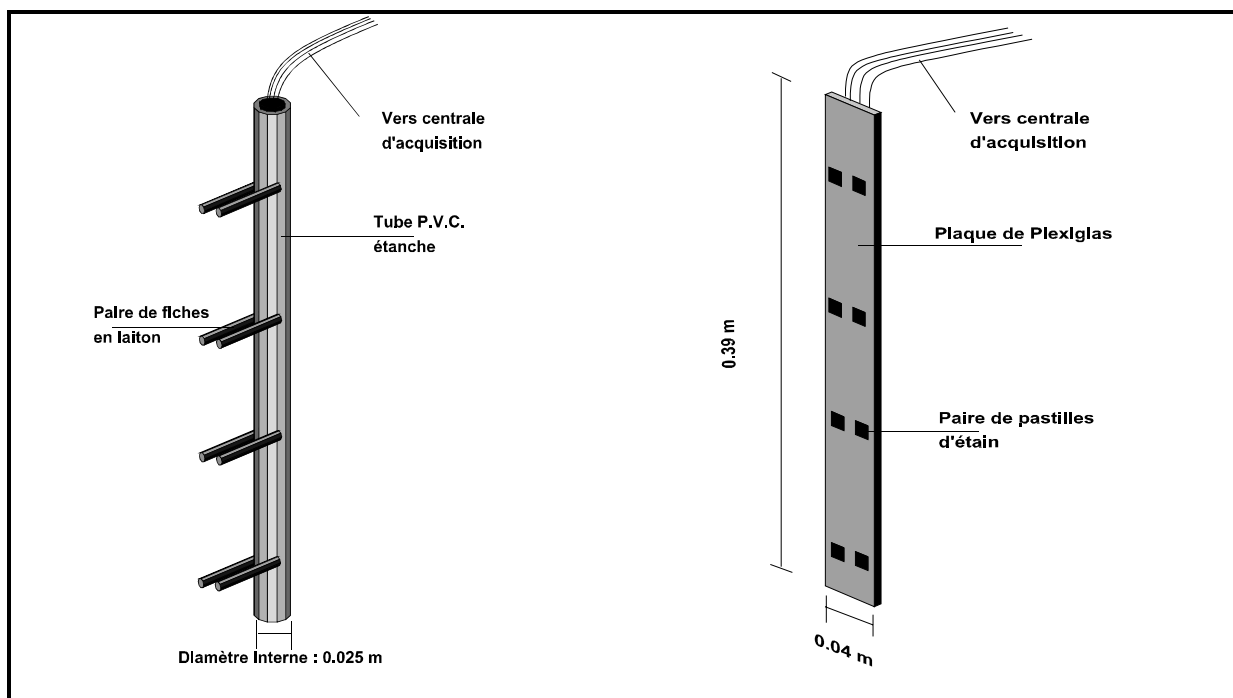


Figure 7 : Electrode P.V.C.

Figure 8 : Electrode plates.

C'est ce dernier type d'électrode que nous avons choisi. Leur durée de vie est suffisante à l'échelle des expériences menées (plusieurs mois).

La plaque de circuit imprimé, quoique flexible, est assez résistante pour être enfoncée verticalement dans le milieu poreux.

Leur disposition dans la maquette réduit les perturbations de l'écoulement.

La géométrie simple de ces électrodes ainsi que les matériaux qui la composent sont idéaux pour un usinage rapide et peu coûteux.

Les électrodes sont au nombre de 32 et possèdent chacune quatre paires de cellules réparties sur la hauteur, soit 128 points de mesure au total.

Il est extrêmement important que les électrodes soient le plus perpendiculaire possible par rapport au fond de la maquette et par rapport aux équipotentielles du champ électrique moyen. En effet un angle même très faible, fait varier de façon non négligeable les mesures de résistances.

② Etalonnage :

L'étalonnage des cellules se fait dans l'eau du système d'adduction. Le fichier de mesures de résistances que l'on obtient dans l'eau correspond aux conditions d'étalonnage en milieu homogène électriquement.

4.2) La mesure du débit de sortie et de la conductivité hydraulique :

Les mesures de débit sont effectuées à la sortie de la conduite du déversoir aval. Ce sont des mesures de débit volumique. Trois mesures successives sont effectuées puis la moyenne est faite, en mètre cube par seconde.

$$q_{\text{moyen}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \frac{V_i}{t_i} \right) = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 q_i \right)$$

avec V_i : volume mesuré en m^3 ;
et t_i : le temps en s;

La conductivité hydraulique se calcul par la formule de Darcy. On a :

$$q = -kSi$$

Or

i est le gradient hydraulique

$$i = \frac{\Delta H}{L}$$

Avec

q : le débit (L^3);
 k : la conductivité hydraulique ($L^2.T^{-1}$);
 S : la surface mouillée (L^2);
 ΔH : la différence de potentiel (L);
 L : la longueur de l'échantillon de milieu poreux ($L = 1.6 \text{ m}$).
 i : gradient hydraulique ($L^0.T^0.M^0$).

Alors,

$$k = -\frac{qL}{S\Delta H}$$

4.3) La mesure de pH et de conductivité :

Dans le milieu poreux, nous avons placé 12 piézomètres (avant remplissage). Ces piézomètres sont de types P.V.C. (diamètre interne 20 mm), crépinés, qui de part leur géométrie et leur faible diamètre perturbent peu l'écoulement.

On peut donc faire un prélèvement d'eau représentatif moyen sur la hauteur totale.

L'échantillon prélevé (75 ml) est ensuite analysé avec un pH-mètre (Accumet modèle 20 de Denver Instrument) puis avec un conductivimètre (type CD6N de Tacussel Electronique).

① Le pH est un élément important pour définir le caractère agressif ou incrustant d'une eau. La mesure du pH se fait en priorité au moment du prélèvement de l'eau car il faut éviter le départ du CO_2 pendant le transport.

Pour nos mesures, nous avons effectué un étalonnage à deux points. Les deux points d'étalonnage permettent à l'instrument de mesure, de calculer le potentiel zéro de l'électrode et sa pente sur toute l'étendue de la plage couverte entre les deux tampons d'étalonnage. Les deux tampons d'étalonnage choisis doivent essentiellement encadrer la plage de valeurs de pH des échantillons à analyser. Nous avons choisi comme solution tampon :

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7.00 \text{ à } 20 \text{ }^\circ\text{C} \\ \text{pH} &= 10.00 \text{ à } 20 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

② La conductivité renseigne sur la minéralisation de l'eau. Cette mesure est basée sur le principe du pont de Kchtrausch (pont de Weaston fonctionnant en alternatif pour éviter les courant de polarisation).

La conductivité d'une eau est la conductance d'une colonne d'eau placée entre deux électrodes de platine de 1 cm² de surface et séparée l'une de l'autre de 1 cm.

La conductivité d'une eau augmente quand la température augmente.

Il est possible à partir de la résistivité (inverse de la conductivité), de calculer approximativement la teneur en ions :

$$\sum \text{anions(mEq / l)} = \sum \text{cations(mEq / l)} = \frac{10000}{\rho}$$

Avec ρ la résistivité en Ω/m

Les mesures de conductivité s'expriment en microSiemens par centimètre ($\mu\text{S}/\text{cm}$).

4.4) La mesure de la concentration des ions en solution :

Cette mesure est une méthode titrimétrique à l'E.D.T.A., selon la norme AFNOR T90-003 août 1984.

❶ Principe

Le sel dissodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique se combine en solution aqueuse aux ions Ca^{2+} et Mg^{2+} et éventuellement aux autres ions alcalino-terreux présents dans l'eau pour former des complexes du type chélate, solubles, très peu dissociés.

Le noir ériochrome T, qui donne une coloration rouge foncé ou violette en présence des ions calcium et magnésium est utilisé comme indicateur de fin de réaction.

❷ Détermination de la dureté Calcique Magnésienne, D.C.M. :

Dans un erlenmeyer on introduit 50 ml d'eau à analyser. C'est dans cette eau que l'on prélève des échantillon (75 ml) pour les mesures de pH et de conductivité. En effet on a un échantillon pour ces trois mesures.

On ajoute 2.5 ml de solution tampon pH = 10.0, et 7 à 8 gouttes de noir ériochrome T.

On titre l'échantillon par une solution d'E.D.T.A. à N/50, jusqu'au virage de l'indicateur coloré du rouge vineux au bleu-vert. Ce titrage se fait par l'intermédiaire d'une burette de volume 25 cm³. L'échantillon étant continuellement agité par agitation magnétique.

Pour apprécier plus facilement le virage, on compare la teinte à celle d'un témoin où l'eau à analyser est remplacée par de l'eau distillée et pour lequel quelque gouttes d'E.D.T.A. suffisent à faire virer l'indicateur.

❸ Expression des résultat :

$$\text{D.C.M.} = N \times 20 \times 0.02 \quad \text{en mEq/l de } \text{Ca}^{2+} \text{ et } \text{Mg}^{2+}$$

$$\text{T.H.} = N \times 2 = \text{D.C.M.} \times 5 \quad \text{en } ^\circ\text{F}$$

4.5) La mesure de la température :

Elle est faite régulièrement par le biais d'un thermomètre électronique à affichage numérique. Elle permet de voir si l'on observe une différence importante en divers points de la maquette et si c'est le cas de faire la correction des conductivités et des pH.

Le thermomètre a été placé successivement dans le bac amont, les 12 piézomètres et le bac aval. Il n'a pas été observé de variations temporelles et spatiales de température supérieures ou égales à 0.5 °C. Aussi aucune correction n'a été faite.

4.6) La mesure des hauteurs d'eau :

Malgré les déversoirs des bacs amont et aval, on a fait une mesure des hauteurs dans ces bacs afin de contrôler nos charges imposées supposées constantes. Il n'a pas été observé de variations de niveau supérieures ou égales à 1 mm. Aussi aucune correction n'a été opérée.

4.7 La mesure de la piézométrie :

On dispose de 75 prises de pression à la base de la maquette. Des trous faits à cette base sont reliés à des tubes Plexiglas par des tuyaux souples. Les trous sont recouverts de géotextile pour éviter d'être obstrués par des grains du milieu poreux.

La charge d'eau à la verticale des prises de pression est donc rendue par le principe du tube en U dans le tube Plexiglas.

On peut ainsi suivre sur toute la paroi longitudinale, la hauteur piézométrique.

Lorsque des bulles d'air viennent obstruer la conduite, on aspire dans les tubes Plexiglas. Le niveau reprend alors son niveau normal.

4.8 Déroulement des mesures :

Les mesures n'étant pas encore automatisées, la prise de mesure de résistances se fait manuellement comme le montre le dispositif de la figure 9.

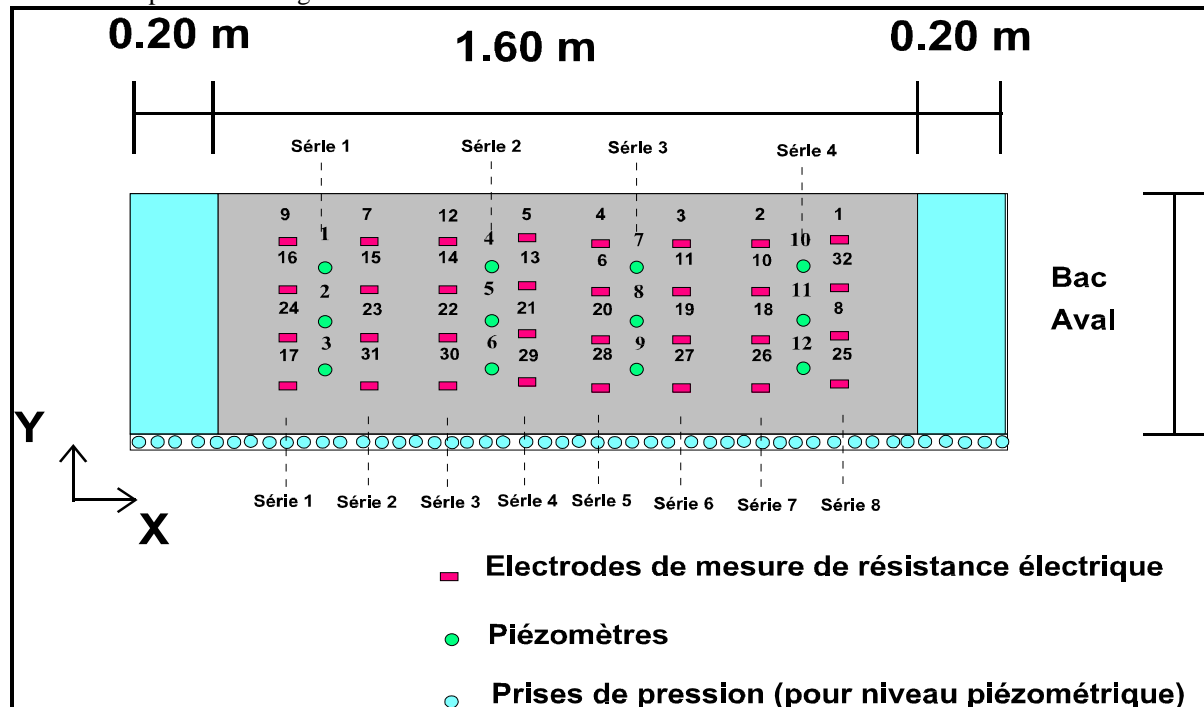


Figure 9 : Plan général des prises de mesures dans la maquette.

