



HAL
open science

Une promenade entre transport de masse en milieu poreux et analyse de nanoparticules

Pierre-Emmanuel Peyneau

► **To cite this version:**

Pierre-Emmanuel Peyneau. Une promenade entre transport de masse en milieu poreux et analyse de nanoparticules. Sciences de l'environnement. Nantes Université, 2023. tel-04396715

HAL Id: tel-04396715

<https://univ-eiffel.hal.science/tel-04396715v1>

Submitted on 16 Jan 2024

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

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



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

NANTES UNIVERSITÉ

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

EN PHYSIQUE : ENVIRONNEMENT

Présentée par

PIERRE-EMMANUEL PEYNEAU

Laboratoire Eau et Environnement
Département Géotechnique, environnement, risques naturels et
sciences de la terre
Université Gustave Eiffel

UNE PROMENADE ENTRE TRANSPORT DE MASSE EN MILIEU POREUX ET ANALYSE DE NANOPARTICULES

Soutenue le 12/06/2023

Devant le jury composé de :

Tanguy LE BORGNE	Physicien CNAP (Univ Rennes 1)	(Rapporteur)
Laurent OXARANGO	Professeur des universités (Univ Grenoble Alpes)	(Rapporteur)
Bruno TASSIN	Directeur de recherche (ENPC)	(Rapporteur)
Valérie GEERTSEN	Ingénieure CEA (Saclay)	(Examinatrice)
Laurent LASSABATÈRE	Ingénieur divisionnaire des TPE (ENTPE)	(Examinateur)
Thierry LEBEAU	Professeur des universités (Nantes Université)	(Examinateur)

© 2023 Pierre-Emmanuel Peyneau.

Ce document est mis à disposition selon les termes de la licence [Creative Commons](#) “Attribution – Pas d’utilisation commerciale – Partage dans les mêmes conditions 4.0 International”.



Table des matières

Table des matières	i
Prolégomènes	ii
Parcours scientifique	ii
Autres activités exercées	vi
Structuration du document	ix
Curriculum vitæ	x
I <i>Ultra</i> — Au-delà du transport de masse unidimensionnel en milieu poreux homogène	1
I.1 Transport miscible en milieu poreux saturé	3
I.2 Influence de la présence d'un macropore	15
I.3 Influence des conditions d'entrée/sortie	35
I.4 Travaux en cours & perspectives	45
II <i>Supra</i> — À l'échelle de l'ouvrage de gestion alternative des eaux pluviales	48
II.1 Valorisation de données de la littérature	50
II.2 Noues pilotes	53
II.3 Fonctionnement hydraulique des noues pilotes	56
II.4 Performances épuratoires des noues pilotes	59
II.5 Travaux en cours & perspectives	64
III <i>Infra</i> — Aspects fondamentaux de l'analyse de nanoparticules individuelles par spectrométrie de masse	66
III.1 Omniprésence du processus de Poisson	68
III.2 Nombre moyen de pics	72
III.3 Propriétés statistiques des pics individuels	80
III.4 Distribution de taille effective et forme limite	86
III.5 Travaux en cours & perspectives	90
Conclusion	93
Bibliographie	94

Prolégomènes

Parcours scientifique

Après des études scientifiques ayant fait la part belle à la physique et aux mathématiques, disciplines qui ont constitué le socle de ma formation à l'École polytechnique entre 2001 et 2004, et fort d'une première expérience de recherche au sein du Service de Physique Théorique du CEA de Saclay, j'ai demandé à bénéficier d'une formation par la recherche lorsque j'ai intégré le Corps des ponts et chaussées en septembre 2004. J'ai suivi dans le cadre de ce cursus un DEA de physique théorique au cours de l'année universitaire 2004–2005, avant de découvrir pendant un an le monde de l'État et celui de l'entreprise, par le biais de deux stages effectués au Service Grands Travaux de la Direction Départementale de l'Équipement du département de la Moselle, puis au sein de la salle de marché de la succursale luxembourgeoise du groupe bancaire allemand Commerzbank. Ces différentes expériences m'ont conforté dans mon choix initial et c'est en septembre 2006 que j'ai commencé à préparer ma thèse de doctorat au sein du Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil (unité mixte de recherche entre le Laboratoire central des ponts et chaussées, le CNRS et l'École nationale des ponts et chaussées), à Champs-sur-Marne, sous la direction de Jean-Noël Roux. J'ai soutenu cette thèse, intitulée « Étude du comportement et du compactage de pâtes granulaires par simulation numérique discrète », en novembre 2009. Ce travail a porté sur la modélisation et la simulation numérique discrète à deux dimensions du comportement et du compactage de pâtes granulaires non browniennes et non colloïdales constituées de grains élastiques rugueux de forme circulaire, baignant dans un liquide newtonien de très grande viscosité. J'ai en particulier montré que dans la limite où la rugosité des grains est nulle, un tel système se comporte comme un assemblage sec de grains non frottants. L'article [A2] montre qu'un tel assemblage présente un coefficient de frottement effectif non nul à l'échelle macroscopique, du fait des contraintes stériques liées à la présence des grains. En dépit de la non nullité de cet angle de frottement effectif, et en contradiction avec le point de vue simplifié proposé par Osborne Reynolds à la fin du XIX^e siècle, ces assemblages granulaires ne sont pas dilatants. Plusieurs travaux publiés depuis ont montré que différents systèmes réels assimilables au matériau virtuel qui avait été considéré dans cette étude présentent effectivement un angle de frottement effectif en accord avec la valeur déterminée numériquement.

J'ai donné une nouvelle orientation à mes recherches lorsque j'ai rejoint fin 2009 le site nantais du Laboratoire central des ponts et chaussées, au sein de la section Caractérisation et transfert des polluants de la Division Eau et environnement. J'ai en effet été recruté sur la base d'un projet de recherche consacré à la thématique du transport en milieu poreux, axé sur la prise en compte des processus de transport d'eau et de contaminants à petite échelle, afin de modéliser différents processus physico-chimiques à l'œuvre dans les matériaux poreux, comme le sont de nombreux matériaux naturels et du génie civil.

J'ai commencé à mettre en œuvre ce projet en 2010 et à l'enrichir au contact de mes nouveaux collègues et du premier doctorant que j'ai co-encadré à partir d'octobre 2013, Stéphane Batany. Les processus de transport de contaminants en milieu poreux de manière générale, et dans les sols en particulier, sont multiples et dépendent de

la nature des espèces chimiques transportées et de la matrice solide. Il s'agit d'un domaine de recherche à la fois ancien et toujours très actif, et donc extrêmement riche et foisonnant. De nombreuses expériences consacrées au transport de contaminants au sein de ces systèmes portent sur l'étude et la compréhension de l'évolution temporelle de la concentration en contaminant en sortie de système (« courbe de percée »). Une courbe de percée est néanmoins une observable très globale et il n'est pas rare que plusieurs modèles effectifs (compte tenu de la variété des processus de transport pouvant jouer un rôle dans ces systèmes, la plupart des modèles utilisés dans ce domaine sont en effet de cette nature), reposant sur des hypothèses différentes, soient en mesure de reproduire un même résultat expérimental. Une telle situation n'est satisfaisante ni du point de vue scientifique, ni du point de vue opérationnel, puisque le potentiel prédictif d'un modèle dans une configuration sensiblement différente de celle testée peut s'en trouver remis en question. Je me suis intéressé à des systèmes modèles présentant un intérêt du point de vue de la physique des sols, allant *au-delà* du paradigme d'un empilement homogène de billes de verre, tout en restant suffisamment simples pour que leur comportement puisse être modélisé de façon détaillée. La démarche que j'ai poursuivie a reposé sur l'utilisation et la simulation numérique de modèles à base physique permettant d'évaluer de façon contrôlée et vérifiable expérimentalement l'importance de tel ou tel processus de transport. J'ai également collaboré avec des expérimentateurs pour ouvrir la « boîte noire » que constituent ces systèmes, afin d'obtenir des données complémentaires des courbes de percée (comme par exemple l'évolution temporelle du champ de concentration en contaminant au sein du système lui-même), pour les confronter à des résultats issus de simulations numériques. Dans [A9], nous avons en particulier mis en évidence que pour une hétérogénéité macroporale, la valeur du coefficient de diffusion moléculaire affecte fortement l'allure des courbes de percée lorsque le temps de résidence moyen du soluté dans la colonne est suffisamment long. Ce travail met en évidence la phénoménologie riche de la forme des courbes de percée mesurables en sortie de colonne hétérogène, en l'occurrence un milieu poreux homogène entourant un macropore, et l'inadéquation des modèles de transport macroscopiques existants, qui ne parviennent pas à reproduire certaines caractéristiques des courbes de percée mesurées. Cette observation est liée au rôle majeur joué par la diffusion moléculaire, processus dont le rôle est généralement négligé en physique des sols au profit de la seule dispersion.

Je me suis par la suite appuyé sur mes connaissances relatives au transport en milieu poreux à différentes échelles (pore, colonne, sol), pour élargir mon champ de recherche à l'étude du fonctionnement et des performances hydrauliques et épuratoires d'ouvrages alternatifs de gestion des eaux pluviales, domaine qui constitue l'un des champs d'investigation historiques du laboratoire auquel j'appartiens ; le fonctionnement de nombreux ouvrages de ce type, comme les noues par exemple, repose en effet partiellement sur l'infiltration d'eaux pluviales potentiellement contaminées dans un sol. Le défrichage de ce champ d'investigation a débouché sur la thèse d'Alexandre Fardel, qui a démarré en octobre 2016. L'aménagement d'ouvrages alternatifs (vis-à-vis d'une solution « tout-tuyau ») de gestion des eaux pluviales connaît un succès croissant depuis une trentaine d'années. Les noues, fossés larges et peu profonds, font partie des techniques alternatives les plus fréquemment mises en œuvre. Utilisées à l'origine à des fins de régulation hydraulique, les noues sont également capables d'épurer les eaux de ruissellement lors de leur transfert à la surface de l'ouvrage ou lorsqu'elles s'infiltrent dans le sol. Les performances épuratoires d'une noue sont étroitement liées à leur fonctionnement hydraulique ainsi qu'à la contamination des eaux alimentant l'ouvrage. La grande majorité des noues ayant fait l'objet d'études sont des ouvrages

déjà en service, soumis à la pluie naturelle. Cela ne va pas sans poser un certain nombre de problèmes méthodologiques car chaque événement pluvieux est unique et contient une charge polluante qui n'est pas contrôlable. C'est la raison pour laquelle, en collaboration avec le CSTB de Nantes, nous avons construit un dispositif pilote constitué de deux noues instrumentées et d'un système permettant de les alimenter de manière contrôlée et d'étudier en détail les fonctionnements hydraulique et épuratoire de ces ouvrages. Ce dispositif novateur s'est avéré bien adapté pour mesurer de façon fiable et reproductible la totalité de la réponse hydraulique des deux noues et pour étudier les flux de polluants en entrée et en sortie des ouvrages. Il a notamment permis de mettre en évidence les grandes disparités de performances épuratoires entre les deux noues [A13]. Grâce à ce dispositif pilote pouvant – fait assez rare pour mériter d'être souligné – être alimenté en tête ou latéralement pour étudier la qualité des eaux infiltrées, nous avons en effet pu quantifier l'efficacité de traitement de ces deux ouvrages en termes d'abattelements en concentration et en masse vis-à-vis d'un contaminant métallique, le zinc, de deux hydrocarbures aromatiques polycycliques, le pyrène et le phénanthrène, et d'un pesticide, le glyphosate.

J'ai ensuite encadré à partir d'août 2017 la thèse de Jérôme Raimbault, qui portait sur le transport de nanoparticules en milieu poreux hétérogène. À l'aide d'une combinaison entre mesures de courbes de percée, imagerie par résonance magnétique et simulations numériques de transport aux éléments finis, nous avons notamment pu mettre en évidence dans la référence [A14] le fait que le transport dans une colonne poreuse contenant un macropore est bien entendu affecté par le macropore lui-même, mais peut également l'être par un effet de taille finie lié aux extrémités de la colonne. Cet effet est dû au fait que l'écoulement stationnaire au sein de la colonne n'est pas purement unidirectionnel, comme le montrent clairement les expériences IRM et les simulations numériques d'écoulement. Ce travail témoigne de la complexité de l'écoulement en milieu poreux hétérogène lorsque certains dispositifs annexes classiquement employés (filtres en entrée et en sortie de colonne) pour mesurer des courbes de percée sont utilisés. L'effet de ces dispositifs sur l'hydrodynamique doit être pris en compte lorsqu'on étudie le transport en milieu hétérogène, sous peine de conduire à des déductions inexactes.

Chemin faisant, nous avons également cherché dans le cadre de cette thèse à développer au sein du laboratoire une méthode récente de caractérisation des nanoparticules présentes en solution aqueuse (comme par exemple dans un échantillon d'eau pluviale), l'analyse de nanoparticules individuelles en solution par spectrométrie de masse (connue en anglais sous l'acronyme sp-ICP-MS, pour *single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry*). Cette méthode permet de mesurer la concentration en nombre et, sous certaines hypothèses, la taille et la composition chimique de nanoparticules. Elle connaît un grand essor depuis quelques années. La sp-ICP-MS repose sur l'analyse du signal temporel mesuré : en effet, lorsque le nombre de nanoparticules par unité de volume présent dans l'échantillon n'est pas trop important, le signal est constitué d'une succession aléatoire de pics transitoires correspondant chacun à une nanoparticule. Le nombre de ces pics et leur intensité permettent de remonter à la concentration en nombre des nanoparticules et à leur distribution en taille. Ces dernières années, j'ai activement développé la théorie afférente à cette technique de chimie analytique afin de cerner son plein potentiel et ses limites intrinsèques, pour préparer le terrain au développement de ses possibilités applicatives dans des matrices environnementales possiblement complexes. J'ai notamment montré qu'il existe une correspondance univoque entre les temps auxquels les pics apparaissent dans un signal temporel sp-ICP-MS mesuré expérimentalement et les points de discontinuité d'une

réalisation d'un processus de Poisson unidimensionnel et homogène, confirmant ainsi une intuition formulée çà et là dans la littérature spécialisée ces douze dernières années [A15]. Ces fondements théoriques m'ont ensuite notamment permis de calculer analytiquement le biais de comptage qui affecte les mesures sp-ICP-MS [A16] et de caractériser certaines des propriétés statistiques (nombre moyen de nanoparticules associées, durée moyenne) des pics individuels détectables dans un signal sp-ICP-MS résolu en temps [A19]. Toutes ces prédictions ont été confrontées avec succès à des résultats expérimentaux obtenus à partir de dispersions de nanoparticules d'or de synthèse et à des simulations Monte-Carlo.

Précisons enfin que j'ai volontairement choisi de ne pas aborder des travaux connexes, relatifs au transport de l'eau dans les sols, auxquels j'ai contribué ces dernières années sous l'impulsion de Laurent Lassabatère. Ces travaux ont conduit à plusieurs publications, dont les plus emblématiques sont sans doute les références [A5] et [A7], et ont été bien reçus par la communauté des physiciens des sols, mais n'étant pas à l'origine des questionnements et des problématiques qui y sont traités, et n'envisageant pas d'encadrer à l'avenir des étudiants sur cette thématique, j'ai pris le parti de ne pas les détailler dans ce mémoire.

Le parcours scientifique que j'ai emprunté depuis ma thèse, que je viens de retracer brièvement en soulignant les éléments les plus saillants, m'a conduit à structurer la synthèse de mes travaux en trois chapitres que j'ai baptisés des adjectifs latins *ultra*, *supra* et *infra*. *Ultra* porte sur mes travaux relatifs à l'étude du transport en milieu poreux à l'échelle de la colonne de laboratoire, auxquels j'ai commencé à travailler dès mon recrutement. Je me suis par la suite intéressé au transport d'eau et de contaminants, vu d'*au-dessus*, c'est-à-dire à une échelle spatiale plus grande, en l'occurrence celle de noues de taille métrique : il s'agit de la partie *supra* des travaux dont je fais état dans ce mémoire (en outre, les processus seront vus de beaucoup « plus haut », et pour tout dire pas véritablement abordés). Enfin, les recherches que j'ai menées sur l'analyse des nanoparticules (*en dessous* ou *en bas* du point de vue de l'échelle spatiale pourrait-t-on dire, ou encore « at the bottom » pour reprendre une formulation due à Richard Feynman) sont regroupées dans la partie intitulée *infra*.

Cette entrée en matière aura sans doute d'ores et déjà convaincu le lecteur de la non-linéarité de mon parcours et de la diversité de mes centres d'intérêt. Une consultation plus approfondie de la liste de mes publications et de la synthèse de mes travaux achèvera certainement de le convaincre. J'aimerais néanmoins insister sur la cohérence propre de mon cheminement scientifique : chacun des trois sujets évoqués dans ce mémoire est le fruit de mes goûts, de mes compétences, de rencontres, d'opportunités et de l'environnement dans lequel j'évolue depuis treize ans. Après tout, la science n'est-elle pas, contrairement à ce que croient souvent ceux qui ne la pratiquent pas, une activité profondément humaine, fille de la curiosité, du hasard et parfois de la nécessité ? J'ai la faiblesse de penser que mon propre parcours illustre ces différentes facettes de l'activité scientifique.

Autres activités exercées

Responsabilités administratives

Je fais partie depuis 2013 du Laboratoire Eau et Environnement (LEE), qui est un des laboratoires constituant le département Géotechnique, environnement, risques naturels et sciences de la Terre (GERS) de l’Ifsttar, et dorénavant de l’université Gustave Eiffel depuis sa création le 1^{er} janvier 2020. Au sein de l’Ifsttar – et c’est toujours assez largement le cas aujourd’hui encore – les départements ont été conçus comme des structures de coordination de la recherche, regroupant de nombreuses thématiques. Bien que les départements soient des structures assez légères du point de vue de la définition des orientations scientifiques, ce sont les entités qui sont évaluées par le HCÉRES. Les départements peuvent donc être assimilés à des unités de recherche (fréquemment propres pour des raisons historiques) et les laboratoires qui les composent (comme par exemple le LEE) à des équipes de recherche, jouissant néanmoins d’une autonomie thématique probablement supérieure à la moyenne des équipes appartenant à des unités de recherche.

J’ai commencé à assumer mes premières responsabilités administratives en 2014, en tant que correspondant Europe et international du département GERS, qui était à l’époque l’un des cinq départements de l’Ifsttar. Mon rôle consistait à servir de courroie de transmission entre la Direction des Affaires Européennes et Internationales (DAEI) de l’Ifsttar et le département GERS. J’étais notamment chargé de collecter certaines informations pour le compte de la DAEI au sein du département, de diffuser les informations pertinentes émanant de la DAEI auprès des agents du département et d’identifier des appels à projets européens potentiellement intéressants pour les chercheurs de GERS.

Je suis également devenu en 2017 l’animateur de l’axe thématique « Évaluation environnementale des sols et matériaux recyclés » au sein du LEE, et à ce titre également membre de l’équipe du direction du laboratoire. J’ai ainsi contribué à la préparation des demandes budgétaires du laboratoire, à la rédaction des rapports d’activité, à la préparation de l’évaluation HCÉRES du département en 2019 et à la diffusion de l’information sur les projets en cours et à venir auprès de l’équipe technique du LEE.

Ces deux fonctions ont pris fin en 2021 lorsque je suis devenu directeur du LEE. J’assume en effet la direction de mon laboratoire depuis le 1^{er} janvier 2021. Le LEE compte actuellement treize cadres de recherche, neuf techniciens, une assistante et quinze personnels contractuels (doctorants, post-doctorants, chargés de projet). Hors masse salariale, le budget de fonctionnement annuel du laboratoire provient pour l’essentiel de contrats de recherche gérés administrativement par l’Université Gustave Eiffel, ainsi que de crédits gérés par le CNRS et l’Université de Nantes, via le rattachement du LEE à deux structures fédératives qui modèlent fortement son activité, l’IRSTV (Institut de Recherche en Sciences et Techniques de la Ville, qui est une fédération de recherche CNRS) et l’Observatoire des Sciences de l’Univers Nantes Atlantique (Observatoire des Sciences de l’Univers, qui dépend de l’Institut National des Sciences de l’Univers du CNRS). Le LEE bénéficie également depuis plusieurs années d’un volume substantiel d’investissements scientifiques par le biais de deux projets Contrat de Plan État-Région successifs (S2EPdL, porté par Fabrice Rodriguez et UbatLab, porté par Béatrice Béchet) et d’un projet régional Connect Talent (Plasti-nium, porté par Johnny Gasperi).

En tant que directeur de laboratoire, avec l’appui d’Olivier Payraastre, directeur adjoint du LEE, je contribue à l’élaboration et au pilotage de la stratégie scientifique

du LEE, à la diffusion des résultats obtenus, je veille à la bonne organisation du laboratoire, je fais passer les entretiens annuels d'évaluation, je formule un avis sur les recrutements, les promotions, les évaluations, j'entretiens le dialogue avec les partenaires du laboratoire, je participe à l'animation du campus nantais de l'Université Gustave Eiffel, je contribue à la représentation institutionnelle locale de l'université, j'accompagne la mise en œuvre des contrats de recherche et je participe à l'élaboration des budgets prévisionnels, à la gestion des crédits et au suivi de l'exécution des contrats. Je siège également au comité directeur local du campus nantais et au Collège de la recherche de l'université. Cette fonction mobilise de l'ordre de 50 % de mon temps de travail depuis septembre 2020.

Enseignement

J'ai été chargé de travaux dirigés de physique statistique en première année du cycle ingénieur de l'École nationale des ponts et chaussées pendant trois ans, entre 2007 et 2009. Ce cours abordait la description statistique des systèmes isolés, les systèmes en équilibre thermique avec un thermostat, le lien entre les descriptions statistique et thermodynamique des états de la matière, la thermodynamique du rayonnement électromagnétique, les statistiques quantiques, les transitions de phase, la stabilité des états de la matière, les phénomènes de transport et les phénomènes superficiels.

J'ai également enseigné à l'École centrale de Nantes la physique des écoulements dans les sols, d'abord dans le cadre du M2 « Sciences et techniques des environnements urbains » entre 2010 et 2018 (9 heures/an), puis dans celui du M1 « Urban environment » entre 2018 et 2021 (18 heures/an). Les sujets abordés étaient les suivants : notions de base concernant les sols, écoulements en milieu poreux saturé, écoulements en milieu poreux variablement saturé et transport non réactif de solutés en milieu poreux.

Enfin, j'enseigne depuis 2010 les mathématiques aux étudiants en deuxième année de l'École nationale supérieure d'architecture de Nantes qui suivent le double cursus architecte–ingénieur (45 heures/an). Je donne les cours magistraux et j'assure également les travaux dirigés. Les notions abordées dans ce cours sont les intégrales généralisées, les séries numériques, la réduction des endomorphismes et des matrices carrées, les systèmes différentiels linéaires et les probabilités discrètes.

Animation de la recherche

J'ai co-organisé entre 2010 et 2013 avec Céline Bourdeau-Lombardi le séminaire du département GER (ancêtre du département GERS), sur un rythme bimestriel. J'ai également organisé le séminaire du LEE entre 2017 et 2020, sur un rythme bimestriel.

J'ai également été co-conveneur de la session « Preferential flow and mass transfers in vadose zone » de la conférence annuelle de la *European Geosciences Union* de 2017 à 2019.

Enfin, je participe de façon soutenue depuis début 2021 à la vie de l'Observatoire des Sciences de l'Univers Nantes Atlantique, en tant que co-représentant du département GERS au sein de cette structure fédérative, membre du comité directeur et invité à ce titre à participer aux séances du conseil scientifique et du conseil de l'observatoire.

Expertise

J'ai rédigé ces dernières années des reviews pour différents journaux (*Journal of Hydrology and Hydromechanics*, *Science Advances*, *Spectrochimica Acta Part B* :

Atomic Spectroscopy, Science of the Total Environment).

J'ai fait partie des relecteurs des chapitres 4 (*Water*) et 13 (*Europe*) du Volume 2 : Impacts, adaptation et vulnérabilité (AR6-WG2) du dernier rapport du GIEC ¹.

Enfin, j'ai récemment expertisé un projet de recherche ANR, dans le cadre de l'appel à projet générique 2022 (instrument PRCE).

Transfert

Même si les recherches que je détaille dans ce manuscrit sont de nature plutôt fondamentale, j'ai également travaillé sur des sujets plus appliqués, en lien avec la physique des sols. Ces travaux ont donné lieu à la rédaction de rapports de recherche et d'articles dans des revues à comité de lecture, mais également à la rédaction d'un ouvrage publié aux éditions Le Moniteur afin de toucher un large public d'acteurs opérationnels (professionnels des travaux publics, urbanistes, collectivités locales) et à l'organisation d'un séminaire (séminaire de clôture du projet SITERRE) ouvert aux professionnels.