Pour chaque électrode i ($i = 1, \dots, 32$), il suffit de mesurer la différence de tension entre quatre paires de bornes qui sont connectées aux quatre paires de cellules décrites (voir Figure 8).

Un système de crochets permet une mesure rapide et surtout fiable et identique pour toute les bornes. Cette mesure prend un peu moins de 10 minutes de l'électrode 1 à la 32. Elle se fait par le biais d'un Dictaphone, qui permet ensuite de retranscrire les données sur informatique.

L'intervalle de temps non négligeable entre les mesures de bornes extrêmes 1 et 32 n'a pas été pris en compte comme terme correctif dans les mesures.

Consécutivement à ces mesures de résistance on réalise une mesure de débit, sur une durée moyenne de 1.5 minutes.

Puis un prélèvement d'échantillon d'eau est fait dans les 12 piézomètres pour les mesures de pH et de conductivité, le tout d'une durée moyenne de 10 mn.

Ensuite la prise d'échantillon est emportée au laboratoire de chimie pour le dosage à l'E.D.T.A. pour déterminer la concentration des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} .

Les mesures sont effectuées plusieurs fois par jours entre le 21/07/95 et le 29/07/95, tous les deux jours entre le 30/07/95 et le 23/8/99, puis toutes les semaines.

V) RESULTATS EXPERIMENTAUX :

Des expériences en statique (sans écoulement) ont été réalisées pour suivre l'évolution du pH et de la conductivité du "catsan".

Puis des expériences en dynamique sur la maquette 3-D ont permis de mesurer :

- la résistance électrique du système : eau - milieu poreux;
- le pH;
- la conductivité;
- le débit de sortie et la conductivité hydraulique;
- la concentration des ions en solution;

1) EXPERIENCES EN STATIQUE :

Afin d'essayer de mieux comprendre les processus chimiques liés à l'évolution de la tobermorite en dynamique (soumise à l'écoulement), un dispositif expérimental a été mis au point afin d'étudier ce matériau en statique et sans contact avec l'atmosphère ($\text{CO}_2(\text{g})$).

Trois expériences en statique ont été réalisées avec le dispositif expérimental décrit dans la partie II]2.2). Les résultats sont présentés sur les figures 10 et 11 :

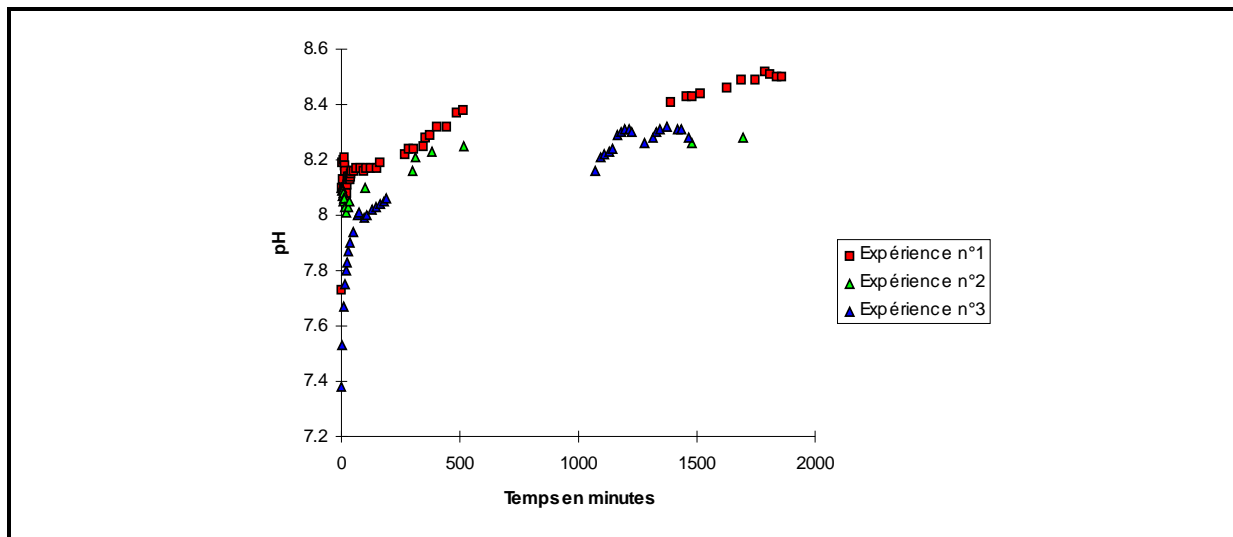


Figure 10 : Résultats de pH.

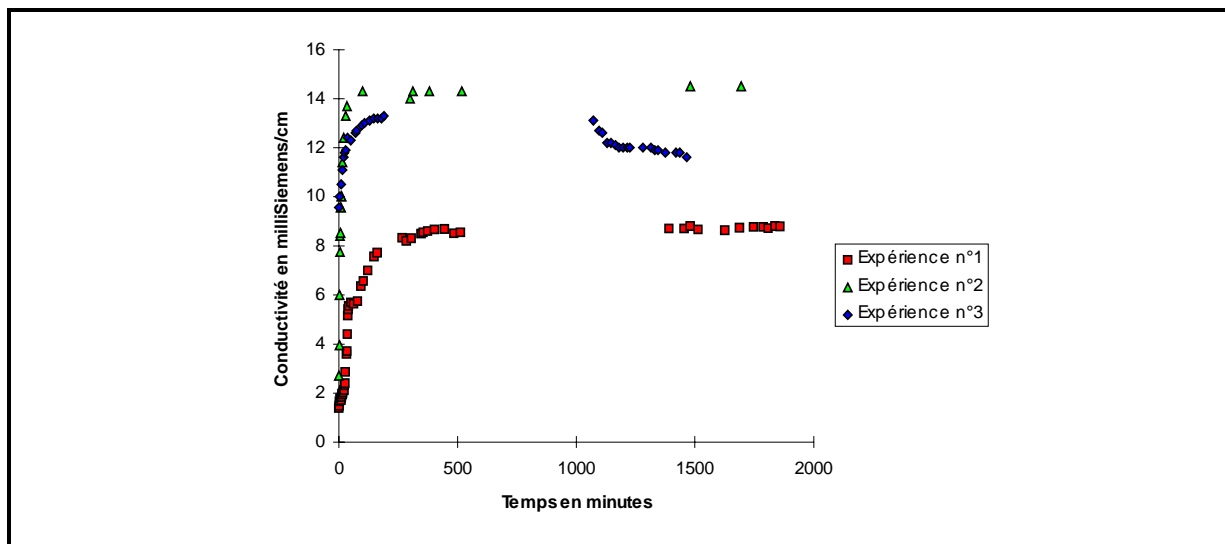


Figure 11 : Résultats de conductivité.

1.1) Expérience n°1 :

- on sature en eau de faible conductivité : conductivité $< 30 \mu\text{S/cm}$
pH = 8
V = 680 ml
- on place 100 g de "catsan";

Au départ le pH est à 8.1 et croît progressivement jusqu'à 8.5.

La conductivité augmente instantanément de $30 \mu\text{S/cm}$ à 1.2 mS/cm , puis très rapidement atteint 9 mS/cm en 400 minutes.

1.2) Expérience n°2 :

- on sature en eau de faible conductivité : conductivité $< 30 \mu\text{S/cm}$
pH = 8
V = 550 ml
- on place 200 g de "catsan";

Le pH croît de 8.0 à 8.27.

La conductivité augmente rapidement et atteint un palier de 14.2 mS/cm en 50 minutes.

1.3) Expérience n°3 :

- on sature en eau du robinet : conductivité = $550 \mu\text{S/cm}$
pH = 7.12
V = 450 ml
- on place 300 g de catsan;

Le pH augmente pour atteindre un palier de 8.3.

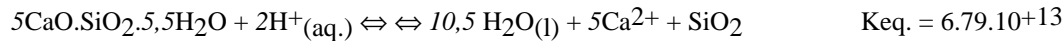
La conductivité est très élevée au départ, 9 mS/cm , puis atteint 14 mS/cm pour redescendre ensuite.

1.4) Interprétations liées aux résultats :

●● Cas de l'eau de faible conductivité (expériences 1 et 2) :

* Le système est, au départ, formée principalement de tobermorite, de formule $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, d'ions H^+ et OH^- .

Cette eau à un pH initial de 8, les ions H^+ sont donc minoritaires. La réaction chimique s'écrit :



La constante de réaction est très supérieure à 1 (Babushkin et al., 1985). Donc la réaction est fortement déplacée vers la droite, dans le sens de consommation des ions H^+ .

Dans la première expérience le rapport entre le volume de catsan et le volume d'eau est de 0.28, alors qu'il est de 0.70 dans la seconde expérience. La consommation des ions hydronium est plus importante dans le premier cas (puisque le pH est plus fort). On peut alors penser que l'augmentation du pH est principalement due à l'importance du volume d'eau apporté au départ.

* La conductivité est une fonction linéaire de la concentration des ions en solution lorsque celle-ci est peu concentrée.

Dans nos deux expériences la conductivité augmente très rapidement. Le palier est plus fort pour la seconde expérience. Il semble donc que se soit la masse de tobermorite initiale qui règle principalement l'augmentation de la conductivité. La pente de la conductivité nous renseigne sur les vitesses de cinétique de réaction. En effet on a :

$$\sigma = \sum_i C_i \cdot \lambda_i \cdot |Z_i|$$

Or

$$C_i = \frac{N_i}{V}$$

$$\text{donc} \quad dC_i = \frac{dN_i}{V} \Big|_V = \text{constante}$$

On a

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \sum_i |Z_i| \cdot \frac{\lambda_i}{V} \cdot \frac{\partial C_i}{\partial t}$$

Par définition : $\frac{1}{\alpha_i} \frac{\partial N_i}{\partial t} = \frac{\partial \zeta}{\partial t} = V \cdot v$ où ζ est l'avancement de la réaction.

$$\text{On déduit que : } \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \sum_i |Z_i| \cdot \lambda_i \cdot \alpha_i \cdot v$$

Avec :

- σ : la conductivité en microSiemens /cm;
- C_i : la concentration de l'espèce i ;
- N_i : le nombre de mole de l'espèce i ;
- V : le volume du système;
- Z_i : la charge de l'espèce i ;
- λ_i : la conductivité équivalente de l'espèce i ;
- v : la vitesse de réaction;
- α_i : Le coefficient stoechiométrique de l'espèce i .

Les vitesses semblent être d'autant plus rapide que la masse initiale de tobermorite est importante.

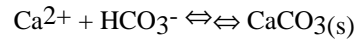
●● Cas de l'eau du robinet (expérience 3) :

Le système de départ est différent des deux cas précédents. En effet viennent s'ajouter d'autres ions comme HCO_3^- , et Ca^{2+} .

* Le pH augmente de façon similaire aux cas précédents, mais plus rapidement, cela étant probablement dû au patrimoine plus riche en ions hydronium au départ. Le rapport volume de tobermorite sur volume d'eau est ici de 0.80. La monotonie de la courbe expérimentale reste cohérente avec les expériences précédentes.

* La conductivité augmente très rapidement, mais devrait atteindre un palier supérieur à celui qu'elle a en réalité si l'on en croit notre hypothèse précédente. Cette inadéquation met en évidence la théorie de l'ion commun expliquée dans la partie I]. En effet, la présence du Ca^{2+} dans l'eau va réduire la dégradation de la tobermorite. Ceci se traduit par une augmentation de la conductivité moins importante.

Autre différence fondamentale avec les expériences précédentes : la conductivité chute brutalement après quelques heures. Cette chute est vraisemblablement liée à une précipitation des ions en solution. L'excès de calcium est susceptible de provoquer la réaction :



En résumé, le pH de la solution est réglé par le volume d'eau initial et la conductivité, dépend de la masse initiale de tobermorite, ainsi que des ions présents en solution au départ. La conductivité illustre des cinétiques de réactions très rapides de dissolution.

2) RESISTANCES ELECTRIQUES DU SYSTEME EAU - MILIEU POREUX :

Comme nous l'avons décrit dans la partie II]4.1), les 32 électrodes disposées dans la maquette mesurent la résistance électrique du système eau - milieu poreux sur quatre niveaux différents. C'est donc une mesure de la résistance électrique apparente, exprimée en Ohm, en fonction du temps. Si $32 * 4 = 128$ courbes devraient être obtenues, 8 d'entre elles suffisent pour décrire l'évolution de la résistance en fonction du temps. En effet, pour chacune des électrodes, la résistance électrique sur la hauteur d'une électrode ne varie pratiquement pas (figure 12).