D'autre part, l'établissement auquel j'appartiens est historiquement lié à ce qui s'est longtemps appelé le réseau scientifique et technique de l'Équipement, chapeauté par le ministère éponyme, devenu aujourd'hui le Ministère de la Transition écologique. Les questions relatives à l'appui aux politiques publiques sont donc importantes pour mon laboratoire. J'y contribue à mon niveau, à travers la participation à différentes démarches initiées par ou co-construites avec le ministère ou les établissements publics dont il est tutelle, en particulier l'Office français de la biodiversité (groupe de liaison inter-projets MATRIOCHKAS / ROULÉPUR / MICROMÉGAS, démarche BRIEau). J'ai également participé entre 2017 et 2019 à un projet européen, PROPER, financé par la Conférence européenne des directeurs des routes.

1. <https://www.ipcc.ch/report/sixth-assessment-report-working-group-ii/>

Structuration du document

Compte tenu de la diversité des sujets abordés dans ce mémoire, j'ai choisi de commencer chacune des trois parties constituant la synthèse de mes travaux par une présentation générale plus ou moins succincte de la thématique abordée. Pour chacune des trois thématiques, je précise la nature de ma contribution propre, je situe le contexte dans lequel ces travaux ont été conduits (encadrements de doctorants, projets de recherche, collaborations) et je présente de façon relativement détaillée certains résultats obtenus. Les travaux en cours et les perspectives afférentes à chacun des trois volets de mon travail, qui sont relativement indépendantes les unes des autres, sont regroupés à la fin de chaque chapitre.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale présentant la manière dont j'envisage de poursuivre mes travaux sur ces trois thématiques et la nécessaire articulation entre mon activité de chercheur et les tâches d'intérêt collectif qui m'incombent.

Signalons enfin que les références bibliographiques égrenées dans ce manuscrit ne prétendent pas à l'exhaustivité ; elles permettront néanmoins au lecteur désireux d'en savoir plus de commencer à satisfaire sa curiosité.

Curriculum vitæ

Pierre-Emmanuel Peyneau

Né le 19 août 1981 à Paris

Nationalité française

Ingénieur des ponts, des eaux et des forêts (IPEF)

Adresse postale :	téléphone : +33 2 40 84 57 36
Université Gustave Eiffel	courriel : pierre-emmanuel.peyneau@univ-eiffel.fr
Campus de Nantes	ORCID : 0000-0003-2727-9892
Allée des Ponts et Chaussées	GitHub : @peyneau
Route de Bouaye CS 5004	
F-44344 Bouguenais Cedex	

Parcours professionnel et formation

Jan. 2021 – ...	Nomination en tant que directeur du Laboratoire Eau et Environnement, Université Gustave Eiffel
Jan. 2013 – ...	Affectation au Laboratoire Eau et Environnement, Institut français des sciences et technologies des transports, de l'aménagement et des réseaux, devenu Université Gustave Eiffel au 1 ^{er} janvier 2020
Sep. 2009 – Déc. 2012	Affectation au sein de la section Caractérisation et transfert des polluants, Laboratoire central des ponts et chaussées
Septembre 2009	Ingénieur des ponts, des eaux et des forêts suite à la fusion des corps des ingénieurs des ponts et chaussées et des ingénieurs du génie rural, des eaux et des forêts
2006–2009	Thèse de doctorat en sciences des matériaux « Étude du comportement et du compactage de pâtes granulaires par simulation numérique discrète », préparée sous la direction de Jean-Noël Roux au sein du Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil (UMR 113)
Septembre 2006	Ingénieur des ponts et chaussées
2004–2005	Diplôme d'études approfondies de physique théorique, École normale supérieure
Septembre 2004	Ingénieur-élève des ponts et chaussées
2001–2004	École polytechnique

Activités de recherche

Mes travaux de recherche font appel pour l'essentiel à la modélisation, à la simulation numérique et à des collaborations avec des expérimentateurs. Je m'intéresse

au transport d'eau et de contaminants en milieu poreux modèle et dans les sols, au fonctionnement hydraulique et épuratoire d'ouvrages décentralisés de gestion des eaux pluviales et à l'analyse de nanoparticules individuelles par spectrométrie de masse.

Encadrement de post-doctorants

- Deniz Yilmaz (septembre 2013 – août 2014) :
 - Sujet : Caractérisation hydrodynamique des sols construits
 - Rôle : co-encadrant
 - Financement : projet SITERRE
 - Poste actuel : maître de conférences à l'Université de Munzur (Turquie)
 - Publications associées : [A7] et [A12]

Encadrement de doctorants

En tant qu'encadrant officiel :

- Malak Dia (novembre 2021 – ...) :
 - Sujet : Nanoparticules et matières organiques des sols en gestion des eaux pluviales urbaines
 - Directrice de thèse : Béatrice Béchet
 - École doctorale : EGAAL
 - Rôle : encadrant (30 %)
 - Financement : CNRS (CNRS--University of Toronto Joint Call for PhD Mobility Funding Programme)
- Alexandre Fardel (octobre 2015 – juillet 2019) :
 - Sujet : Fonctionnement hydraulique et performances épuratoires de techniques alternatives de gestion des eaux pluviales – cas des noues
 - Directeur de thèse : Fabrice Rodriguez
 - École doctorale : SPI
 - Rôle : encadrant (30 %)
 - Financement : projet MATRIOCHKAS
 - Poste actuel : ingénieur évaluation au CSTB
 - Publications associées : [A10], [A11] et [A13]
- Stéphane Batany (octobre 2013 – novembre 2016) :
 - Sujet : Influence d'un macropore sur l'écoulement et le transport de solutés en milieu poreux : expérimentations sur sols modèles macroporés et simulations numériques
 - Directeur de thèse : Patrick Dangla
 - École doctorale : SIE (Université Paris-Est)
 - Rôle : encadrant (75 %)
 - Financement : Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux
 - Poste actuel : Développeur informatique chez Klee Group
 - Publications associées : [A6] et [A9]

En tant qu'encadrant officieux : au titre de mes compétences relatives au transport en milieu poreux, j'ai également co-encadré deux thèses (une soutenue et

une en cours), sans reconnaissance officielle de ce statut de la part de l'école doctorale d'inscription (EGAAL) pour des raisons administratives² :

- Elisabeth Fries (janvier 2021 – ...) :
 - Sujet : Devenir des composés perfluorés dans les sols : expériences de transport, imagerie par résonance magnétique et simulations numériques
 - Directrice de thèse : Béatrice Béchet
 - École doctorale : EGAAL
 - Financement : Université Gustave Eiffel
- Jérôme Raimbault (août 2017 – juillet 2021) :
 - Sujet : Polluants émergents et infiltration des eaux urbaines : processus de transfert de nanoparticules en milieu poreux hétérogène
 - Directeurs de thèse : Laurent Lassabatère et Béatrice Béchet
 - École doctorale : EGAAL
 - Financement : Ministère de la Transition écologique
 - Poste actuel : adjoint au chef de l'unité Prévention des risques à la Direction Départementale des Territoires du Maine-et-Loire
 - Publication associée : [A14]
 - Membre invité du jury de thèse

En tant que membre du comité de suivi individuel :

- Alizée Lehoux (thèse soutenue le 21 novembre 2016) :
 - Sujet : Imagerie par résonance magnétique du transport et de la rétention des colloïdes dans les sols
 - Directeur de thèse : Philippe Coussot
 - École doctorale : SIE (Université Paris-Est)

Participation à des jurys de thèse extérieurs

- Tala Kanso (thèse soutenue le 18 mai 2021) :
 - Sujet : Mesure et modélisation du bilan hydrologique de dispositifs rustiques de gestion à la source des eaux de ruissellement de chaussées
 - Directeurs de thèse : Marie-Christine Gromaire et Ghassan Chebbo
 - Établissements de délivrance : Université Paris-Est et Université libanaise
 - Rôle : examinateur

Encadrement d'étudiants de niveau master

- Sarah Tabaja (mai à septembre 2022) :
 - Sujet : Modélisation du potentiel de transfert des polluants hydrophiles dans les ouvrages d'infiltration du ruissellement urbain
 - Formation d'origine : Master 2 en hydrosociétés, Université libanaise
- Morgan Hames (mars à août 2020) :
 - Sujet : Étude du transport de nanoparticules d'argent en milieu poreux
 - Formation d'origine : Master 1 de chimie, parcours Analyse, Molécules, Matériaux, Médicaments, Université de Nantes
- Thomas Bigot (avril à septembre 2019) :

2. En vertu de l'article 4.4 du règlement intérieur de cette école doctorale, un doctorant inscrit à EGAAL ne peut en effet pas être encadré officiellement par plus de trois personnes. Or, nous étions à chaque fois quatre chercheurs impliqués dans l'encadrement de ces deux thèses.

- Sujet : Étude par simulation numérique de l'influence de la présence d'un tube poreux sur le transport de masse en milieu poreux saturé
- Formation d'origine : Master 2 Calcul Scientifique et Modélisation, Université de Rennes 1
- Jérôme Raimbault (avril à juin 2017) :
 - Sujet : Mesure de coefficients de diffusion de traceurs de l'eau par la méthode de Taylor–Aris
 - Formation d'origine : troisième année à l'École Nationale des Travaux Publics de l'État
- Zineb Bousseadra (mars à septembre 2016) :
 - Sujet : Conception de revêtements de surface adaptés à l'évaporation de l'eau pour rafraîchir des espaces urbains : vers des matériaux cimentaires à même de rendre des services microclimatiques ?
 - Formation d'origine : Master 2 STEU, École centrale de Nantes
- Hajar Taleb (stage long en 2015–2016) :
 - Sujet : Élaboration d'une méthodologie pour la conception de modèles hydro-géologiques des centrales nucléaires de production électrique
 - Formation d'origine : École nationale des ponts et chaussées (cycle ingénieur)
- Samira Sumaila (mars à août 2012) :
 - Sujet : Simulation numérique de la recharge d'un aquifère souterrain à travers un sol de grande profondeur
 - Formation d'origine : Master 2 STEU, École centrale de Nantes
- Cécile Garcia (apprentissage en 2010–2011) :
 - Sujet : Dimensionnement d'un banc expérimental pour l'étude de l'impact environnemental d'ouvrages d'infiltration d'eaux pluviales urbaines
 - Formation d'origine : École d'ingénieurs du Centre d'Études Supérieures Industrielles (voie apprentissage)

Implication dans des projets

- LIANEC (2023) :
 - Intitulé : Laser Induced Analysis of Nano Environmental Colloids
 - Financier : Observatoire des Sciences de l'Univers Nantes Atlantique
 - Rôle : participant
 - Budget : 8 k€
 - Partenaire : Subatech (Anne Piscitelli, Gilles Montavon)
- IPANEMA (2022–2024) :
 - Intitulé : Impact des PFAS : devenir et écotoxicologie des mélanges
 - Financier : Ademe
 - Rôle : participant
 - Budget : 200 k€ – part Univ Eiffel : 31 k€
 - Partenaires : Inrae (Éric Michel, Pierre Benoît, Céline Pelosi, Yvan Capowiez, Laure Mamy), VALGO (Laurent Thannberger, Hugo Carronnier), CASC4DE (Marc-André Delsuc), Université de Bordeaux (Pierre Labadie, Hélène Budzinski)
- SITERRE II (2022–2026) :
 - Intitulé : Vers une filière éco-efficiente de valorisation de déchets et sous-produits industriels ou urbains pour développer des sols fertiles
 - Financier : Ademe
 - Rôle : responsable scientifique pour l'Université Gustave Eiffel

- Partenaires : Plante & Cité (Robin Dagois), BRGM (Samuel Coussy, Philippe Bataillard), L'Institut Agro (Laure Vidal-Beaudet), Union Nationale des Entreprises du Paysage (Anthony Guitton, Jean-Philippe Theilhol), Université de Lorraine (Geoffroy Séré, Christophe Schwartz)
- Budget : 254 k€ – part Univ Eiffel : 56 k€
- INFILTRON (2018–2022) :
 - Intitulé : Évaluation des fonctions infiltration et filtration des sols urbains dans un contexte de gestion des eaux pluviales
 - Financier : ANR
 - Rôle : responsable scientifique pour l'Ifsttar et co-responsable de la tâche Propriétés de transfert des nano-traceurs
 - Budget : 625 k€ – part Ifsttar : 113 k€
 - Partenaires : ENTPE (Laurent Lassabatère, Rafael Angulo-Jaramillo), INSA Lyon (Gislain Lipeme-Kouyi), Université Claude Bernard – Lyon 1 (Veronica Rodriguez-Nava, Benoît Cournoyer, Matteo Martini), Nano-H (Cédric Louis)
 - Publications associées : [A14], [A15], [A16], [A17], [A18], [A19], [R4]
- PROPER (2017–2019) :
 - Intitulé : Road runoff pollution management and mitigation of environmental risks
 - Financier : Conférence européenne des directeurs des routes
 - Rôle : coordinateur pour l'Ifsttar
 - Budget : 496 k€ – part Ifsttar : 32,5 k€
 - Partenaires : Aalborg University (Jes Vollertsen), Middlesex University (Lian Lundy, Mike Revitt), Laboratório Nacional de Engenharia Civil (Ana Barbosa, Teresa Leitão, João Fernandes), Netherlands Organization for Applied Scientific Research (Rianne Dröge), University of Ljubljana (Mihael Brencic), CDV Transport Research Center (Roman Licbinsky)
- MATRIOCHKAS (2014–2018) :
 - Intitulé : Rétention des micropolluants dans les eaux pluviales dans des ouvrages de gestion à la source – Évaluation des performances de techniques alternatives et application à différentes missions d'une collectivité locale
 - Financeurs : Office national de l'eau et des milieux aquatiques et Agence de l'eau Loire-Bretagne
 - Rôle : responsable de la tâche Étude sur pilote d'ouvrage de stockage/infiltration/filtration
 - Budget : 503 k€ – part Ifsttar : 345 k€
 - Partenaires : CSTB (Abdelkader Lakel, Thomas Le Floch), Nantes Métropole
 - Publications associées : [A10], [A11], [A13], [R1], [R2], [R3]
- SITERRE (2010–2014) :
 - Intitulé : Procédé de construction de sols à partir de matériaux innovants en substitution à la terre végétale et aux granulats de carrière
 - Financier : Ademe
 - Rôle : coordinateur Ifsttar au cours de la dernière année du projet
 - Budget : 1322 k€ – part LCPC : 148 k€
 - Partenaires : Plante & Cité (Olivier Damas), BRGM (Philippe Bataillard, Samuel Coussy), Université de Lorraine (Christophe Schwartz, Geoffroy Séré), ACTeon, Luc Durand TP, Valterra Dépollution Réhabilitation, RITMO Agroenvironnement
 - Publications associées : [A7], [A12], [O1], [O2]

Enseignement

- Depuis 2010 : mathématiques, L2 double cursus architecte-ingénieur, École nationale supérieure d'architecture de Nantes (45 heures/an)
- 2017–2021 : partie « Transfers in soils » du module « Hydrology and transfers in soils », M1 Urban Environment, École centrale de Nantes (18 heures/an)
- 2010–2017 : partie « Transferts dans les sols » du module « Hydrologie et transferts dans les sols », M2 STEU, École centrale de Nantes (9 heures/an)
- 2007–2009 : travaux dirigés de physique statistique, École nationale des ponts et chaussées

Responsabilités et animation de la recherche

Responsabilités administratives. Directeur du LEE (23 permanents, 15 non permanents), membre du Codir de l'OSUNA, membre du Codir local du campus nantais et membre du Collège de la recherche de l'Université Gustave Eiffel depuis janvier 2021, responsable de l'axe sols-matériaux du LEE et membre de l'équipe de direction entre 2017 et 2021, correspondant Europe & international du département GERS entre 2014 et 2021.

Animation de la recherche. Organisation du séminaire du département GER en 2010–2013, membre de l'axe « Sols urbains » de l'IRSTV depuis 2010, organisation du séminaire du LEE en 2017–2020, co-chair d'une session EGU en 2017–2019, membre du conseil scientifique et du conseil de l'OSUNA depuis 2021.

Liste de publications

Thèse de doctorat

[T] **Pierre-Emmanuel Peyneau.** Étude du comportement et du compactage de pâtes granulaires par simulation numérique discrète. Thèse de doctorat de l'École nationale des ponts et chaussées, préparée sous la direction de Jean-Noël Roux, soutenue le 2 novembre 2009.

Articles dans des revues à comité de lecture

[A19] **Peyneau, P.-E.** (2022). Statistical properties of spikes in single-particle ICP-MS time scans. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 37(12), 2683-2690. <https://doi.org/10.1039/D2JA00312K>.

Single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry (sp-ICP-MS) is based on the detection of spikes in a time-resolved signal. Close to zero for very dilute dispersions, the probability for a given spike to be generated by strictly more than one nanoparticle increases with the flux rate of particles entering the plasma. This work is devoted to the statistical properties of individual spikes. In particular, the average number of nanoparticles giving rise to a single spike is calculated, a very good approximation of the probability mass function ruling the number of nanoparticles in individual spikes is derived and a tight upper bound for the average duration of spikes is obtained. The confrontation of these

theoretical predictions with Monte Carlo simulations and experimental data obtained with gold nanoparticle dispersions is very satisfactory. A few possible applications of these findings are also discussed, regarding data processing and the determination of the average size of nanoparticles, whatever the particle number concentration of the dispersion is.

Évoqué dans le chapitre III.

- [A18] Lassabatère, L., **Peyneau, P.-E.**, Yilmaz, D., Pollacco, J., Fernández-Gálvez, J., Latorre, B., ... Angulo-Jaramillo, R. (2021). Mixed formulation for an easy and robust numerical computation of sorptivity. *Hydrology and Earth System Sciences Discussions*, 27(4), 895-915. <https://doi.org/10.5194/hess-27-895-2023>.

Sorptivity is one of the most important parameters for the quantification of water infiltration into soils. Parlange (1975) proposed a specific formulation to derive sorptivity as a function of the soil water retention and hydraulic conductivity functions, as well as initial and final soil water contents. However, this formulation requires the integration of a function involving the hydraulic diffusivity, which may be undefined or present numerical difficulties that cause numerical misestimations. In this study, we propose a mixed formulation that scales sorptivity and splits the integrals into two parts : the first term involves the scaled degree of saturation while the second involves the scaled water pressure head. The new mixed formulation is shown to be robust and well-suited to any type of hydraulic functions – even with infinite hydraulic diffusivity or positive air-entry water pressure heads – and any boundary condition, including infinite initial water pressure head, $h \rightarrow -\infty$.

- [A17] Lassabatère, L., **Peyneau, P.-E.**, Yilmaz, D., Pollacco, J., Fernández-Gálvez, J., Latorre, B., ... Angulo-Jaramillo, R. (2021). A scaling procedure for straightforward computation of sorptivity. *Hydrology and Earth System Sciences*, 25(9), 5083-5104. <https://doi.org/10.5194/hess-25-5083-2021>.

Sorptivity is a parameter of primary importance in the study of unsaturated flow in soils. This hydraulic parameter is required to model water infiltration into vertical soil profiles. Sorptivity can be directly estimated from the soil hydraulic functions (water retention and hydraulic conductivity curves), using the integral formulation of Parlange (1975). However, calculating sorptivity in this manner requires the prior determination of the soil hydraulic diffusivity and its numerical integration between initial and final saturation degrees, which may be difficult in some situations (e.g., coarse soil with diffusivity functions that are quasi-infinite close to saturation). In this paper, we present a procedure to compute sorptivity using a scaling parameter, c_p , that corresponds to the sorptivity of a unit soil (i.e., unit values for all parameters and zero residual water content) that is utterly dry at the initial state and saturated at the final state. The c_p parameter was computed numerically and analytically for five hydraulic models : delta (i.e., Green and Ampt), Brooks and Corey, van Genuchten–Mualem, van Genuchten–Burdine, and Kosugi. Based on the results, we proposed brand new

analytical expressions for some of the models and validated previous formulations for the other models. We also tabulated the output values so that they can easily be used to determine the actual sorptivity value for any case. At the same time, our numerical results showed that the relation between c_p and the hydraulic shape parameters strongly depends on the chosen model. These results highlight the need for careful selection of the proper model for the description of the water retention and hydraulic conductivity functions when estimating sorptivity.

- [A16] **Peyneau, P.-E.**, Guillon, M. (2021). Number of spikes in single particle ICP-MS time scans : from the very dilute to the highly concentrated range. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(11), 2460-2466. <https://doi.org/10.1039/D1JA00156F>.

The particle number concentration (PNC) of dilute nanoparticle dispersions can be determined by single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry (sp-ICP-MS). Virtually equal to zero for very dilute dispersions, the difference between the number of nanoparticles having entered the plasma of the instrument and the number of detectable spikes in the time scan increases in a strongly nonlinear fashion with the PNC. This counting bias, which was unquantified yet, is due to particle event coincidences in the time scan and precludes at first sight the possibility to get meaningful information about the PNC of even moderately concentrated dispersions. In this article, we show that the counting bias is related to a stochastic process that models the spike occurrences in the time scan. This stochastic theory turns out to be amenable to analytical methods and yields universal predictions. We confirm their validity through Monte Carlo simulations and experiments with gold nanoparticle dispersions, for the full spectrum of PNC values we tested.

Évoqué dans le chapitre III.

- [A15] **Peyneau, P.-E.** (2021). Poisson process modelling of spike occurrence in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry time scans for very dilute nanoparticle dispersions. *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*, 178, 106126. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106126>.

The time scan measured when a dispersion of nanoparticles is analyzed by single particle inductively coupled plasma mass spectrometry (sp-ICP-MS) is typically made of many intense short-lived spikes. On the basis of theoretical arguments backed by experimental data and statistical tests, I show that, in the very dilute limit, there is a one-to-one correspondence between the spikes present in a time scan and the points of discontinuity of the outcome of a homogeneous Poisson process. This relationship underlies the random nature of the sp-ICP-MS time scan. Furthermore, I establish that the stochastic processes describing the nanoparticle arrivals in the plasma and the time sequence of spikes in the time scan are fully identical, thus helping to place on firmer grounds a frequently made hypothesis regarding the Poissonian character of the sp-ICP-MS time scan.

Évoqué dans le chapitre III.

- [A14] Raimbault, J., **Peyneau, P.-E.**, Courtier-Murias, D., Bigot, T., Gil Roca, J., Béchet, B., Lassabatère, L. (2021). Investigating the impact of exit effects on solute transport in macroporous media. *Hydrology and Earth System Sciences*, 25(2), 671-683. <https://doi.org/10.5194/hess-25-671-2021>.

The effect of macropore flow on solute transport has spurred much research over the last forty years. In this study, non-reactive solute transport in water-saturated columns filled with porous media crossed by a macropore was experimentally and numerically investigated. The emphasis was put on the study of exit effects, whose very existence is inherent to the finite size of any experimental column. We specifically investigated the impact of a filter at the column outlet on water flow and solute transport in macroporous systems. Experiments involving breakthrough measurements and magnetic resonance imaging (MRI) showed that solute transport displayed some significant non-unidirectional features, with a strong mass exchange at the interface between the macropore and the matrix. Fluid dynamics and transport simulations indicated that this was due to the non-unidirectional nature of the flow field close to the outlet filter. The flow near the exit of the column was shown to be strongly impacted by the presence of the outlet filter, which acts as a barrier and redistributes water from the macropore to the matrix. This impact was apparent on the breakthrough curves and the MRI images. It was also confirmed by computer simulations and could, if not properly taken into account, impede the accurate inference of the transport properties of macroporous media from breakthrough experiments.

Évoqué dans le chapitre I.

- [A13] Fardel, A., **Peyneau, P.-E.**, Béchet, B., Lakel, A., Rodriguez, F. (2020). Performance of two contrasting pilot swale designs for treating zinc, polycyclic aromatic hydrocarbons and glyphosate from stormwater runoff. *Science of the Total Environment*, 743, 140503. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140503>.

Swales are a widespread stormwater management solution to reduce pollutant concentrations in runoff. An innovative pilot facility was constructed to evaluate the treatment efficiency of the two main types of water-quality swales, i.e. standard swales and filtering swales. Using stormwater roof runoff, without any additions or spiked with organic micropollutants, 12 runoff simulation runs mimicking frequent storm events were discharged longitudinally or laterally over the pilot swales. The performance of each swale was assessed for 4 micropollutants, i.e. zinc (Zn), glyphosate, pyrene and phenanthrene. These substances were mainly found in the dissolved phase of the stormwater runoff used to supply the pilot swales. The standard swale, constructed from a silt loam soil, partially managed stormwater runoff by infiltration. Micropollutant concentration reductions were higher in the infiltrated water (35 – 85%) than in the overflow (-13 – 66%). The filtering swale, made of a sandy central part bordered by silt loam

embankments, completely managed stormwater runoff by infiltration, providing high micropollutant concentration reductions (65 – 100%). Mass load reductions were higher for the filtering swale (67 – 90% for Zn and $\geq 89\%$ for organic micropollutants) than for the standard swale (33 – 73% for Zn, 19 – 67% for glyphosate and $\geq 50\%$ for both pyrene and phenanthrene). For both swales, lateral inflow was often associated with significantly higher concentration and mass reductions than longitudinal inflow. Consequently, when designing swales for the treatment of micropollutants, practitioners should preferentially promote filtering swales and installations providing lateral diffuse inflow over the facility.

Évoqué dans le chapitre II.