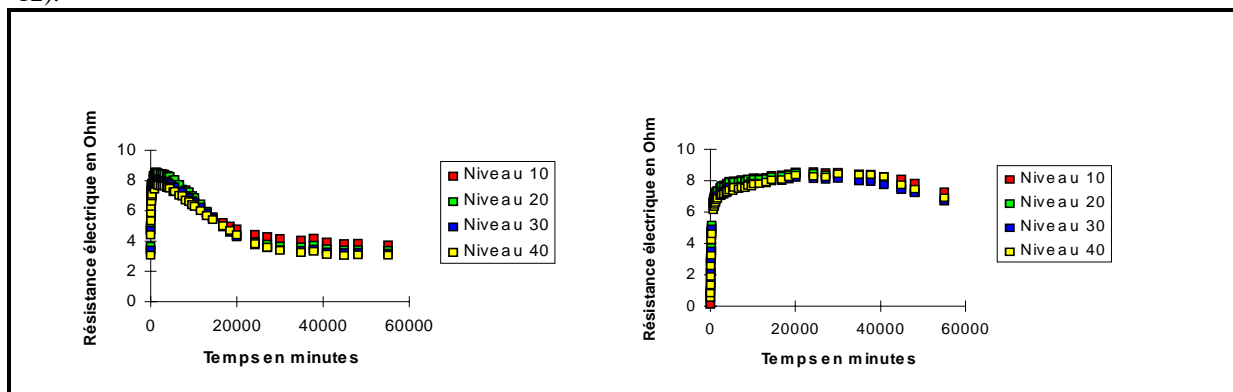


Figure 12 : Evolution de la résistance électrique sur la hauteur, exemple des l'électrodes N°15 et N°18.

De plus, sur un profil perpendiculaire à l'axe de l'écoulement (axe (Oy)), la résistance électrique là encore ne varie presque pas (figure 13).

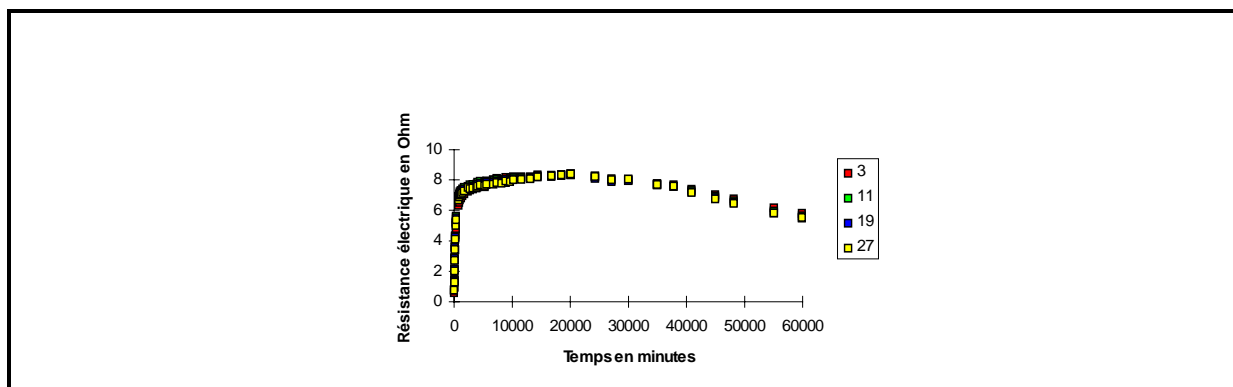


Figure 13 : Evolution des résistances électriques sur un profil transversal.

Des moyennes sur les hauteurs et sur des profils transversaux ont été réalisées, ramenant notre système à une dimension (axe (Ox)) et notre nombre de courbes à 8 au lieu de 128.

Ces 8 courbes sont représentées sur la figure 14.

La résistance électrique d'un milieu est liée à trois facteurs :

- sa porosité;
- la minéralisation de son eau d'imbibition;
- son état de saturation.

Les relations qui existent entre ces facteurs et la résistance électrique sont les suivantes :

- si la porosité diminue, l'appauvrissement en eau fera augmenter la résistance électrique;
- si la minéralisation de l'eau d'imbibition augmente, alors la résistance électrique décroît;
- si la saturation en eau diminue, la résistance électrique croît.

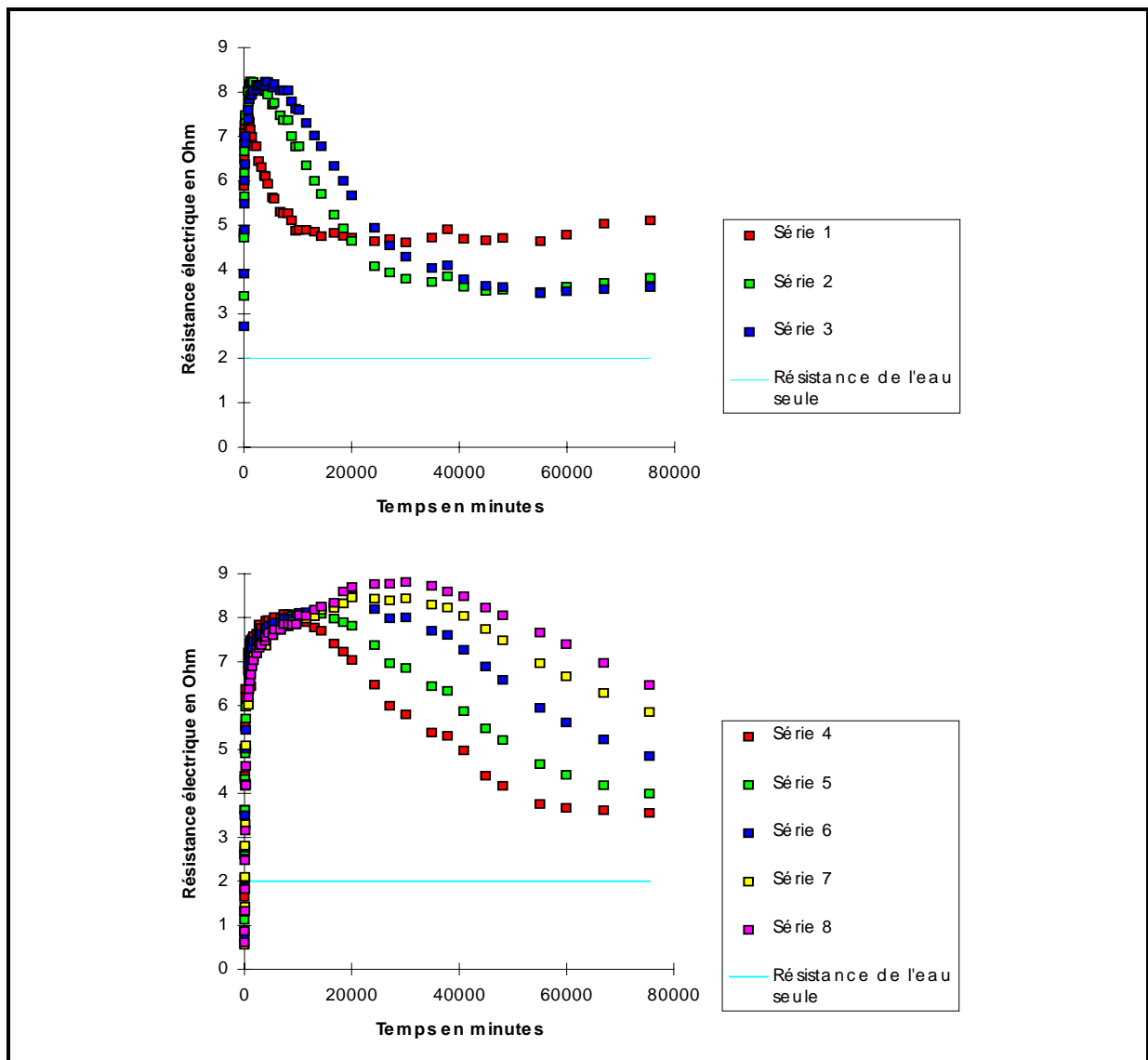


Figure 14 : Evolution des résistances électriques en fonction du temps entre l'amont et l'aval de la maquette.

2.1) Description des courbes obtenues :

La forme générale des courbes est la même pour toutes. Cette allure commune est représenté sur la figure 15.

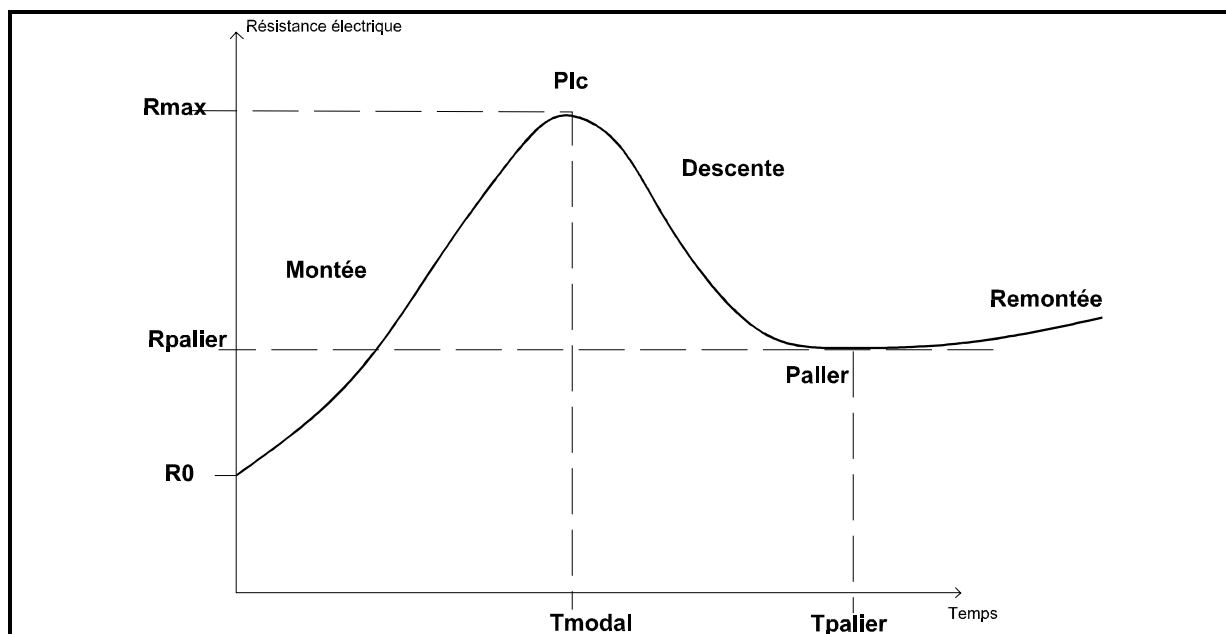


Figure N°15 : Courbe type des résultats d'évolution de la résistance électrique en fonction du temps.

Le tableau 1 résume les caractéristiques des différentes courbes :

N° de série	R0 (Ω)	Rmax (Ω)	Tmodal (min)	pente de descente (Ω/min)	pente de montée (Ω/min)	Rpalier (Ω)	Tpalier (min)
1	4.8	7.5	500	-2.10^{-4}	0.026	4.6	24000
2	3.4	8.25	1500	$-1.75.10^{-4}$	0.027	3.4	55000
3	2.8	8.3	6250	$-1.65.10^{-4}$	0.029	3.4	55000
4	1.75	8.1	8500	$-1.1.10^{-4}$	0.027	3.6	75000
5	1.2	8.1	12000	-9.10^{-5}	0.026	?	?
6	0.75	8.45	21500	$-5.3.10^{-5}$	0.023	?	?
7	0.5	8.5	25500	$-4.5.10^{-5}$	0.017	?	?
8	0.5	8.8	30000	-4.10^{-5}	0.017	?	?

Tableau 1 : Paramètres caractéristiques des courbes de résistance électrique.

- R0 est d'autant plus faible que l'on se place en aval.
- La montée est à peu près identique pour l'ensemble des courbes, toutefois la pente est globalement plus faible à l'aval.
- Le pic de chaque courbe reste dans une gamme de résistivité restreinte.
- Le temps modal déterminé par le pic Rmax, augmente de l'amont vers l'aval. Ce temps indique l'inversion de pente de la résistance électrique au point considéré de la maquette. Cette inversion est d'autant plus retardée qu'on se situe à l'aval.
- La descente est plus douce à l'amont vers l'aval.
- Enfin les mesures les plus tardives remontent à nouveau.
- On peut distinguer trois groupes de courbes :
 - L'extrême amont du système (série 1).
 - Un peu plus à l'aval (série 2 et 3), on trouve une autre famille de courbes intermédiaires, qui convergent pour les temps importants.
 - Les courbes les plus aval (série 4, 5, 6, 7 et 8), mesurent une résistance électrique quasi identique au départ puis divergent vers 15000 minutes, pour évoluer ensemble dans un parallélisme presque parfait.

2.2) Interprétations sur l'allure des courbes $R=f(t)$:

L'interprétation est basée sur un certain nombre d'hypothèses qui expliquent tout ou partie des phénomènes observés.

❶❶ Hypothèse 1 : Variation de la minéralisation :

* La montée :

Les observations faites en statique montrent que le matériau est sujet à de nombreuses réactions dont les majeures sont les réactions de corrosion avec le système calco-carbonique et avec les ions hydronium. Ces réactions libèrent de nombreux ions, en particulier les ions Ca^{2+} et OH^- . Dans les premiers instants de mélange, une dissolution quasi instantanée s'engage, expliquant les très faibles valeurs de résistance électrique en début d'expérience. Mais la libération des ions OH^- a amené le pH à des valeurs très fortes ($\text{pH} > 9.5$). Ce pH élevé prouve la présence des ions CO_3^{2-} . La réaction qui se produit alors est la suivante :



La constante de réaction montre que la précipitation de carbonate de calcium est très importante dans de telles conditions de pH. La précipitation contre balancerait les apports par dissolution, au point de diminuer globalement la teneur en ions de l'eau, et par conséquent, d'augmenter la résistance du milieu.