- [A12] Yilmaz, D., Bouarafa, S., **Peyneau, P.-E.**, Angulo-Jaramillo, R., Lassabatère, L. (2019). Assessment of hydraulic properties of technosols using Beerkan and multiple tension disc infiltration methods. *European Journal of Soil Science*, 70(5), 1049-1062. <https://doi.org/10.1111/ejss.12791>.

The increasing global urban sprawl requires large amounts of materials, putting huge pressure on numerous natural resources. In particular, vast quantities of soils are used to create infrastructures or green spaces associated with new developments. Alternative solutions aimed at alleviating soil consumption are thus being encouraged. Creating urban soils by recycling waste from industrial and construction activities is feasible, but apart from their support function the resulting technosols should also be able to provide some ecosystem services such as the capacity to infiltrate water and filter contaminants. Various methods are routinely used for in situ characterization of the hydraulic behaviour of natural soils, but their ability to assess the hydraulic properties of technosols remains unclear. Indeed, technosols formed from recycled waste differ markedly from natural soil because they often contain a considerable proportion of coarse artefacts that affect their structure. In this study, results obtained by two distinct methods (ponding and tension infiltrometry), associated with two data processing methods (Beerkan estimation soil transfer (BEST) and numerical inversion), on a set of infiltration data measured on experimental plots made of technosols have been compared with each other. Both methods provided similar results and thus proved to be reliable when applied to technosols.

- [A11] Fardel, A., **Peyneau, P.-E.**, Béchet, B., Lakel, A., Rodriguez, F. (2019). Évaluation de la reproductibilité des réponses hydraulique et épuratoire de deux noues pilotes. *La Houille Blanche*, (2), 27-34. <https://doi.org/10.1051/lhb/2019012>.

Deux noues végétalisées ont été mises en œuvre au sein d'un pilote au CSTB (Nantes), et ont été équipées d'un simulateur de ruissellement et d'une instrumentation dédiée afin d'en étudier leurs réponses hydraulique et épuratoire. La fonctionnalité de la chaîne de mesure et la reproductibilité des réponses des noues ont été évaluées sur un même événement de ruissellement (pluie d'environ 11 mm), simulé à 6 reprises entre novembre 2017 et avril 2018. Le dispositif instru-

mental s'est avéré apte à restituer intégralement la réponse hydraulique des deux noues, et sa capacité à suivre finement les flux de polluants en entrée et en sortie de noue a été validée. Les valeurs brutes des ratios flux d'eau sortant/injecté (S/E) et flux d'eau infiltré/ruisselé (I) sont faiblement dispersées (coefficients de variation (cv) < 5 %). Les abattements en masse et en concentration des deux polluants analysés dans cette étude, le zinc (Zn) et le cuivre (Cu), sont compris dans les limites de reproductibilité calculées. En revanche, le niveau de contamination élevé de Zn dans les eaux injectées pourrait expliquer la plus faible dispersion de son abattement (cv < 30 %) par rapport à Cu ($185 \leq cv \leq 176$ %). Enfin, les incertitudes liées à la mesure et aux méthodes analytiques ont été identifiées comme des sources potentielles de variations des réponses. Ces résultats seraient à approfondir pour des conditions initiales plus contrastées (pluies extrêmes, sol sec ou proche de la saturation).

Évoqué dans le chapitre II.

- [A10] Fardel, A., **Peyneau, P.-E.**, Béchet, B., Lakel, A., Rodriguez, F. (2019). Analysis of swale factors implicated in pollutant removal efficiency using a swale database. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(2), 1287-1302. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-3522-9>.

Swales are traditional basic open-drainage systems which are able to remove stormwater-borne pollutants. In spite of numerous case studies devoted to their performances, parameters influencing the reduction of pollutant concentrations by swales remain elusive. In order to better characterize them, a database was set up by collecting performance results and design characteristics from 59 swales reported in the literature. Investigations on correlations among pollutant efficiency ratios (ERs) indicated that total trace metals (copper (Cu), zinc (Zn), cadmium (Cd), and lead (Pb)), total suspended solids (TSS), total phosphorus (TP), and total Kjeldahl nitrogen (TKN) exhibited many cross-correlated ERs. High ERs were observed for pollutants including a particulate form such as TSS (median ERs = 56%) and total trace metals (median ERs $\geq 62\%$), suggesting that these pollutants are efficiently trapped by sedimentation in swale bed and/or filtered within swale soil. Medium to high ERs were found for dissolved trace metals (median ERs $\geq 44\%$), whereas ERs for nutrient species were lower (median ERs $\leq 30\%$). The inflow concentration was identified as a major factor correlated to ER for most pollutants. For some pollutants, there is also a trend to get higher ER when the geometrical design of the swale increases the hydraulic residence time. Overall, this database may help to better understand swale systems and to optimize their design for improving pollutant removal.

Évoqué dans le chapitre II.

- [A9] Batany, S., **Peyneau, P.-E.**, Lassabatère, L., Béchet, B., Faure, P., Dangla, P. (2019). Interplay between molecular diffusion and advection during solute transport in macroporous media. *Vadose Zone Journal*, 18(1), 1-15. <https://doi.org/10.2136/vzj2018.07.0140>

Solute transport in soils is known to differ from solute transport in homogeneous porous media. Nonequilibrium processes, like those induced by the presence of macropores, can strongly influence the breakthrough of solute in soils. Breakthrough experiments and effective models are often combined to study the physicochemical processes involved in solute transport. However, the complexity of flow pathways and the diversity of possible processes is challenging. In this work, the influence of flow rate and viscosity of the carrying liquid on nonreactive solute transport is investigated under saturated conditions in a macroporous synthetic medium. As expected, solute transport is strongly affected by physical nonequilibrium induced by the preferential flow within the macropore. Breakthrough occurs early, and the shape of the breakthrough curve is influenced both by the flow rate and the coefficient of molecular diffusion of the solute. We show that when the mean residence time of the solute in the macropore is small enough, solute transport in a macroporous column can be considered as isolated within the macropore. The increase of the residence time strongly affects the shape of the breakthrough, and, eventually, a plateau appears during the ascent of the breakthrough curve. We demonstrate experimentally that the existence of this plateau, which is not predicted by classical effective models, is related to the relative importance of molecular diffusion versus advection. Indeed, this plateau can become unobservable if the coefficient of molecular diffusion is reduced through the use of a sufficiently viscous carrying liquid.

Évoqué dans le chapitre I.

- [A8] Rahmati, M., Weihermüller, L., Vanderborght, J., Pachepsky, Y. A., Mao, L., Sadeghi, S. H., ..., **Peyneau P.-E.**, ..., Vereecken, H. (2018). Development and analysis of the Soil Water Infiltration Global database. *Earth System Science Data*, 10(3), 1237-1263. <https://doi.org/10.5194/essd-10-1237-2018>.

In this paper, we present and analyze a novel global database of soil infiltration measurements, the Soil Water Infiltration Global (SWIG) database. In total, 5023 infiltration curves were collected across all continents in the SWIG database. These data were either provided and quality checked by the scientists who performed the experiments or they were digitized from published articles. Data from 54 different countries were included in the database with major contributions from Iran, China, and the USA. In addition to its extensive geographical coverage, the collected infiltration curves cover research from 1976 to late 2017. Basic information on measurement location and method, soil properties, and land use was gathered along with the infiltration data, making the database valuable for the development of pedotransfer functions (PTFs) for estimating soil hydraulic properties, for the evaluation of infiltration measurement methods, and for developing and validating infiltration models. Soil textural information (clay, silt, and sand content) is available for 3842 out of 5023 infiltration measurements (~ 76%) covering nearly all soil USDA textural classes except for the sandy clay and silt classes. Information on land use is available for 76% of the experimental sites with agricultural land use as the dominant type (~ 40%). We are convinced that the SWIG database will allow for a better parameterization of

the infiltration process in land surface models and for testing infiltration models. All collected data and related soil characteristics are provided online in *.xlsx and *.csv formats for reference, and we add a disclaimer that the database is for public domain use only and can be copied freely by referencing it. Supplementary data are available at <https://doi.org/10.1594/PANGAEA.885492> (Rahmati et al., 2018). Data quality assessment is strongly advised prior to any use of this database. Finally, we would like to encourage scientists to extend and update the SWIG database by uploading new data to it.

- [A7] Yilmaz, D., Cannavo, P., Séré, G., Vidal-Beaudet, L., Legret, M., Damas, O., **Peyneau, P.-E.** (2018). Physical properties of structural soils containing waste materials to achieve urban greening. *Journal of Soils and Sediments*, 18(2), 442-455. <https://doi.org/10.1007/s11368-016-1524-0>.

The densification and expansion of urban areas will increase the streams of waste materials such as bricks, concrete and street sweeping waste. In parallel, green areas offer the potential to overcome many challenges that face growing/expanding cities but require the use of large amounts of natural resources such as natural topsoil and aggregates. In this work, various waste materials mixed with organic debris are tested for greening applications in urban environments as an alternative to the consumption of natural resources. Five combinations of artefacts were studied either as “growing material” (i.e. dedicated to plant growth) or “structural material” (as support for traffic). These constructed *Technosols* were studied in situ in lysimeters under two sets of contrasting climatic conditions at two sites in France (Angers, oceanic climate, and Homécourt semi-continental climate). They were planted with trees (*Acer platanoides*) and with ryegrass (*Lolium perenne* L.). Compared to natural soils, the constructed Technosols exhibited high porosities and highly saturated hydraulic conductivities (up to $0.76 \text{ m}^3 \text{ m}^{-3}$, and to 34.74 cm h^{-1} , respectively). The physical properties — i.e. macroporosity and microporosity — of these artificial soils revealed high water supply for plants, with available soil water ranging from 0.5 to 2.9 mm cm^{-1} . Tree and ryegrass roots were able to grow in the entire soil volume available in the lysimeters. Organic matter nature and soil pH conditions appeared to be the main drivers of plant development. Constructed Technosols are suitable for vegetation growth and constitute a valuable alternative to the consumption of natural arable earth for urban greening applications, e.g. gardens, parks, and tree lines. Furthermore, they can provide high levels of relevant ecosystem functions in cities such as water retention and infiltration, plant settlement, carbon sequestration and even biodiversity habitats.

- [A6] Batany, S., **Peyneau, P.-E.**, Béchet, B., Lassabatère, L., Faure, P., Dangla, P. (2017). Influence d’une hétérogénéité macroporale sur les processus de transport de soluté dans un milieu poreux : expérimentations sur sols modèles et simulations par la méthode de Lattice-Boltzmann. *La Houille Blanche*, (3), 32-38. <https://doi.org/10.1051/lhb/2017019>

La modélisation des écoulements et du transport dans les milieux poreux est un domaine actif pour le suivi de la contamination dans les sols ou les bassins de

réretention notamment. La prise en compte d'hétérogénéité de type macroporale peut souvent être nécessaire, et pour cela de nombreux modèles numériques utilisent des concepts de double ou multi-perméabilités afin de rendre compte des différentes perméabilités d'un même milieu. Cependant, les modèles classiques semblent sous-estimer le rôle de chemin préférentiel d'un macropore, car le champ d'action de celui-ci doit être élargi dans la matrice poreuse pour ajuster au mieux les données expérimentales. Cette étude se propose de comprendre les mécanismes d'échange hydraulique et de masse entre le macropore et la matrice poreuse, en utilisant un milieu poreux modèle de billes de verre, et en utilisant la méthode de Boltzmann sur réseau pour simuler des écoulements. Les premiers résultats montrent que le débit d'injection influe sur l'apparition d'une inflexion des courbes de percée d'un traceur. Les résultats indiquent que la diffusion, plus forte dans ce cas, provoque des transferts de masse importants vers la matrice poreuse. De plus, les simulations montrent que l'écoulement préférentiel est étendu dans la matrice poreuse sur une zone de même dimension que le diamètre moyen des grains. Ces résultats montrent que l'influence du macropore doit être étendue dans la matrice poreuse pour l'écoulement et que la zone d'échanges diffusifs latéraux dépend du coefficient de diffusion du traceur.

Évoqué dans le chapitre I.

- [A5] Lassabatère, L., Yilmaz, D., Peyrard, X., **Peyneau, P.-E.**, Lenoir, T., Šimůnek, J., Angulo-Jaramillo, R. (2014). New analytical model for cumulative infiltration into dual-permeability soils. *Vadose Zone Journal*, 13(12). <https://doi.org/10.2136/vzj2013.10.0181>.

In the vadose zone, preferential flow and transport are much more common than uniform water flow and solute transport. In recent decades, several models have been developed for preferential water flow and physical nonequilibrium solute transport. Among these models, the dual-permeability approach is an interesting tool for the conceptualization and modeling of preferential flow. However, this approach has been mainly studied from a numerical point of view. In this study, we developed a new analytical model for water infiltration into dual-permeability soils. The model is based on the analytical model originally proposed for single-permeability soils. The proposed model relies on the assumption that the water exchange rate at the interface between the matrix and fast-flow regions does not change cumulative infiltration at the soil surface, so that the total cumulative infiltration can be set equal to the sum of independent cumulative infiltrations into each region. This assumption was investigated using numerically generated data. The proposed analytical model was then used to evaluate the effects of fast-flow region hydraulic properties and hydraulic conditions on total cumulative infiltration for the case of single- and multi-tension water infiltration experiments. Finally, both single- and dual-permeability models were evaluated with respect to their ability to fit experimental data and associated problems of non-uniqueness in optimized parameters. The proposed model could serve as a new tool for modeling and characterizing preferential flow in the vadose zone.

- [A4] **Peyneau, P.-E.**, Roux, J.-N. (2008). Comportement d'un assemblage de billes

non frottantes dans la limite géométrique. *Rhéologie*, 14, 18.

Nous étudions numériquement le comportement d'un matériau granulaire modèle constitué de billes sphériques élastiques identiques non frottantes dans la limite géométrique macroscopique (à savoir la triple limite où les sollicitations extérieures sont très lentes et les grains extrêmement rigides et très nombreux). Nous montrons que les coefficients de frottement macroscopique statique et dynamique coïncident, que l'assemblage ne présente aucune dilatance, que le matériau satisfait un critère de rupture de Lade-Duncan et que ces résultats ne sont pas affectés par la nature du contrôle (en contrainte ou en volume) imposé. La résistance au cisaillement s'explique par l'anisotropie géométrique et mécanique que développe le matériau sous sollicitation.

- [A3] **Peyneau, P.-E., Roux, J.-N.** (2008). Solidlike behavior and anisotropy in rigid frictionless bead assemblies. *Physical Review E*, 78(4), 041307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.041307>.

We investigate the structure and mechanical behavior of assemblies of frictionless, nearly rigid equal-sized beads, in the quasistatic limit, by numerical simulation. Three different loading paths are explored: triaxial compression, triaxial extension, and simple shear. Generalizing a recent result, we show that the material, despite rather strong finite sample size effects, is able to sustain a finite deviator stress in the macroscopic limit, along all three paths, without dilatancy. The shape of the yield surface in principal stress space differs somewhat from the Mohr-Coulomb prediction, and is more adequately described by the Lade-Duncan or Matsuoka-Nakai criteria. We study geometric characteristics and force networks under varying stress levels within the supported range. Although the scalar state variables stay equal to the values observed in systems under isotropic pressure, the material, once subjected to a deviator stress, possesses some fabric and force distribution anisotropies. Each kind of anisotropy can be described, in good approximation, by a single parameter. Within the supported stress range, along each one of the three investigated stress paths, among those three quantities: deviator stress to mean stress ratio, fabric anisotropy parameter, force anisotropy parameter, any one determines the values of the two others. The pair correlation function also exhibits short range anisotropy, up to a distance between bead surfaces of the order of 10% of the diameter. The tensor of elastic moduli is shown to possess a nearly singular, uniaxial structure related to stress anisotropy. Possible stress-strain relations in monotonic loading paths are also discussed.

- [A2] **Peyneau, P.-E., Roux, J.-N.** (2008). Frictionless bead packs have macroscopic friction, but no dilatancy. *Physical Review E*, 78(1), 011307. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.78.011307>.

The statement of the title is shown by numerical simulation of homogeneously sheared assemblies of frictionless, nearly rigid beads in the quasistatic limit. Results coincide for steady flows at constant shear rate $\dot{\gamma}$ in the limit of small $\dot{\gamma}$ and static approaches, in which packings are equilibrated under growing deviator stresses. The internal friction angle φ , equal to $5.76^\circ \pm 0.22^\circ$ in simple shear, is

independent of average pressure P in the rigid limit and stems from the ability of stable frictionless contact networks to form stress-induced anisotropic fabrics. No enduring strain localization is observed. Dissipation at the macroscopic level results from repeated network rearrangements, similar to the effective friction of a frictionless slider on a bumpy surface. Solid fraction ϕ remains equal to the random close packing value $\simeq 0.64$ in slowly or statically sheared systems. Fluctuations of stresses and volume are observed to regress in the large system limit. Defining the inertial number as $I = \dot{\gamma} \sqrt{m/(aP)}$, with m the grain mass and a its diameter, both internal friction coefficient $\mu^* = \tan \varphi$ and volume $1/\phi$ increase as powers of I in the quasistatic limit of vanishing I , in which all mechanical properties are determined by contact network geometry. The microstructure of the sheared material is characterized with a suitable parametrization of the fabric tensor and measurements of coordination numbers.

- [A1] Mallick, K., **Peyneau, P.-E.** (2006). Phase diagram of the random frequency oscillator : The case of Ornstein–Uhlenbeck noise. *Physica D : Nonlinear Phenomena*, 221(1), 72-83. <https://doi.org/10.1016/j.physd.2006.07.013>.

We study the stability of a stochastic oscillator whose frequency is a random process with finite time memory represented by an Ornstein–Uhlenbeck noise. This system undergoes a noise-induced bifurcation when the amplitude of the noise grows. The critical curve, that separates the absorbing phase from an extended non-equilibrium steady state, corresponds to the vanishing of the Lyapunov exponent that measures the asymptotic logarithmic growth rate of the energy. We derive various expressions for this Lyapunov exponent by using different approximation schemes. This allows us to study quantitatively the phase diagram of the random parametric oscillator.

Ouvrage, chapitre d’ouvrage

- [O2] Vidal-Beaudet, L., Cannavo, P., Schwartz, C., Séré, G., Béchet, B., Legret, M., **Peyneau, P.-E.**, Bataillard, P., Coussy, S., Damas, O. (2017). Using wastes for fertile urban soil construction – The French Research Project SITERRE. *Soils within Cities — Global approaches to their sustainable management - composition, properties, and functions of soils of the urban environment*, Catena Soil Sciences.
- [O1] Bataillard, P., ..., Coulon, A., ..., Damas, O., ..., **Peyneau, P.-E.**, ..., Vidal-Beaudet, L. (2016). *Créer des sols fertiles – Du déchet à la végétalisation urbaine*, Éditions Le Moniteur.

Actes de conférence

Communications internationales (présentation orale)

- [EXPI12] **Peyneau, P.-E.**, Guillon, M. Towards pulse-overlapped single particle ICP-MS: a forward approach relying on a combination of theory, numerics and experiments. *European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry 2023*.
- [EXPI11] Fries, F., Courtier-Murias, D., Gil Roca, J., **Peyneau, P.-E.**, Michel, E., Béchet, B. ^{19}F -MRI and numerical modeling as a combined method for the measurement

- and prediction of fluorinated substances (e.g. PFASs) transport in porous media. *General Assembly of the European Geosciences Union 2022*.
- [EXPI10] Raimbault, J., Lassabatère, L., **Peyneau, P.-E.**, Courtier-Murias, D., Béchet, B. May macropores increase contaminant retention?. *General Assembly of the European Geosciences Union 2021*.
- [EXPI9] **Peyneau, P.-E.**, Lassabatère, L., Pollacco, J., Fernández-Gálvez, J., Latorre, B., Moret-Fernández, D., Di Prima, S., Angulo-Jaramillo, R. Finite formulation for the computation of sorptivity. *General Assembly of the European Geosciences Union 2020*.
- [EXPI8] Lassabatère, L., de Giacomoni, A.-C., Angulo-Jaramillo, R., Lipeme Kouyi, G., Martini, M., Louis, C., ..., **Peyneau, P.-E.**, ..., Laurence, M. INFILTRON package for assessing infiltration & filtration functions of urban soils. *General Assembly of the European Geosciences Union 2020*.
- [EXPI7] Raimbault, J., Lassabatère, L., **Peyneau, P.-E.**, Courtier-Murias, D., Béchet, B. Is breakthrough of solute impacted by the edges of the columns in the case of macropored systems?. *General Assembly of the European Geosciences Union 2020*.
- [EXPI6] Yilmaz, D., **Peyneau, P.-E.**, Vidal-Beaudet, L., Cannavo, P., Séré, G. Assesment of hydraulics properties of technosol constructed with waste material using Beerkan infiltration. *General Assembly of the European Geosciences Union 2017*.
- [EXPI5] Vidal-Beaudet, L., Cannavo, P., Schwartz, C., Séré, G., Béchet, B., Jean-Soro, L., **Peyneau, P.-E.**, Bataillard, P., Coussy, S., Damas, O. From waste to fertile Technosol - The circular approach of the French research project SITERRE. *Sustainable Urban Agricultures: Vector for the Ecological Transition 2017*.
- [EXPI4] Batany, B., **Peyneau, P.-E.**, Lassabatère, L., Béchet, B., Faure, P., Dangla, P. Preferential water and solute fluxes in a model macropored porous medium as a function of flow rate. *General Assembly of the European Geosciences Union 2016*.
- [EXPI3] Lassabatère, L., Lenoir, T., **Peyneau, P.-E.**, Lamy, E., Béchet, B, Angulo-Jaramillo, R., Simionovici, A., Manceau, A. Experimental lighting of water velocity around macropores in a porous media *General Assembly of the American Geosciences Union 2011*.
- [EXPI2] **Peyneau, P.-E.**, Roux, J.-N. Numerical Study of the Compaction of Granular Pastes. *Powders & Grains 2009*.
- [EXPI1] **Peyneau, P.-E.**, Roux, J.-N. Shear Flow of Sphere Packings in the Geometric Limit. *International Congress of Rheology 2008*.

Communications internationales (présentation par affiche)

- [AFFI5] Lassabatère, L., Yilmaz, D., **Peyneau, P.-E.**, Di Prima, S., Abou Najm, M., Stewart, R.D., Fernández-Gálvez, J., Polacco, J., Angulo-Jaramillo, R. Modeling cumulative infiltration into dual-permeability soils. *General Assembly of the European Geosciences Union 2023*.
- [AFFI4] Flanagan, K, ..., **Peyneau, P.-E.**, ..., Varnede, L. Development of a Guideline for Evaluating the Performance of Multi-objective Sustainable Drainage Systems (SuDS). *Novatech 2019*.
- [AFFI3] Raimbault, J., Lassabatère, L., **Peyneau, P.-E.**, Courtier-Murias, D., Béchet, B. Bimodal breakthrough curves through dual-permeability systems: an experimental and numerical study. *General Assembly of the European Geosciences Union 2019*.

- [AFFI2] Fardel, A., **Peyneau, P.-E.**, Lakel, A., Béchet, B., Joannis, C., Rodriguez, F. Characterization of hydrodynamic and pollutant removal processes inside swales – a pilot study. *Novatech 2016*.
- [AFFI1] Cannavo, P., **Peyneau, P.-E.**, Séré, G., Vidal-Beaudet, L., Legret, M., Damas, O., Yilmaz, D. Physical fertility of structural soils constructed with waste materials for urban greening. *Soils in Urban, Industrial, Traffic, Mining and Military Areas 2015*.