Mais le milieu poreux est soumis à un écoulement constant d'eau (bac amont à charge imposée) de résistance électrique constante et égale à 2Ω . Ce phénomène est comparable à un front de lessivage. Les derniers apports vont être entraînés par advection-dispersion vers l'aval. Le système eau - milieu poreux va s'appauvrir en ions, sa minéralisation va baisser la résistance électrique va donc augmenter.

On a donc deux hypothèses qui pourraient être à l'origine de la courbe d'évolution de montée de la résistance électrique. Toutefois l'hypothèse du front de lessivage ne sera pas retenue. En effet cette hypothèse impose que le "catsan" fournisse des ions au système. La conductivité de l'eau (mesurée dans les piézomètres) doit donc rester au moins supérieure ou égale à celle du bac amont (qui fournit de l'eau au système). Or ce n'est pas le cas, la conductivité mesurée dans les piézomètres est deux fois plus faible que dans le bac amont, ce qui exclu l'hypothèse du front de lessivage.

L'hypothèse à retenir est donc probablement celle d'un front de précipitation. Cela signifie que l'eau ($\text{pH} = 7.2$) arrivant dans le système se met instantanément à l'équilibre pH de ce dernier ($\text{pH} = 10$), donc les ions Ca^{2+} et CO_3^{2-} précipitent.

Puisque la résistance électrique augmente, cela signifie que la vitesse de précipitation augmente au cours du temps (si la vitesse était constante, la résistance électrique resterait constante dans le temps, en supposant que le stock ionique de départ soit le même).

Le fait que cette résistance électrique augmente moins vite vers l'aval traduit une vitesse de précipitation augmentant moins rapidement vers l'aval. Cette observation est cohérente avec ce que l'on sait habituellement des vitesses de réactions, ces dernières sont plus ou moins proportionnelles à la concentration C de l'élément dans le milieu :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = KC + \dots (\text{termes d'ordre supérieurs})$$

A l'aval d'un système où le composant C est déjà partiellement précipité, il est logique que la vitesse $\frac{\partial C}{\partial t}$ soit plus faible. Si dans la formulation précédente les termes d'ordre supérieurs sont positifs, le terme de variation de vitesse, $\frac{\partial^2 C}{\partial t^2}$ obéira à la même logique.

* Le pic :

Il détermine la résistance électrique maximale obtenue. Cette résistance correspond donc à un état de minéralisation minimum. Le temps modal qui correspond à ce pic est donc le temps qu'il faut à une lame d'eau

fictive d'un état physico-chimique donné pour amener à ce même état physico-chimique un autre point de l'espace de la maquette.

Ce même équilibre est atteint pour toutes les séries d'électrodes, donc dans la totalité du milieu poreux, mais à des instants différents.

Si on dispose sur un graphique les coordonnées des séries en ordonnées et le temps en abscisse, une vitesse de ce front pourra être déterminée (voir figure 16) :

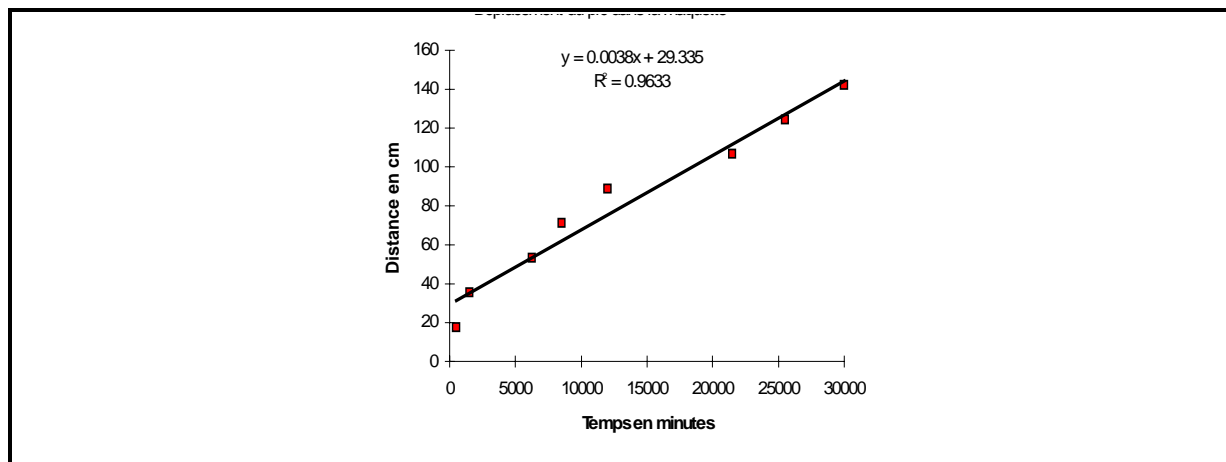


Figure 16 : Détermination de la vitesse du front de précipitation.

Cette vitesse est de l'ordre de 0.0038 cm/mn, c'est-à-dire beaucoup plus faible que la vitesse moyenne de pores. Il est difficile de trouver une explication à cette vitesse pour l'instant.

Pour ce qui concerne R_{max} , les valeurs aux différentes séries sont distribuées dans une fourchette relativement étroite. En première approche, l'hypothèse sera faite de considérer R_{max} égale pour toutes les séries (excepté pour la série 1). En effet il est probable que le sursaut de résistances observé sur les séries 6,7 et 8 soit un artefact lié à un autre paramètre (probablement le débit).

* La descente :

Elle se traduit par la rupture d'équilibre. Soit parce que la vitesse de précipitation diminue ce qui augmente la teneur en ions du milieu. Soit parce que la précipitation est compensée par une dissolution. Cette dernière hypothèse est peu probable, car a priori, on voit mal, étant donnée la "simplicité du système chimique", comment évoquer d'autres réactions que la précipitation - dissolution de carbonate de calcium. La diminution de la résistance électrique se fait plus tôt et plus rapidement à l'amont qu'à l'aval. Il faut se demander pourquoi cette rupture d'équilibre?

Le matériau en imposant un pH élevé, favorise la précipitation des ions en solution. Mais le bac amont impose un flux d'eau de pH faible, le milieu poreux est donc tamponné au bout d'un certain temps (cet instant correspond à R_{max} , état d'équilibre entre dissolution et précipitation). Le système ne peut donc pas conserver sa basicité, le pH chute (ce phénomène est observé), la précipitation est moindre, l'eau garde plus d'ions en solution par unité de temps, la résistance diminue.

La descente progressive se termine par un palier qui n'est pas encore observable sur toute les courbes. C'est donc un nouveau changement de pente, qui se traduit là encore par une intervention de la chimie (précipitation).

Il est important de noter qu'une fois le palier atteint, les courbes évoluent parallèlement les unes par rapport aux autres.

L'hypothèse 1 met en évidence un front de précipitation dont on a pu calculer la vitesse qui est de l'ordre de 0.004 cm/mn. Au départ la dissolution du matériau est quasi instantanée (résistance très faible). C'est probablement la compétition entre précipitation et dissolution qui est à l'origine de l'évolution des courbes de résistance électrique. La précipitation et la dissolution sont elles même contrôlées par les conditions de pH. La montée traduit un front de précipitation causé par un fort pH initial. Le milieu ne peut garder sa basicité à cause de l'apport continu d'eau de pH faible du bac amont. Le pH chute, ralentissant ainsi la précipitation. Ce phénomène s'accroissant, la dissolution peut devenir prépondérante (descente).

②② hypothèse 2 : Introduction d'air dans la maquette et variation de porosité :

Comme la littérature le décrit, les variations de porosité sont souvent liées aux phénomènes de dissolution-précipitation (Lichtner, 1984). Les courbes de résistances électriques peuvent s'interpréter dans le cadre de cette hypothèse.

Une multitude de bulles d'air a été observée dans la maquette 3-D. Ces bulles d'air viennent obstruer l'espace poral du milieu. Ces bulles semblent être beaucoup moins nombreuses à l'aval qu'à l'amont. La formation de ces bulles est due au dégazage de l'eau, qui passe d'une forte pression (système d'adduction) à une pression plus faible (bac amont). L'air étant résistant électriquement, l'introduction de bulles d'air dans le milieu poreux pourrait être une hypothèse de l'augmentation de la résistance électrique en fonction du temps. Cette hypothèse est recevable si l'on considère un déplacement de ces bulles sous forme d'une injection continue.

Jusqu'au temps $t = 10$ heures, les courbes présentent une forme comparable à la figure 17.

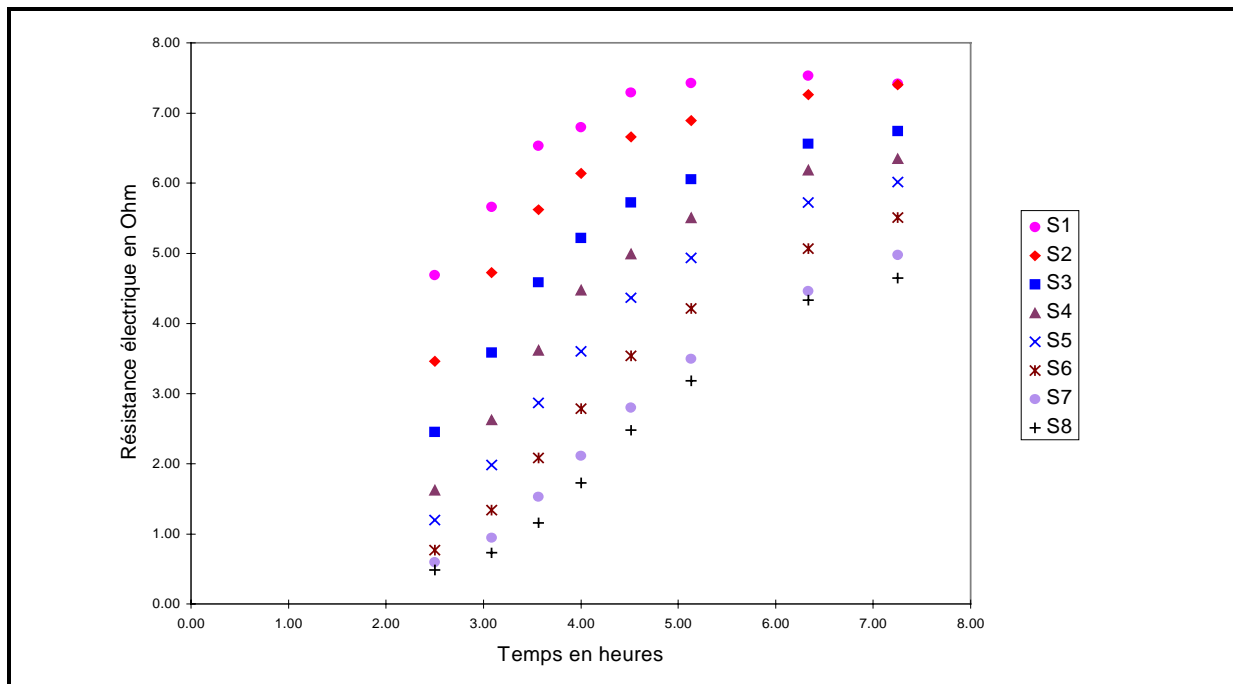


Figure 17 : Allure initiale des courbes de résistance électrique.

Ces courbes sont de la forme :

$$R = A+B(1-\exp(-kt)) \quad \text{à l'amont}$$

$$R = A+B(1-\exp(-k't)) \quad \text{à l'aval}$$

avec $k > k'$

L'inflexion des courbes à l'aval est incompatible avec l'expression algébrique précédente. On se souviendra que la mesure n'a débuté, au mieux, que 2h30 après la mise en place du matériau.

En admettant que les courbes amont, tronquées par une mesure tardive peuvent avoir la même inflexion, on obtiendrait un système $R = f(t)$ comparable à la figure 18.

La forme des courbes est analogue à celle que l'on obtiendrait suite à une injection continue ou en créneau d'un soluté en advection - dispersion. L'introduction d'air, donc l'augmentation de la résistance est analogue à l'injection continue d'un soluté.

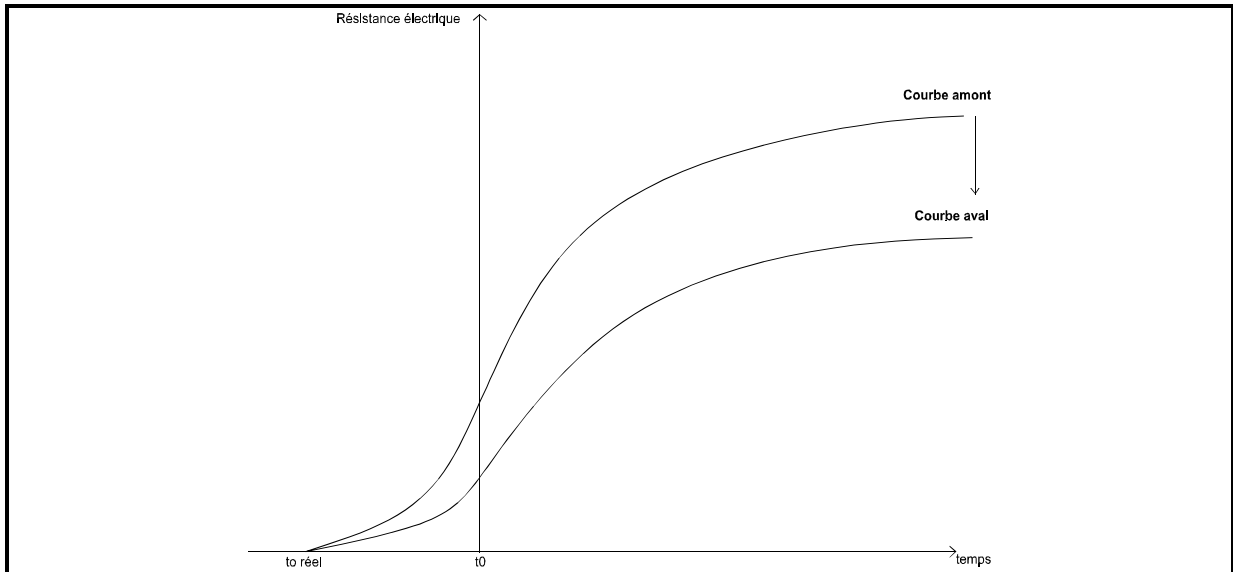


Figure 18 : Forme réelle initiale des courbes de résistance électrique.

La solution analytique 1-D correspondante est celle d'Ogata et Banks (1961) :

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - ut}{2\sqrt{\alpha ut}} \right) + \exp \left(\frac{x}{\alpha} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + ut}{2\sqrt{\alpha ut}} \right) \right]$$

Avec :

- x : la distance d'observation;
- u : la vitesse moyenne de pores;
- t : le temps d'observation;
- α : la dispersivité;
- C_0 : la concentration initiale (analogie avec le nombre de bulles d'air).

Comme le montre la figure 19, un calage presque parfait a été obtenu.

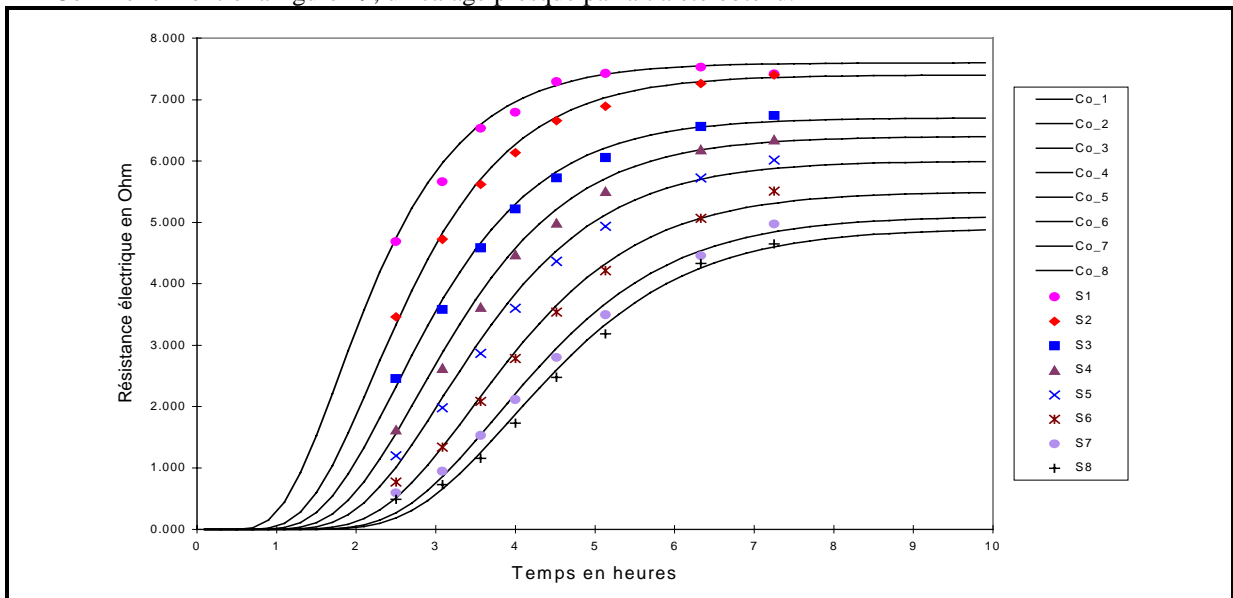


Figure 19 : Calage des courbes initiales de résistance électrique.

La vitesse moyenne de pore a été calculée à partir du débit moyen de sortie, dans l'intervalle de temps considéré et en prenant une porosité cinématique de 47 %.

La dispersivité longitudinale du "catsan" est estimée à 0.7 cm dans des expériences en colonnes de différentes longueurs.

Le temps de décalage est connu et égal à deux heures et demi.

Les paliers C0 sont déterminés en regardant l'allure des courbes expérimentales.

Il suffit donc de caler les distances fictives x d'observation. Les résultats de calage sont résumés dans le tableau 2 :

x (cm)	C0 (Ω)
6.7	7.6
8.0	7.4
8.8	6.7
9.7	6.4
10.5	6.0
11.6	5.5
12.5	5.1
13.0	4.9

Tableau 2 : Synthèse des résultats de calage.

Les valeurs de x augmentent de l'amont vers l'aval. Une très bonne relation entre ces valeurs calées et les distances réelles d'observations a été trouvée (figure 20). Cette relation est linéaire.

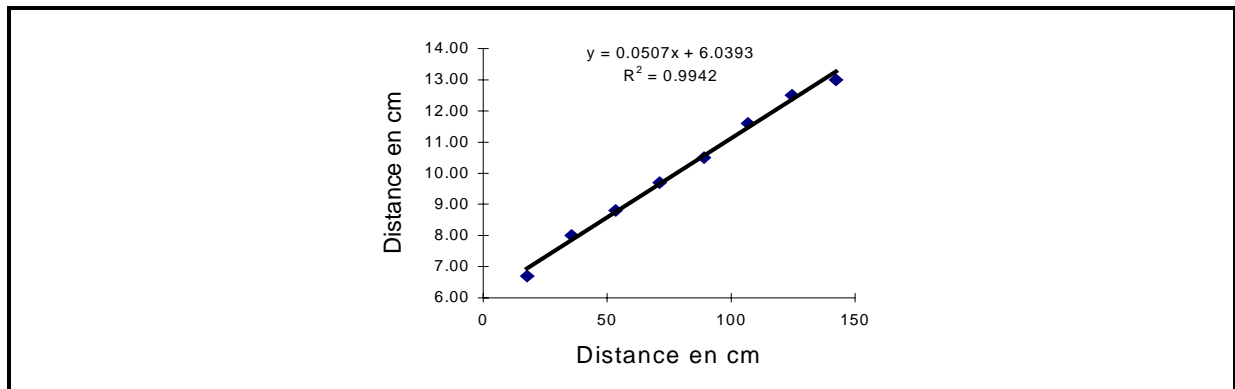


Figure 20 : Relation entre distances calées et distances réelles.

Cette interprétation de x fictif peut aussi être appréhendée en laissant la distance constante, mais en faisant varier une vitesse de transfert fictive. En prenant le produit (x.u) de la série 8 (aval) comme référence, on peut recalculer la vitesse moyenne fictive (u') en chaque point. Q et S étant constants dans le système, on calcule en

chaque point de la maquette la porosité cinématique par : $\omega_c = \frac{Q}{S \cdot u'}$. (voir figure 21).

On peut ainsi donner une image du milieu poreux à l'aval et à l'amont (figure 22).

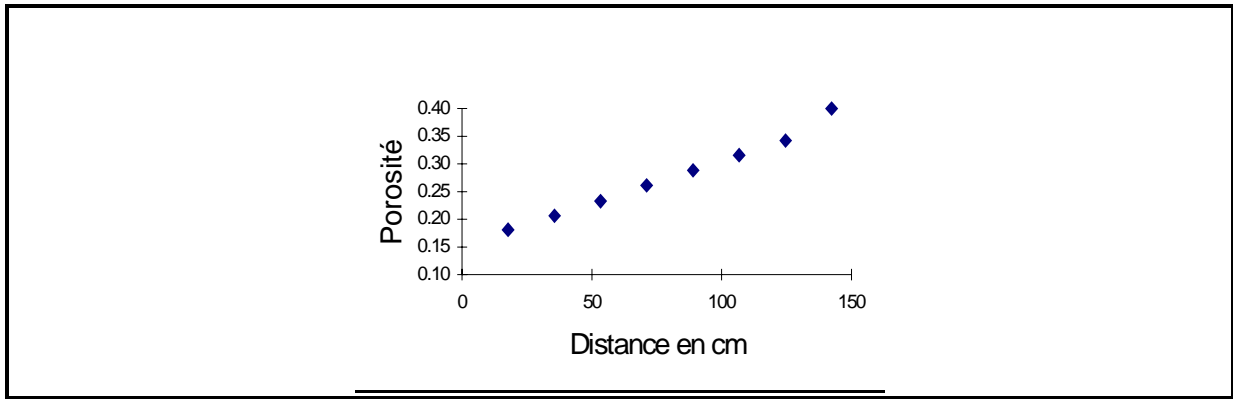


Figure 21 : Profil longitudinal calculé de la porosité cinématique.

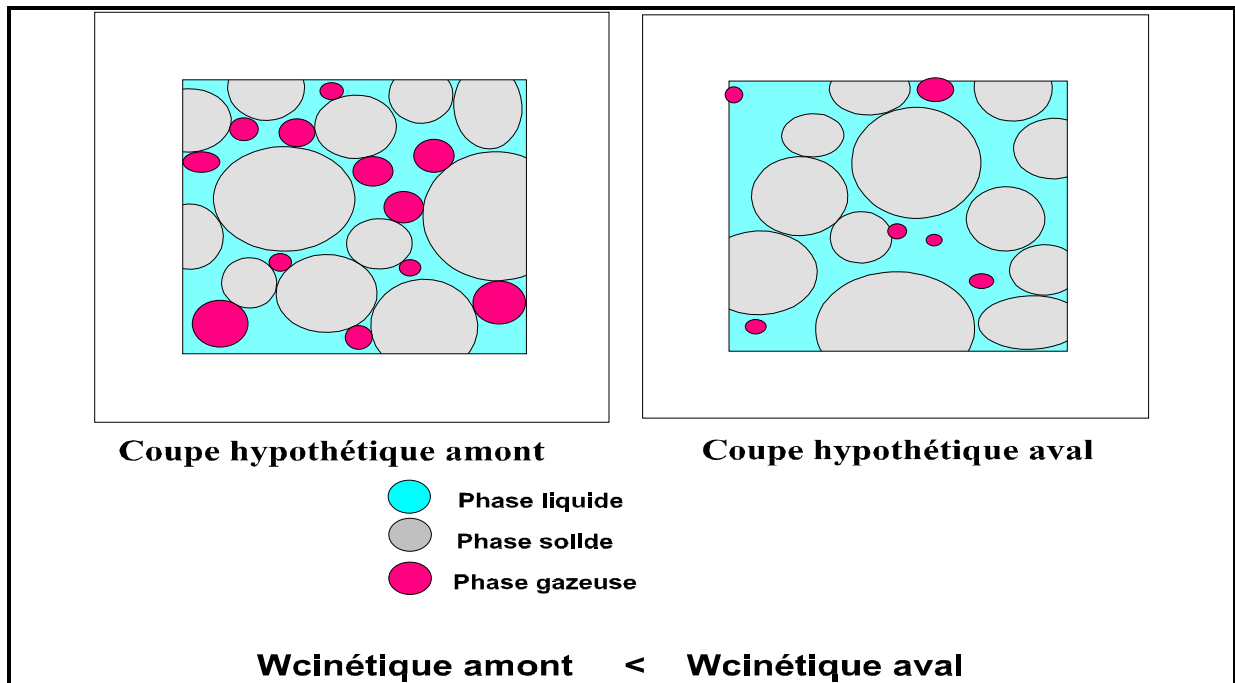


Figure 22 : Illustration des coupes du milieu poreux - relation avec la porosité cinématique

Il est probable que cette formation de bulles ne joue que dans les premiers instants de l'expérience. Une fois les bulles prisonnières du milieu, l'équilibre liquide-gaz est atteint, et se sont d'autres phénomènes qui interviennent (chimie, débit, etc.).

L'analogie entre soluté et bulles d'air nous a permis de calculer un profil longitudinal de porosité cinématique qui montre que cette porosité cinématique est plus faible à l'amont qu'à l'aval.

⊕ ⊕ Hypothèse 3 : La libération des fines :

Lors de la mise en place du matériau dans l'eau, un grand nombre de particules liées au démantèlement du "catsan" sont libérées dans l'eau. Si ces fines conduisent le courant, alors on peut faire le même raisonnement que celui de l'hypothèse 1, pour la montée des courbes $R=f(t)$. En effet cette libération des fines devrait entraîner des valeurs plus forte de conductivité, ce qui n'est pas observé.