Communications nationales (présentation orale)

- [EXPN13] **Peyneau, P.-E.**, Guillon, M. Nombre et propriétés statistiques des pics d'un signal temporel issu de l'analyse d'une dispersion nanoparticulaire de concentration quelconque par sp-ICP-MS. *Spectratom 2022*.
- [EXPN12] Fardel, A., **Peyneau, P.-E.**, Béchet, B., Lakel, A., Rodriguez, F. Infiltration et épuration des eaux pluviales en milieu urbain : étude sur un dispositif pilote. *FUTURE Days 2020*.
- [EXPN11] Raimbault, J., Béchet, B., **Peyneau, P.-E.**, Courtier-Murias, D., Lassabatère, L. Polluants émergents des eaux pluviales dans les bassins d'infiltration : transfert de nanoparticules en milieu poreux hétérogène. *Journées de la Société Française de Génie des Procédés 2019*.
- [EXPN10] Batany, S., **Peyneau, P.-E.**, Faure, P., Lassabatère, L., Dangla, P. Transport d'un agent de contraste IRM dans un milieu poreux modèle traversé par un macropore. *Congrès Français de Mécanique 2019*.
- [EXPN9] Raimbault, J., Béchet, B., **Peyneau, P.-E.**, Courtier-Murias, D., Lassabatère, L. Caractérisation des nanoparticules des eaux de ruissellement et transfert dans les milieux poreux hétérogènes. *Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine 2018*.
- [EXPN8] Fardel, A., **Peyneau, P.-E.**, Lakel, A., Béchet, B., Rodriguez, F. Méthodes de conception et de monitoring pour évaluer les performances des noues. *Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine 2018*.
- [EXPN7] Batany, B., **Peyneau, P.-E.**, Béchet, B., Faure, P., Lassabatère, L., Dangla, P. Preferential solute transport in a model macroporous medium: breakthrough experiments, magnetic resonance imaging and numerical simulation. *French Interpore Conference on Porous Media 2018*.
- [EXPN6] Fardel, A., **Peyneau, P.-E.**, Lakel, A., Béchet, B., Rodriguez, F. Méthodologie de conception et d'instrumentation de noues pilote en vue d'étudier leurs performances hydraulique et épuratoire vis-à-vis de la pollution des eaux pluviales. *Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine 2016*.
- [EXPN5] Batany, B., **Peyneau, P.-E.**, Lassabatère, L., Dangla, P., Faure, P. Influence d'une hétérogénéité macroporale sur les processus de transport de soluté dans un milieu poreux : expérimentations sur sols modèles et simulations par la méthode de lattice-Boltzmann. *Journées Doctorales en Hydrologie Urbaine 2016*.
- [EXPN4] Cannavo, P., Vidal-Beaudet, L., Grosbellet, C., Yilmaz, D., Séré, G., Legret, M., Damas, O., **Peyneau, P.-E.** Construction de sols végétalisés à partir de déchets afin de préserver la ressource naturelle «sol». *Colloque « Ville à haute intensité écologique : la place du végétal » 2015*.
- [EXPN3] Cannavo, P., Vidal-Beaudet, L., Yilmaz, D., **Peyneau, P.-E.**, Ait Amrane, S., Daolio-Dervaux, R., Legret, M. Propriétés hydrodynamiques des sols construits à partir de déchets et aptitude des arbres à s'y développer. *Groupe Francophone*

Humidimétrie et Transferts en Milieux Poreux 2014.

- [EXP2] Lahmar, F., **Peyneau, P.-E.**, Chevoir, F., Roux, J. N. Simulations numériques du comportement de pâtes granulaires concentrées. *Congrès Français de Mécanique 2011.*
- [EXP1] Chevoir, F., Roux, J.-N., Azéma, E., Descantes, Y., Koval, G., Lahmar, F., **Peyneau, P.-E.**, Rognon, P., Roquet, N. Rhéologie des matériaux granulaires. *Matériaux 2010.*

Communications nationales (présentation par affiche)

- [AFF2] Raimbault, J., **Peyneau, P.-E.**, Courtier-Murias, D., Béchet, B., Lassabatère, L. Transfert de nanoparticules en milieu poreux hétérogène *French Interpore Conference on Porous Media 2018.*
- [AFF1] Fardel, A., **Peyneau, P.-E.**, Le Floch, T., Lakel, A., Rodriguez, F. Caractérisation des performances environnementales de deux noues pilotes. *Journées Scientifiques et Techniques Eaux Pluviales & Végétal 2017.*

Rapports (autorat)

- [R4] **Peyneau P.-E.**, Béchet, B. Caractérisation de nano-polluants émergents et de bactéries dans les eaux de ruissellement pluviales. *Projet INFILTRON, 2023.*
- [R3] Fardel, A., **Peyneau P.-E.** Note de synthèse sur le fonctionnement hydraulique et la capacité de traitement de deux noues pilotes. *Projet MATRIOCHKAS, 2019.*
- [R2] Fardel, A., **Peyneau P.-E.** Modélisation du fonctionnement hydraulique de deux noues pilotes et comparaison à des données expérimentales. *Projet MATRIOCHKAS, 2019.*
- [R1] Fardel, A., **Peyneau P.-E.** Protocoles expérimentaux mis en œuvre sur le dispositif pilote de noue végétalisée. *Projet MATRIOCHKAS, 2018.*

I *Ultra*

Au-delà du transport de masse unidimensionnel en milieu poreux homogène

Nombreux sont les matériaux de la vie courante qui peuvent être considérés comme poreux, c'est-à-dire formés d'une matrice solide et de pores (parfois appelés « vides ») remplis d'un fluide quelconque, comme par exemple de l'air ou de l'eau. De manière générale, le comportement des matériaux poreux dépend du couplage entre la déformation de la matrice solide, les écoulements dont l'espace poral est le siège, et d'éventuels effets d'origine thermique ou chimique¹. Compte tenu de la diversité des contextes dans lesquels on les retrouve, les matériaux poreux et l'étude de leur comportement entretiennent des liens avec une multitude de domaines : génie civil, mécanique des roches, génie pétrolier, hydrogéologie, hydrologie, mais aussi génie chimique, chimie analytique, bio-analytique ou encore biomécanique.

Mes propres travaux ont exclusivement porté sur le transport miscible de liquide et de contaminants (solutés, nanoparticules) au sein de milieux poreux isotropes perméables, c'est-à-dire de matériaux dont la matrice solide est indéformable et imperméable, et dont l'espace poral est organisé de telle façon qu'il peut être traversé de part en part par un fluide². Ces milieux poreux étaient en outre saturés en liquide – de l'eau généralement. Dans ce contexte, la matrice solide délimite une bonne fois pour toute l'espace poral au sein duquel ont lieu les phénomènes de transport d'eau et de contaminants et ne rétroagit ni sur l'écoulement, ni sur le transport.

Les travaux dont il est ici question sont motivés par des problématiques relevant de la physique des sols. Le transport des polluants dans les sols est conditionné par plusieurs facteurs, notamment l'hétérogénéité de leur structure. Les sols présentent en particulier fréquemment des macropores, c'est-à-dire des pores dont la taille typique contraste très fortement avec celle de la porosité environnante, et dont la présence peut être liée au pourrissement de racines, à un phénomène de retrait / gonflement lié à la présence d'argile ou encore à l'action de vers de terre. Ces macropores jouent un rôle majeur sur l'écoulement et le transport de contaminants, en particulier à proximité de la saturation, qui n'a jusqu'à maintenant qu'assez peu été étudié de façon détaillée.

La principale originalité de mon travail relatif à cet axe de recherche réside dans le choix des milieux poreux, l'échelle spatiale d'étude et la prise en compte détaillée des différents processus affectant le transport. Les physiciens des sols procèdent fréquemment à des mesures de courbes de percée sur des colonnes garnies d'un sol réel (par exemple prélevé sur le terrain) ou modèle (comme un sable), sans se préoccuper outre mesure des processus physiques fondamentaux en jeu à l'échelle de la taille des pores ou éventuellement de la colonne. Les hydrogéologues s'intéressent à des échelles spatiales plus importantes et cherchent fréquemment à tenir compte des effets liés à des hétérogénéités, mais de façon effective ou simplifiée compte tenu de la multitude d'échelles spatiales en jeu. Quant aux physiciens des milieux poreux, ils sont très sensibles aux phénomènes fondamentaux qui régissent le transport à l'échelle de la

1. Lorsque les échelles spatiales en jeu sont supra-micrométriques, les lois de la mécanique des milieux continus peuvent être appliquées à l'échelle de la matrice solide et de l'espace poral : les problèmes afférents relèvent de la poromécanique, discipline initiée au milieu du XX^e siècle par le physicien américano-belge Maurice Anthony Biot.

2. Dans ce type de milieux, même si une partie de la porosité peut éventuellement être occluse, c'est-à-dire isolée des bords du milieu poreux, de nombreux pores sont connectés entre eux par des canaux et il existe un ou plusieurs chemins continus contenus dans l'espace poral permettant de rejoindre deux points situés sur le bord de l'échantillon.

taille des pores, comme l'advection ou la diffusion moléculaire, mais étudient en règle générale des milieux poreux homogènes modèles, comme des empilements de billes de verre ou encore des milieux poreux bidimensionnels obtenus par photolithographie.

J'ai cherché à tirer parti de ces trois approches en étudiant des milieux poreux tridimensionnels modèles tout en étant assimilables à certains sols, saturés en eau et présentant la plupart du temps une hétérogénéité macroporale. Je me suis en particulier intéressé à la compréhension détaillée de l'écoulement de l'eau et au rôle joué par les processus fondamentaux régissant le transport de différents contaminants à l'échelle de la taille des pores (advection et diffusion moléculaire) sur les phénomènes observables au sein de la colonne ou à l'échelle macroscopique, en sortie de colonne. Je me suis également attaché à la fois à modéliser à petite échelle les phénomènes en jeu et à ajuster de manière effective les résultats macroscopiques obtenus. Thématiquement, mon apport personnel sur le sujet mêle mécanique des fluides et physique du transport.

*
* *

Conformément à mon projet de recherche initial, j'ai commencé par étudier l'impact sur l'écoulement de l'eau et le transport de solutés d'un macropore traversant un milieu poreux consolidé modèle, en régime d'écoulement permanent et en condition saturée. Le but poursuivi était d'obtenir des informations à l'échelle du macropore sur la façon dont l'eau s'écoule dans le matériau et sur la répartition spatiale des solutés employés comme traceurs de l'eau, qui peuvent être considérés comme des polluants dissous non réactifs modèles. Ce travail s'est appuyé sur des simulations numériques d'écoulement à l'échelle des pores, des mesures de courbes de percée ainsi que sur des expériences complémentaires d'imagerie par résonance magnétique (IRM) pour « ouvrir la boîte noire » que constitue le milieu poreux. L'Ifsttar a soutenu cette démarche via l'attribution d'un contrat doctoral pour appuyer ce sujet : il s'agissait de la thèse de Stéphane Batany, dirigée par Patrick Dangla (laboratoire Navier), que j'ai co-encadrée avec Pamela Faure (laboratoire Navier) et Laurent Lassabatère (Laboratoire d'Écologie des Hydrosystèmes Naturels et Anthropisés).

Le couplage de différentes techniques expérimentales (mesures de courbes de percée en sortie de colonne et imagerie par résonance magnétique), chacune ayant ses contraintes propres, nous a conduit à travailler sur des systèmes de taille relativement modeste (quelques centimètres) pour lesquels les effets de bord liées à la longueur finie de la colonne pouvaient jouer un rôle non négligeable. Ces effets d'entrée/sortie, que nous avons mis en évidence dans certaines configurations pourtant classiquement utilisées, ont été étudiés au cours de la thèse de Jérôme Raimbault, financée par le Ministère de la Transition écologique et solidaire et par le projet ANR INFILTRON. Cette thèse a été co-dirigée par Laurent Lassabatère et Béatrice Béchet, et co-encadrée par Denis Courtier-Murias (laboratoire Navier) et moi-même, avec le soutien technique de David Hautemayou et de Jaime Gil Roca (laboratoire Navier) en ce qui concerne les aspects abordés dans ce mémoire. Le travail qui sera présenté plus loin a également grandement bénéficié de l'apport du stage de master 2 de Thomas Bigot.

*
* *

Ce chapitre traite pour l'essentiel de résultats obtenus dans le cadre des ces deux thèses. J'ai pris le parti de me focaliser sur les résultats en lien avec mon cœur de compétence, à savoir la physique des phénomènes de transport en milieu poreux et les

aspects sous-jacents relevant de la mécanique des fluides³. Le lecteur désireux d'avoir une vision exhaustive de ces travaux de doctorat pourra consulter les manuscrits de thèse correspondants [Bat16; Rai21].

Ce chapitre commence par une présentation de quelques éléments généraux relatifs au transport miscible en milieu poreux saturé (section I.1), avant d'aborder le transport de solutés non réactifs dans un milieu poreux traversé par un macropore (section I.2), puis les effets d'entrée/sortie pouvant affecter l'écoulement et donc le transport dans ce type de système (section I.3). Enfin, des travaux en cours et quelques perspectives de plus long terme qui me semblent mériter d'être poursuivies figurent à la fin de ce chapitre (section I.4).

I.1 Éléments généraux relatifs au transport miscible en milieu poreux saturé

Écoulement en milieu poreux saturé indéformable

Approche darcéenne

Considérons un milieu poreux indéformable, saturé par un fluide newtonien et incompressible. Si la vitesse de l'écoulement est suffisamment faible pour que le nombre de Reynolds local soit très sensiblement inférieur à 1, l'expérience montre (l'ingénieur des Ponts et Chaussées Henry Darcy fut d'ailleurs le premier à la mener en 1856 à Dijon) qu'en régime stationnaire, le gradient macroscopique de pression est proportionnel au débit volumique par unité de surface du liquide se mouvant au sein milieu poreux. Pour un échantillon poreux homogène de longueur L et de section S constante, soumis à un gradient de pression dirigé suivant la longueur de l'échantillon, le débit Q vérifie

$$\frac{Q}{S} = \frac{k}{\eta} \frac{\Delta P}{L}. \quad (\text{I.1})$$

La quantité η désigne la viscosité dynamique du fluide tandis que k correspond à la perméabilité, qui est une caractéristique intrinsèque du milieu poreux, indépendante du fluide newtonien utilisé, qui varie comme la section d'un pore typique du milieu poreux, et qui du point de vue dimensionnel est donc homogène à une surface [GHP12].