L'ensemble de ces hypothèses permet d'expliquer les évolutions de la résistance électrique, pour de faibles temps d'observation. La montée des courbes de résistance semble être décrite par l'introduction de bulles d'air entre l'amont et l'aval. L'équilibre (R_{max}), a permis de mettre en évidence un front de lessivage dont on a pu

calculer la vitesse ($\approx 0.004 \text{ cm/mn}$). La rupture de cet équilibre (descente) doit être contrôlée soit par une dissolution du milieu solide qui devient prépondérante, soit par une augmentation de la fraction volumique en eau. Il est fort probable que ce ne soit pas un phénomène qui intervienne, mais plusieurs en même temps.

3) RESULTATS DES MESURES DE pH :

Tout comme il l'a été fait pour le regroupement des électrodes de résistance électrique, le système de mesure de pH et de conductivité dans les piézomètres a pu être simplifié en regroupant les points situés sur une même transversale. Ces mesures ont commencé seulement 15 heures après celles de la résistance électrique.

Le pH a également été mesuré dans les bacs amont et aval.

3.1) Description des courbes de pH :

L'ensemble des résultats obtenus est présenté sur la figure 23.

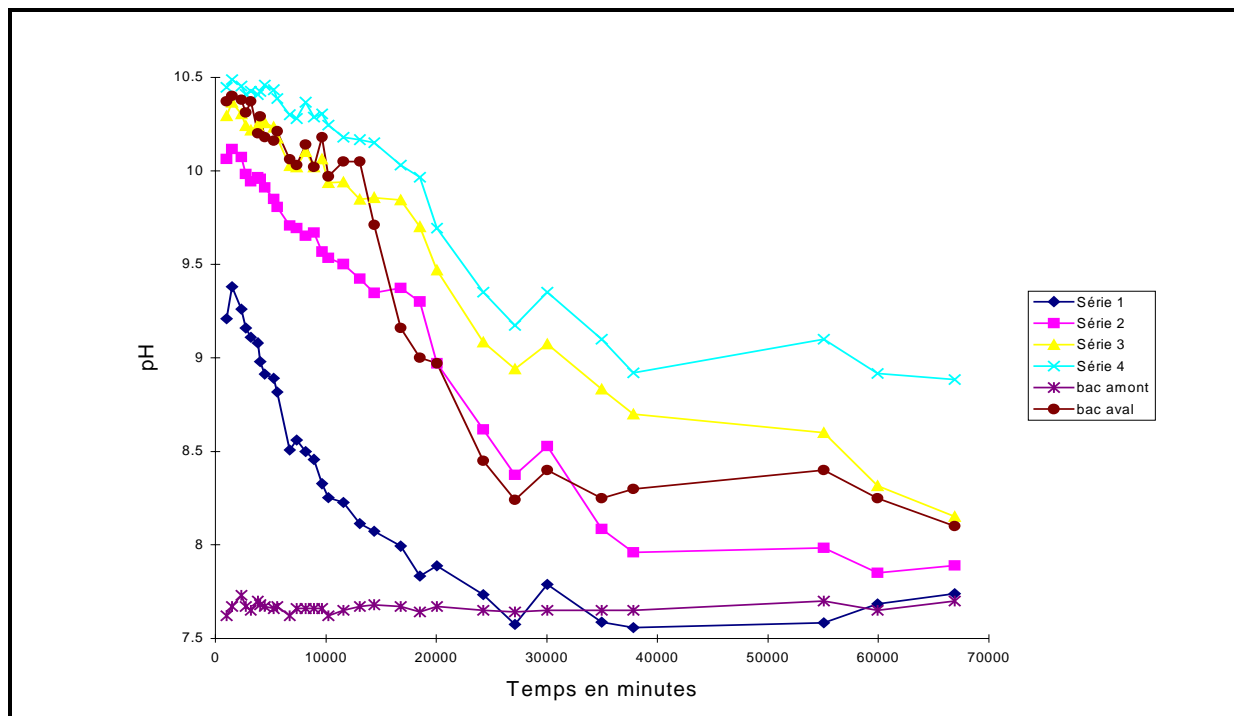


Figure 23 : Evolution du pH en fonction du temps.

On vérifie que le pH du bac amont ne varie pas au cours du temps, c'est-à-dire que l'eau du réseau n'est pas un élément pouvant expliquer les variations du pH dans la maquette.

Le bac aval quant à lui suit l'évolution de la série 4 jusqu'à un temps voisin de 12500 minutes au-delà duquel il chute brusquement, jusqu'à des valeurs comparables à celles du bac amont. Ceci dit comme les valeurs de la série 4 sont encore à 8.5 ou 9, on ne peut pas dire que la traversée du milieu poreux soit sous l'influence du pH. Un phénomène particulier fait brutalement chuter le pH du bac aval.

3.2) Interprétation :

* Au départ, la réaction "catsan"-eau est quasi-instantanée (de l'ordre de l'heure). Comme le décrivent les essais en statique. Les ions hydronium sont consommés rapidement. Le pH atteint la valeur de stabilité de la tobermorite en milieu aqueux ($\text{pH} = 10.4$). Mais l'apport continuels d'eau à $\text{pH} = 7.2$ vient tamponner le milieu. Au bout d'un certain temps, le milieu ne peut plus fournir autant d'ions OH^- . Le pH chute brusquement pour tendre vers la valeur du pH de l'eau.

On peut obtenir une courbe traduisant la vitesse de propagation dans la maquette du minimum pH (figure 24).

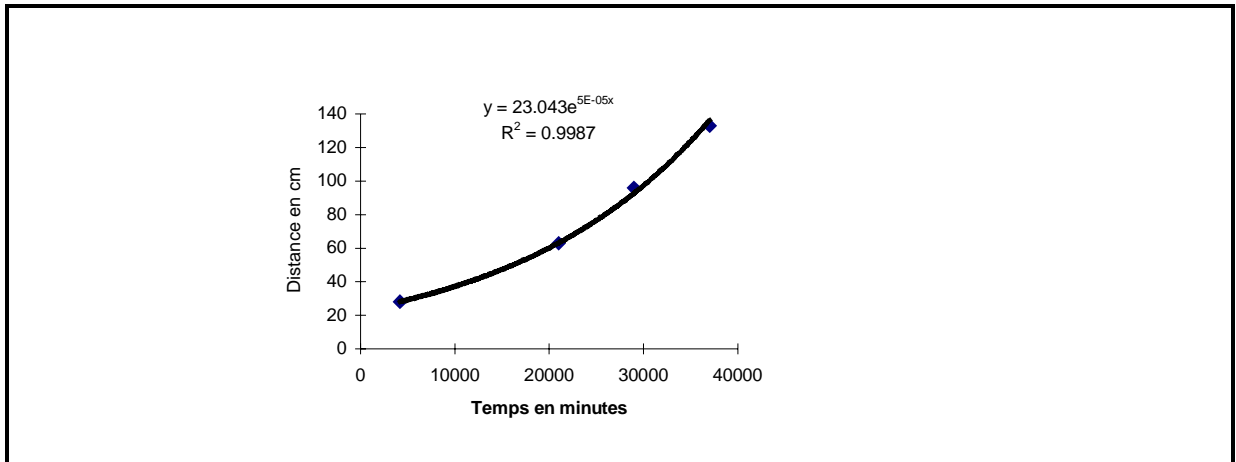


Figure 24 : Vitesse de propagation du minimum du pH.

Cette relation exponentielle montre une vitesse du front qui diminue de l'amont vers l'aval.

* La figure 25, page 40 rend plus imagée l'évolution du pH dans le temps mais aussi dans l'espace de la maquette. L'homogénéisation du système par la lame d'eau du bac amont apparaît clairement. Il semble que se dégage une zone à l'aval plus irréductible à cette homogénéisation.

Les conditions initiales de pH sont donc réglées par les réactions de corrosion de la tobermorite avec l'eau. Le pH initial tend vers 10.5 (le pH de stabilité de la tobermorite en milieu aqueux étant de 10.4). Ensuite le pH du système est contrôlé par les conditions du bac amont, par le débit et la porosité.

4) LES RESULTATS DE MESURE DE LA CONDUCTIVITE :

L'évolution des conductivités de l'eau du milieu poreux en fonction du temps et de la position dans la maquette est représentée sur la figure 26.

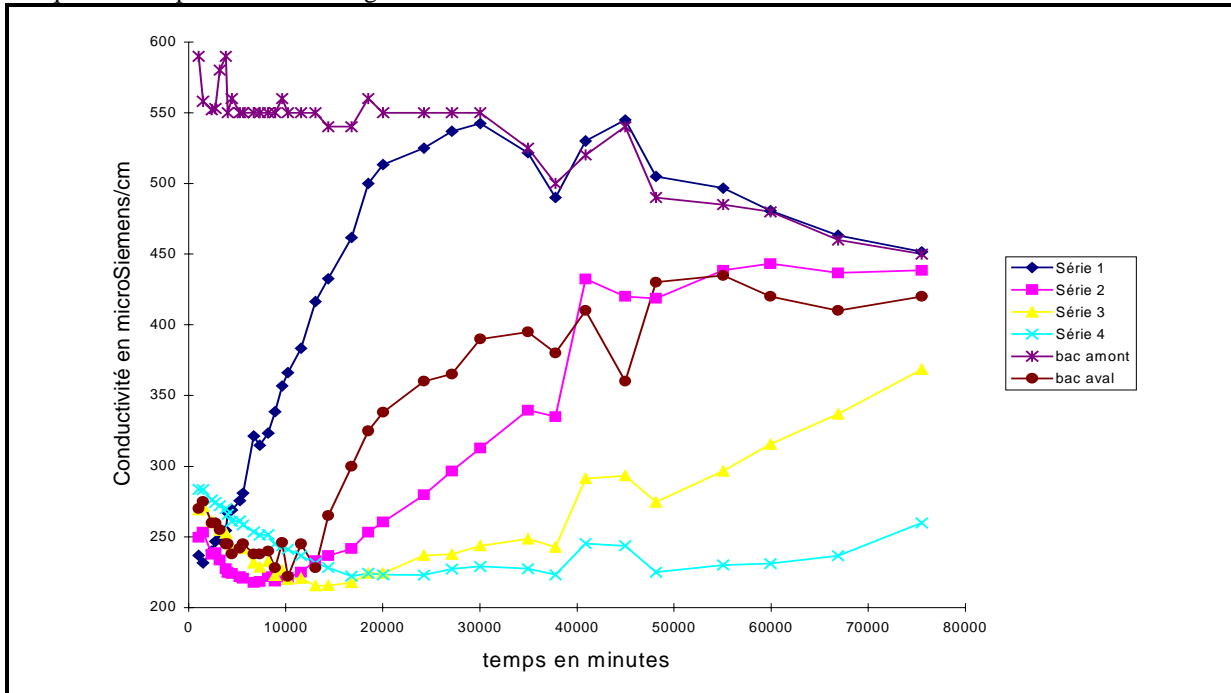


figure 26 : Evolution de la conductivité en fonction du temps.

4.1) Description des courbes résultats :

Les courbes ont toutes une allure identique conforme à celle présentée figure 26, mais décalées dans le temps (figure 27).

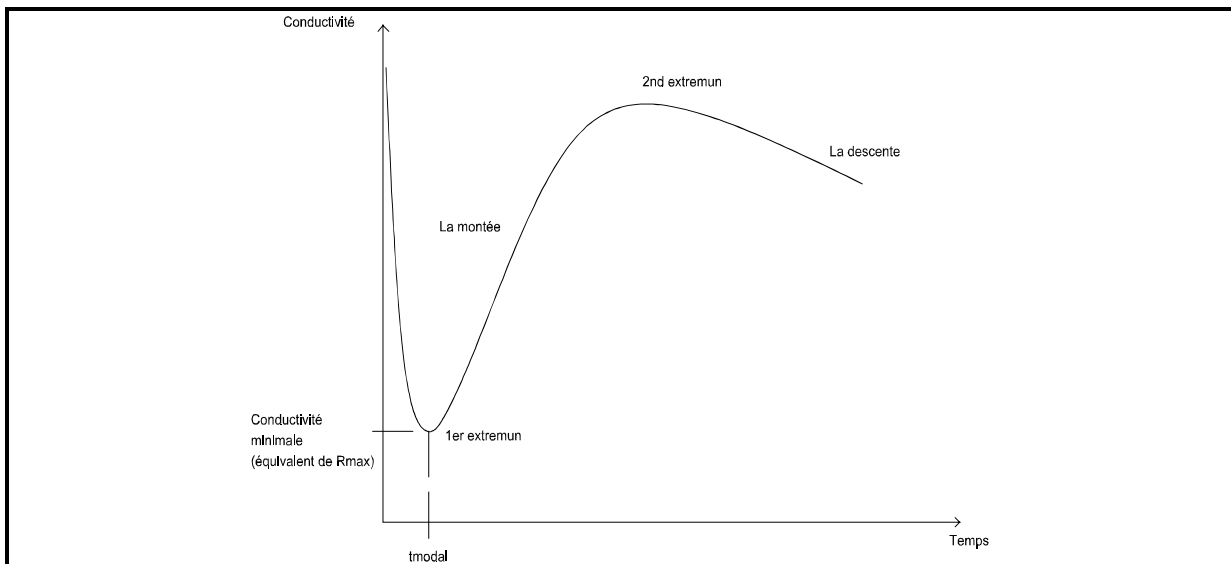


figure 27 : Courbe type des résultats de conductivité

Leurs monotonies sont inverses de celles des résistances électriques.

La série 1 croît jusqu'à la valeur de conductivité du bac amont (550 microSiemens/cm) puis descend comme celle du bac amont.

La série 2 a deux extrema et tend à redescendre vers la fin des mesures.

Les série 3 et 4 n'ont qu'un minimum de conductivité équivalent au Rmax.

Enfin les valeurs du bac aval diffèrent de celles de la série 4 au temps 12500 minutes, temps comparable à celui qui écartait le pH du bac aval des valeurs de la série 4.

Le tableau 3 résume les résultats des différentes courbes:

série N°	Conductivité minimum (µS/cm)	tmodal (mn)	Pente de montée (µS/cm/mn)	Pente de descente (µS/cm/mn)
1	225	1500	?	-15,5.10 ⁻³
2	215	7500	6,25.10 ⁻³	-6,5.10 ⁻³
3	210	14500	7,27.10 ⁻³	-2,78.10 ⁻³
4	210	20000	4.10 ⁻³	-2.10 ⁻³

Tableau 3 : Synthèse des caractéristiques des courbes de conductivité.

Les conductivités minimum diminuent très légèrement de l'amont vers l'aval (au contraire de Rmax).

Le temps d'obtention du minimum de conductivité est identique à celui d'obtention des Rmax sur les mesures de résistivités.

4.2) Interprétation des résultats:

Ici on mesure la conductivité de l'eau. Si cette conductivité est en relation avec la mesure de résistance électrique, il convient de préciser une différence fondamentale :

- La conductivité mesure l'état électrique de l'eau qui circule dans les piézomètres, donc de l'eau libre.
- La résistance électrique, détermine l'état électrique du système eau-milieu poreux. Ce système contient les grains du milieu, l'eau libre, l'eau liée et l'eau d'imbibition.

* Les premières mesures ont été faites 19h après le temps réel t₀. Par conséquent, alors que les courbes auraient dû diminuer à des valeurs fortes, supérieures à celles du bac amont, en raison de la mise en solution immédiate des ions libres du milieu solide (voir les expérience en statique), il n'en est rien. Au temps t=19h le lessivage par advection-dispersion a déjà entraîné les ions à la sortie du système. Les mesures débutent pour des valeurs de l'ordre de 250 µS/cm et traduisent déjà une perte de minéralisation de l'eau d'alimentation par précipitation dans le milieu.

* L'hypothèse du front de précipitation peut expliquer la décroissance des courbes de conductivité. Si on place sur un graphique l'évolution du minimum de conductivité en fonction du temps de passage dans la maquette, on pourra calculer la nouvelle vitesse de propagation du minimum de conductivité. Comme le montre la figure 28, la vitesse est linéaire et de module 0.0056 cm/mn.

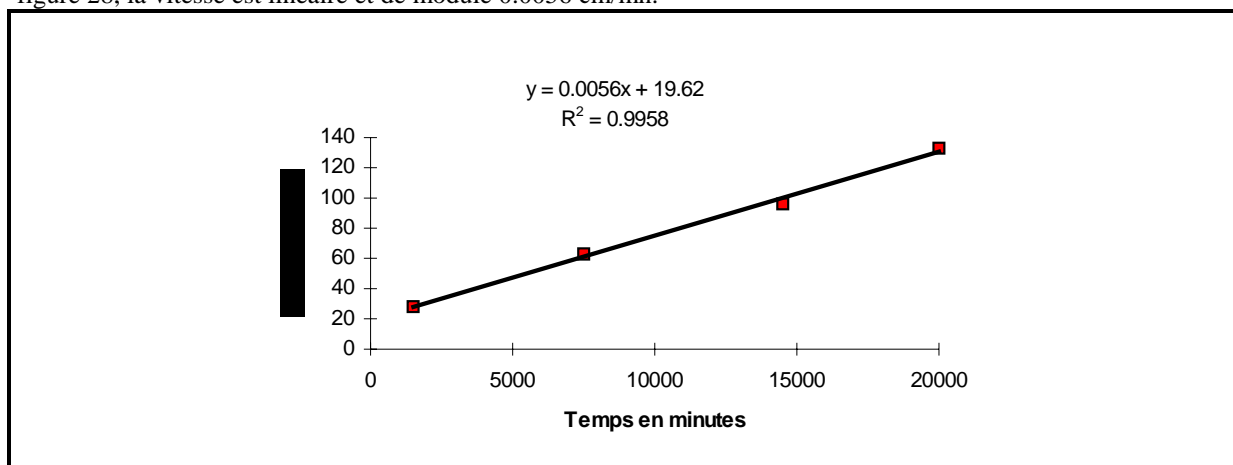


Figure 28 : Vitesse de propagation du minimum de la conductivité.

* Sur chacune des courbes de conductivité, les temps où sont observés les conductivités minimales correspondent sur les courbes de pH (figure 23) à une valeur constante de 9.8 quel que soit l'endroit dans la maquette. Cette valeur de pH serait un des paramètres cinétiques qui gouvernent la précipitation du carbonate de calcium dans le système.

De pH=10.5 à 9.8, la vitesse de précipitation du carbonate de calcium augmente ce qui traduit une diminution de la conductivité de l'eau dans le milieu. Pour des pH < 9.8 cette vitesse de précipitation diminue, augmentant la conductivité de l'eau.

On note que pour des temps < 30000 min pour la série 1 et < 50000 pour la série 2, la vitesse de précipitation tend vers 0 puisque la conductivité est identique à celle de l'eau alimentant le système. Pour ces temps de stabilisation, le pH de l'eau du milieu est stabilisé à 7.7-7.8, c'est-à-dire les conditions de stabilité de l'eau d'alimentation.

* Les valeurs de la série 1 rejoignent celles du bac amont, en raison d'une équilibration aux conditions de flux de renouvellement en eau.

* La figure 29, page 44 montre les différentes zones de conductivité dans la maquette. Une zone de faible conductivité se superpose avec une de fort pH que l'on observe sur la figure 25.

5) LES RESULTATS DE MESURES DE DEBIT :

Le débit est mesuré en fonction du temps à la sortie de la maquette 3-D. La courbe obtenue est représentée sur la figure 30 :

Le débit chute de 30 % en une dizaine d'heures. Au départ de 4.4 l/mn il atteint 2.5 l/mn vers 9000 minutes. Puis il augmente vers 12500 minutes à 2.7 l/mn, pour ensuite rechuter à 2.5 l/mn.

- Hypothèse sur la montée de la résistance électrique en début d'expérience :

Il a été considéré en effet que la montée de la résistance électrique au tout début de l'expérience pouvait en partie être due à une injection de bulles d'air en continu par dégazage de l'eau. Les conclusions sur cette hypothèse demandaient une validation par une éventuelle chute de débit. Cette chute de débit est effectivement observée. Le dégazage de l'eau aura donc occlus la macroporosité, préférentiellement à l'amont.

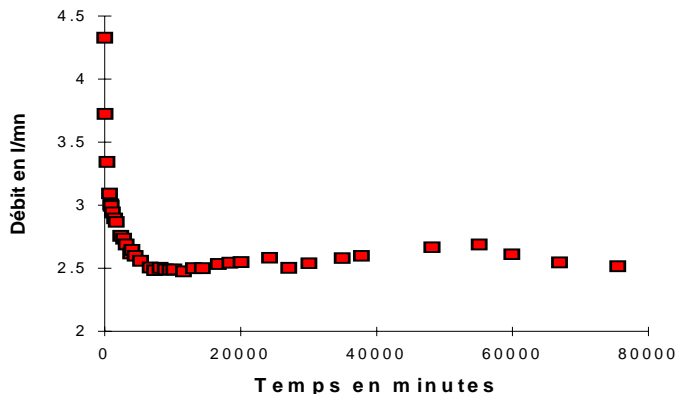


Figure 30 : Evolution du débit en fonction du temps.

Pour l'hypothèse concernant les fines, si celles-ci sont entraînées vers l'aval, faisant augmenter la résistance électrique, on devrait observer une augmentation du débit. Il est donc peu probable que l'hypothèse des fines soit à retenir.

- Hypothèses faites sur les résultats de pH et de conductivité :

L'analyse des pH et conductivité de l'eau indique en début d'expérience une précipitation de carbonate de calcium. Cette matière en occluant partiellement la porosité est susceptible de réduire le débit mais certainement pas de 30 % étant donnée les faibles masses mises en jeu. Globalement l'injection d'air est donc le principal facteur responsable de la chute du débit.

6) LA CONCENTRATION DES IONS EN SOLUTION :

Des dosages ont permis de déterminer la relation entre la concentration des ions en solution (Ca^{2+} et Mg^{2+}) et la conductivité de cette solution. Cette relation permet un suivi en permanence de la concentration ionique sans faire de dosage chimique. La relation obtenue est la suivante celle de la figure 31.

On peut ainsi déterminer l'évolution de la concentration des ions calcium et magnésium en fonction du temps dans la maquette (figure 32). On constate que cette concentration est, à la fin de l'expérience, plus forte à l'amont qu'à l'aval. La concentration à l'aval est très faible (60 mg/l). Ceci laisse penser à la précipitation du carbonate de calcium. Cette zone aval de probable précipitation est également marquée sur les figures 25 et 29.

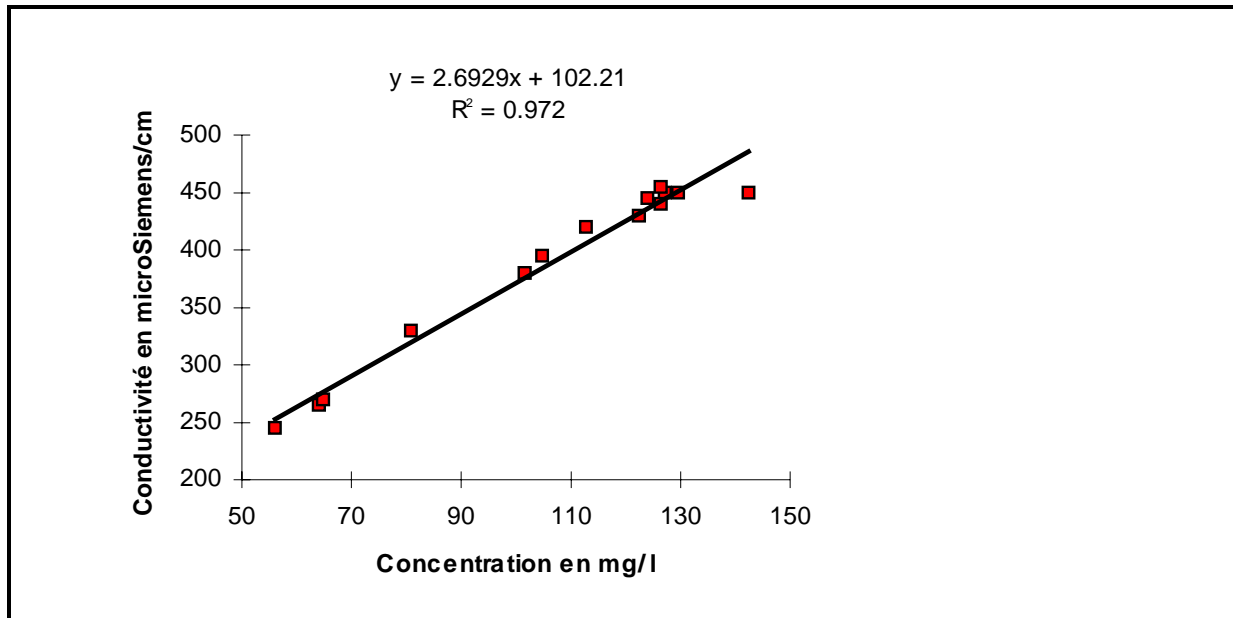


Figure 31 : Relation ($[\text{Ca}^{2+}$ et $\text{Mg}^{2+}]$) avec la conductivité.

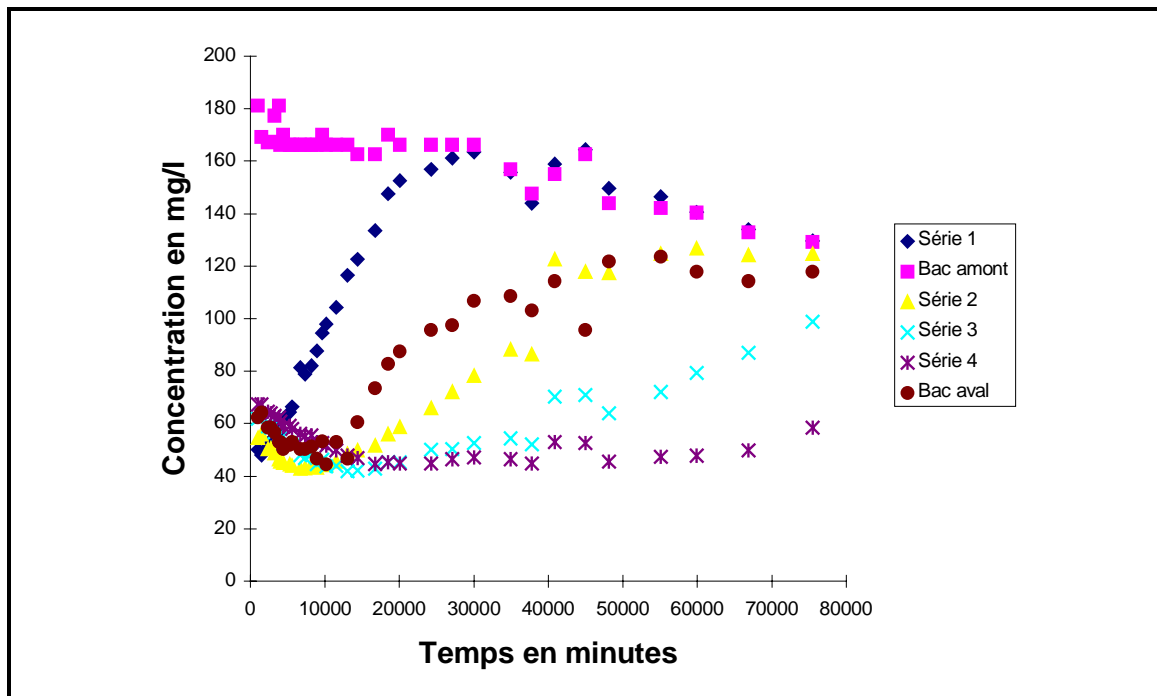


Figure 32 : Evolution de la concentration des ions en fonction du temps.

CONCLUSION

L'objectif de cette étude était d'appréhender les processus physico-chimiques responsables de la modification des propriétés physiques du milieu (tobermorite) soumis à un écoulement.

Une série d'expériences a été réalisée en statique (conductivité et pH) et en dynamique (pH, conductivité et résistance électrique), afin de suivre l'évolution des paramètres physico-chimiques intervenant dans la modification du milieu poreux.

Le choix s'est porté sur les mesures de la résistance électrique parce qu'elles sont faciles à mettre en oeuvre et fiables d'utilisation.

Une bonne relation a été constatée entre l'évolution de la résistance électrique du milieu et l'évolution de la conductivité électrique de l'eau. Cette observation permet de pouvoir envisager une acquisition automatique des données de résistance électrique. Ces mesures électriques seront en effet suffisantes pour suivre correctement les processus physico-chimiques intervenant dans la modification du milieu poreux.

Les essais en statique ont montré que la tobermorite faisait fortement croître la conductivité électrique et le pH de l'eau en raison d'une forte dissolution instantanée.

Les essais en dynamique ont montré, que le pH décroît sans cesse depuis le début de l'expérience (pH=10.5) pour venir tendre vers celui de l'eau d'alimentation à la fin. La différence entre les essais en statique apparaît ici de façon marquante. De même, la conductivité de l'eau mesurée dans le milieu poreux est toujours inférieure à la conductivité d'alimentation du système. Par conséquent la méthodologie employée ne peut mettre en évidence qu'un phénomène global de précipitation dans le milieu.

La vitesse de précipitation est essentiellement contrôlée par l'évolution du pH dans l'espace et dans le temps.

Pour des pH allant de 10.5 à 9.8, la vitesse de précipitation augmente. Pour des pH allant de 9.8 à 7.8, elle diminue, et tend vers zéro à pH=7.8.

Le suivi dans l'espace et dans le temps des modifications du milieu a permis de calculer la vitesse de propagation du front de précipitation ($v = 5.10^{-3}$ cm/min). Cette vitesse est nettement inférieure à la vitesse moyenne du transfert de l'eau par advection-dispersion ($v = 3$ cm/min).

La complexité du système thermodynamique peut donc être appréhendée de façon relativement simple, grâce aux mesures de résistance électrique et du pH. L'étape suivante consiste à modéliser numériquement les phénomènes observés en ne se basant que sur les variations de la conductivité électrique et du pH, qui traduisent parfaitement les processus de précipitation-dissolution d'un tel milieu.

BIBLIOGRAPHIE

ADENOT F., 1993, Modélisation de la dégradation chimique d'une pâte de ciment, C.E.A., direction du cycle du combustible, CEN Saclay.

ATKINSON A., HEARNE J.A., KNIGHTS F., 1989, Aqueous chemistry and thermodynamic modelling of CaO-SiO₂-H₂O gels, *J. Chem. Soc. Daltontrans.*, 2371-2379.

BABUSHKIN V.I., MATVEYEV G.M., 1985, Thermodynamics of silicates, Editor in chief O.P. Mchedlov-Petrossyan, 460 p..

BEAR J., 1972, Dynamics of fluids in porous media, Elsevier, p 764.

BEAR J., BACHMAT Y., 1990, Introduction to modelling of transport phenomena in porous media, Kluner Academic Publishers, vol.4, 553 p..

BERNER U.R., 1987, Modelling the incongruent dissolution of hydrated cement minerals, *Geochimica and Cosmochimica acta*, 44-45, 387-393.

BLANC G., 1967, Contribution à l'étude des déplacements miscibles : dispersion transversale. Thèse de faculté des sciences de Toulouse.

BOUTIGNY J., 1986, Electricité 2, Vuibert, 475 p..

BROCHARD J., 1963, Thermodynamique, Masson, Paris, 310 p..

BURR D.T., SUDICKY E.A., NAFF R.L., 1994, Non reactive and reactive solute transport in three-dimensional heterogeneous porous media : mean displacement, plume spreading and uncertainty, *Water Resources Research*, Vol 30, N°3, 791-815.

CARNICHAEL I.S.E., EUGSTER H.P., 1987, Thermodynamic modelling of geological materials : minerals, fluid, melts, Mineralogical Society of America, *Reviews in mineralogy*, vol.17, 499 p..

CAILLERE S., 1982, Minéralogie des argiles, structure et propriétés physico-chimiques, Masson, vol.1, seconde édition, I.N.R.A., 184 p..

CAILLERE S., 1982, Minéralogie des argiles, classification et nomenclature, Masson, vol.2, I.N.R.A., 190 p..

DELAY F., DZIKOWSKI M., de MARSILY G., 1993, A new algorithm for representing transport in porous media in one dimension, including convection, dispersion, and interaction with the immobile phase with first-order kinetics, *Mathematical Geology*, vol.25, N°6, p. 689-712.

DELAY F., CARLIER E., de MARSILY G., 1994a, One dimensional solution of the transport equation in porous media in transient state by a new numerical method for the management of particule track, *Computers & Geosciences*, vol.20, N°7/8, p. 1169-1200.

DELAY F., HOUSSET-RESCHE H., de MARSILY G., POREL G., 1994b, Transport in a 2-D saturated porous medium : a new method for particle tracking, non publié, 44 p..

EITEL W., 1966, Silicate science, hydrothermal silicate systems, Academic Press, New-York, vol.4, 618 p..

FRIPIAT J.J., CHAUSSIDON J., JELLY A., 1970, Chimie-Physique des phénomènes de surface et applications aux oxydes et aux silicates, Masson, 370 p..

FARMER V.C., TARDY Y., 1989, Clays in sediments, diagenesis et hydrothermalism, Proceeding of the 9th International Clay Conference, 184 p..

FRANTZ J.D., MAO H.K., 1979, Bimetasomatism resulting from intergranular diffusion, *American Journal of Science*, Vol 279, 302-323.

FRITZ B., 1975, Etude thermodynamique et simulation de réactions entre minéraux et solutions, Thèse publiée à Société Géologique et Minière, vol.41, 152 p..

GABORIAUD R., 1988, Thermodynamique appliquée à la chimie des solutions, Ellipse, Ed. Marketing, 335 p..

GASTINEL N., 1966, Analyse numérique linéaire, Herman, Paris.

- GILLOT E.**, 1968, Clays in engineering geology, Amsterdam, 303 p..
- GOBLET P.**, 1981, Modélisation des transports de masse et d'énergie en aquifère, Thèse de Docteur-ingénieur, ENSMP, p 199.
- GRIMSHAW W.**, 1971, The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials, London, 1024 p..
- HELGESON H.C.**, 1968, Evaluation of irreversible reaction in geochemical processes involving minerals and aqueous solution, *Geochimica and Cosmochimica acta*, Vol 32, 853-877.
- HELGESON H.C.**, 1979, Mass transfert among minerals and hydrothermal solution, Geochemistry of hydrothermal ore deposits, Ed. H.C. Barnes, 568-610.
- HELGESON H.C., MURPHY W.M.**, 1983, Calculation of mass transfert among minerals and aqueous solutions as a function of time and surface area in geochemical process, *Mathematical Geology*, Vol 15, 109-130.
- HOUSSET H.**, 1994, Transfert de masse et simulation de réservoirs hétérogènes, mémoire de D.E.A., UPMC, ENSMP, ENGREF, p 50.
- JAVET P.A., LERCH P., PLATTNER E.**, 1987, Introduction à la chimie pour ingénieurs, Presses polytechniques romanes, 403 p..
- KERN R., WEISBROD A.**, 1964, Thermodynamique de base pour minéralogistes, pétrographes et géologues, Masson, Paris, 243 p..
- KORGANOFF A., POWEL-PARVU M.**, 1967, Méthodes de calcul numérique, Dunod, Paris
- LEDOUX E.**, 1995, Modèles mathématiques en hydrologie, ENSPM-CIG, 120 p..
- LICHTNER P.C.**, 1984, Continuum model for simulation chemical reaction and mass transport in hydrothermal systems, *Geochimica et Cosmochimica acta*, Vol 49, 779-880.
- LICHTNER P.C., HELGESON H.C.**, 1983, Numerical modelling of fluid with simultaneous chemical reaction in hydrothermal systems, *Geol. Soc. Amer. Abstr. with programs*, Vol 15, 627.
- LICHTNER P.C.**, 1987, The quasi-stationary state approximation to coupled mass transport and fluid-rock interaction in a porous medium, *Geochimica and Cosmochimica acta*, Vol 52, 143-165.
- LUMBROSO H.**, 1987, Problèmes résolus d'électrostatiques, troisième Ed., Dunod Université, 286 p..
- MADE B.**, 1995, Modèle géochimique et interactions fluide/solide - Thermodynamique et cinétique chimique - Description du modèle Chimère, ENSPM-CIG, 71 p..
- MANNING**, 1993, Geochemistry of clay-pore fluid interactions, New-York, Chapman & Hall.
- MARSILY de G.**, 1994, Comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport des polluants, ENSPM-CIG, 243 p..
- POMEROL C., RENARD M.**, 1989, Eléments de géologie, Ed N°9, Armand Colin, 616 p..
- POREL G.**, 1988, Transfert de soluté en aquifère crayeux, cause de modifications des resultats de traçages, Thèse de Doctorat, Univ. de Lille, France, p 327.
- QUEYREL J.L., ESPELEDE J.**, 1988, Précis de physique, Thermodynamique, Bréal, Paris, 320 p..
- REMSON, HORNBERGER, MOLZ**, 1971, Numerical methods in subsurface hydrology, 389 p..
- RUCH M.**, 1992, Transfert d'un polluant non réactif en milieu poreux saturé : étude sur modèle physique 3-D et simulations. Thèse de l'Institut de Mécanique des Fluides de Strasbourg.

SIMUNEK J., SUAREZ D.C., 1994, Two-dimensional transport model for variously saturated porous media with major ion chemistry, *Water Resources Research*, Vol 30, N°4, 1115-1133.

TAYLOR, 1957, Relationships between calcium silicates and clay minerals, *Clay Minerals*, N°16, p.98-111

VIEILLARD P., RASSINEUX F., 1992, Thermodynamic and geochemical modelling of alteration of two cement matrices, *Applied geochemistry*, N°1, p.125-136.

WALTER A.L., FRIND E.O., BLOUES D.W., PTACEK C.J., MELSON J.W., 1994, Modelling of multicomponent reactive transport in groundwater, *Water Resources Research*, Vol 30, N°11, 3137-3148.

RESUME

Ce mémoire a pour objectif d'étudier les processus physico-chimiques responsables de la modification des propriétés physiques d'un milieu poreux (tobermorite) soumis à un écoulement.

L'approche expérimentale choisie est l'utilisation d'un modèle physique 3-D de laboratoire. Ce modèle est une cuve en plexiglas ($2 \times 0.6 \times 0.6 \text{ m}^3$) remplie de milieu poreux simulant un aquifère libre. Un système de mesure interne au matériau donne l'évolution de sa résistance électrique au cours du temps. Des piézomètres permettent des prises d'échantillons pour mesurer la conductivité électrique, le pH et la concentration en ions de l'eau ainsi prélevée.

Ces mesures ont montré un pH qui décroît sans cesse depuis le début de l'expérience (pH = 10.5) pour venir s'équilibrer avec le pH de l'eau d'alimentation (pH = 7.8). La conductivité électrique de l'eau dans le système est toujours inférieure à la conductivité de l'eau d'alimentation. Par conséquent, la méthodologie employée ne peut mettre en évidence qu'un phénomène global de précipitation.

Le suivi dans le temps et dans l'espace des modifications du milieu a permis de calculer la vitesse de propagation d'un front de précipitation ($v = 5.10^{-3} \text{ cm/min}$) qui est nettement inférieure à la vitesse moyenne du transfert de l'eau par advection-dispersion ($v = 3 \text{ cm/min}$).

La complexité du système thermodynamique peut être modélisée numériquement en ne se basant que sur les variations de la conductivité électrique et sur le pH.

Mots-clés :

Modèle 3-D / nappe libre / pH-conductivité électrique / dissolution-précipitation.