À trois dimensions, dans un milieu poreux localement homogène, l'équation I.1 peut se généraliser en

$$v_s = \frac{Q}{S} \underline{n} = -\frac{1}{\eta} \underline{k} \cdot (\nabla P - \rho \underline{g}). \quad (\text{I.2})$$

Le vecteur \underline{n} est le vecteur unitaire orthogonal à la section S à travers laquelle le débit volumique Q est mesuré, ρ est la masse volumique du fluide saturant les pores et \underline{g} l'accélération de la pesanteur. Quant à \underline{k} , il s'agit du tenseur de perméabilité. Ce tenseur est proportionnel au tenseur identité $\underline{1}$ si et seulement si le milieu poreux est isotrope; dans ce cas, la perméabilité peut être considérée comme une simple quantité scalaire. Enfin, dimensionnellement, v_s , qui est homogène à une vitesse, est parfois appelée débit spécifique ou vitesse débitante.

Bien que la vitesse débitante ait la dimension d'une vitesse, elle *ne correspond pas* à la vitesse moyenne v_p de l'écoulement au sein de l'espace poral. Il s'agit en effet d'un flux de volume fluide à travers une surface constituée pour partie de zones solides

3. Je tiens néanmoins à souligner l'apport tout à fait conséquent joué par les techniques d'imagerie IRM mises en œuvre dans ces travaux.

imperméables, et pour partie de zones liquides. Or, seules les zones liquides peuvent être un lieu de passage pour l'eau et contribuer au débit volumique. La vitesse moyenne de l'écoulement dans les pores, appelée vitesse de pore ou vitesse interstitielle, est ainsi égale à

$$v_p = v_s / \phi, \quad (\text{I.3})$$

où ϕ désigne la porosité (locale) du milieu. Pour un matériau poreux homogène, d'extension infinie et géométriquement isotrope, on peut en effet montrer⁴ que la porosité surfacique est égale à la porosité volumique, d'où l'équation I.3.

La perméabilité d'un milieu poreux peut être déterminée expérimentalement en appliquant un gradient de charge hydraulique entre les deux extrémités du milieu poreux et en mesurant le débit résultant. Différents modèles ont néanmoins été proposés pour des milieux poreux suffisamment simples. Le plus connu est probablement le modèle de Kozeny-Carman [GHP12], qui lie la perméabilité k d'un milieu poreux isotrope à des paramètres mesurables expérimentalement, la porosité et l'aire spécifique du milieu poreux (égale à la surface interne des pores par unité de volume du milieu poreux). Pour un empilement poreux de grains sphériques ayant tous le même diamètre d , la relation de Kozeny-Carman, parfois appelée loi d'Ergun dans ce cas particulier, s'écrit

$$k = \frac{\phi^3 d^2}{180(1 - \phi)^2}. \quad (\text{I.4})$$

À l'échelle de la taille des pores

À l'échelle d'un pore individuel, pour un fluide newtonien quasi-incompressible comme l'eau, le champ de vitesse *local* de l'écoulement est décrit par les équations de Navier-Stokes incompressibles

$$\begin{cases} \rho_f \left(\frac{\partial \underline{v}}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla \underline{v} \right) - \eta \Delta \underline{v} + \nabla P = \vec{f}_f, \\ \nabla \cdot \underline{v} = 0, \\ \underline{v} = 0 \text{ sur les parois,} \end{cases} \quad (\text{I.5})$$

ρ_f étant la masse volumique du fluide, η sa viscosité et \vec{f}_f une éventuelle densité de force appliquée sur le fluide.

En régime stationnaire, à petit nombre de Reynolds $\text{Re} = \rho_f V L / \eta$ (V et L représentent la vitesse et la taille typiques de l'écoulement), la dérivée partielle du champ de vitesse par rapport au temps est nulle et le terme non linéaire ($\underline{v} \cdot \nabla \underline{v}$) de l'équation exprimant la variation de la quantité de mouvement devient négligeable. Les équations aux dérivées partielles de Navier-Stokes se réduisent alors aux équations de Stokes,

$$\begin{cases} -\nabla P + \eta \Delta \underline{v} = 0, \\ \nabla \cdot \underline{v} = 0, \\ \underline{v} = 0 \text{ sur les parois.} \end{cases} \quad (\text{I.6})$$

Ces équations jouissent de propriétés mathématiques remarquables qui découlent de leur linéarité et qui pour certaines sont assez contre-intuitives pour qui est habitué aux écoulements visqueux dont le nombre de Reynolds n'est pas négligeable devant l'unité [KK05] : unicité de la solution et propriété de dissipation minimale lorsque les conditions aux limites sont spécifiées, additivité des solutions, réversibilité de l'écoulement, théorème de réciprocité de Lorentz. Il n'en demeure pas moins que

4. On parle parfois du principe de Delesse, du nom d'un minéralogiste français du XIX^e siècle.

leur résolution analytique est généralement impossible du fait de la complexité de la géométrie de l'espace poral dans lequel se meut le fluide le saturant, même si des expressions analytiques complexes existent dans le cas particulier d'un empilement de sphères en position générale [Noe89].

Les équations de Stokes, avec des conditions aux limites de Dirichlet, peuvent néanmoins être résolues numériquement de différentes façons, soit en se basant directement sur la formulation forte des équations aux dérivées partielles et en utilisant la méthode des différences finies, soit sur une formulation faible (parfois qualifiée de variationnelle), en utilisant la méthode des éléments finis, celle des éléments finis de frontière, ou encore une méthode spectrale. Une autre possibilité, bien adaptée lorsque le domaine fluide présente une forme complexe comme c'est le cas pour les milieux poreux, est d'utiliser la méthode lattice Boltzmann (méthode de Boltzmann sur réseau) [Suc01], dont les prémices remontent aux travaux menés par Frisch, Hasslacher et Pomeau dans les années 80 [FHP86].

Cette dernière méthode est couramment utilisée pour simuler l'écoulement d'un fluide newtonien lorsque la géométrie du domaine fluide est complexe, comme c'est le cas pour la plupart des milieux poreux. Conceptuellement, elle diffère de celles généralement utilisées pour simuler les équations de Stokes, puisqu'elle permet de résoudre numériquement non pas directement ces équations, mais l'équation dite de Boltzmann. Il s'agit d'une équation cinétique proposée à la fin du XIX^e siècle par le physicien Ludwig Boltzmann pour décrire la dynamique d'un gaz dilué, et qui est couramment appliquée à des systèmes comme des gaz classiques, des gaz porteurs de charges dans des semi-conducteurs, des métaux, ou encore en neutronique [Bal07]. L'équation de Boltzmann permet en effet de décrire la dynamique d'un ensemble de particules pour lesquelles la portée des interactions est faible comparée à la distance typique interparticulaire et pour des temps longs comparés à la durée des collisions. Un bilan des déplacements des particules dans l'espace des phases à une particule, dus aux collisions interparticulaires et aux mouvements balistiques entre collisions conduit à

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla f = \left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{coll}}. \quad (\text{I.7})$$

Dans l'équation précédente, f représente la densité réduite à un corps (la quantité $f d\vec{r} d\vec{p}$ représentant le nombre de particules situées dans un élément de volume de l'espace des phases). Déterminer la forme du terme de collision (membre de droite de l'équation I.7) constitue la principale difficulté. L'approximation du temps de relaxation, connue sous le nom d'approximation BGK (pour Bhatnagar–Gross–Krook), permet d'exprimer ce terme. Dans le cadre de cette approximation, on considère que

$$\left(\frac{df}{dt} \right)_{\text{coll}} = -\frac{f - f_0}{\tau}, \quad (\text{I.8})$$

où f_0 est une distribution d'équilibre local et où τ peut être interprété comme un temps de relaxation vers cet équilibre local. On peut montrer que dans une limite qualifiée de « hydrodynamique », cette approximation implique les équations de Navier-Stokes. C'est la raison pour laquelle la méthode de Boltzmann sur réseau permet de simuler les équations de Navier-Stokes ou de Stokes. Dans le cadre de cette méthode, le fluide est constitué de particules fictives qui se déplacent entre les nœuds d'un réseau et y subissent des collisions respectant des règles locales précises visant à simuler les équations aux dérivées partielles d'intérêt.

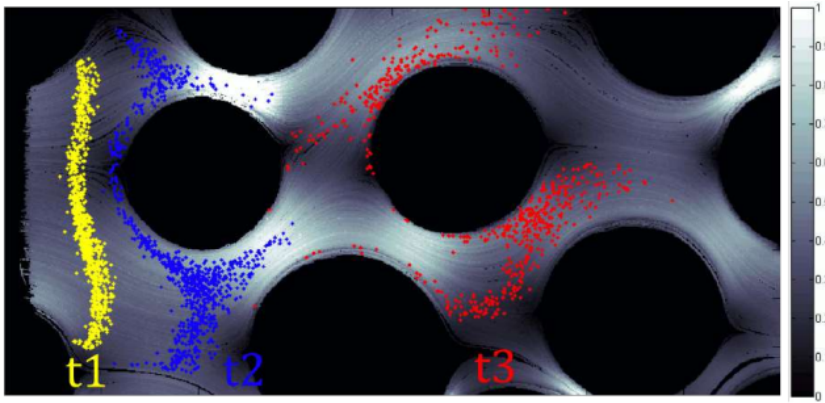


FIGURE I.1 – Illustration du régime de dispersion géométrique : évolution temporelle d’une ligne de traceurs au fil du temps au sein d’un milieu poreux bidimensionnel. (Figure issue de la thèse de Régis Turuban [Tur17]. Évolution temporelle de la ligne d’injection constituée de traceurs non diffusifs, à $t_1 = 0,75\tau_a$, $t_2 = 1,5\tau_a$ et $t_3 = 3,8\tau_a$, τ_a désignant la taille moyenne d’un pore divisé par la vitesse de pore. Le module du champ de vitesse stationnaire apparaît en niveaux de gris.)

Couplage entre advection et diffusion moléculaire

Considérons un traceur scalaire passif, c’est à-dire un soluté non réactif, parfaitement miscible dans le liquide saturant l’espace poral d’un milieu poreux, dont la présence ne modifie pas le champ de vitesse local de l’eau au sein du milieu considéré. Il s’ensuit en particulier que les molécules de soluté peuvent être considérées comme des particules ponctuelles⁵. Le transport d’une telle substance est régi par deux processus : l’advection, induite par l’écoulement du liquide, et la diffusion moléculaire, liée à l’agitation thermique.

En régime d’écoulement stationnaire, l’existence d’un coefficient de diffusion moléculaire D_m non nul permet aux molécules de soluté de « sauter » d’une ligne de courant à l’autre lors de leur transport au sein de l’espace poral du système. Mathématiquement parlant, la diffusion moléculaire joue un rôle tout à fait singulier dans ce genre de problème puisque la dynamique asymptotique obtenue (pour un temps grand devant le temps caractéristique lié au système particulier étudié, mais nous aurons l’occasion de revenir sur ce point important) diffère du tout au tout lorsque $D_m = 0$ et lorsque $D_m > 0$, même pour une valeur très petite, mais non nulle, de D_m . Le caractère singulier joué par la diffusion moléculaire dans ce genre de situation n’est pas sans rappeler le cas du mélange d’un scalaire [Vil19]. Il confère un caractère irréversible au transport en milieu poreux, quand bien même l’écoulement sous-jacent serait rampant et donc réversible, comme en témoignent les mesures macroscopiques en « écho » effectuées il y a une trentaine d’années [HP89], ainsi que des travaux beaucoup plus récents à l’échelle de la taille des pores [HLB21].

À cette échelle, le transport miscible d’une substance traçante non réactive est régi par l’équation d’advection-diffusion avec condition aux limites de Neumann (point de

5. Lorsque la taille des particules intervient, on a affaire à une toute autre catégorie de problèmes, pour lesquels la taille finie des particules [SH89 ; Ger+19 ; Mot+21], voire leur déformabilité [Rom12 ; BZG18], joue un rôle.

vue eulérien local)

$$\begin{cases} \frac{\partial c}{\partial t} + \underline{v} \cdot \nabla c &= D_m \Delta c, \\ \frac{\partial c}{\partial n} &= 0 \quad \text{sur les parois,} \end{cases} \quad (\text{I.9})$$

avec $c(x, t)$ la concentration de la substance en x à l'instant t , le champ de vitesse $\underline{v}(x, t)$ étant régi par les équations de Navier-Stokes (équation I.5) ou de Stokes (équation I.6) si le nombre de Reynolds local est sensiblement inférieur à 1.

L'importance de la diffusion moléculaire vis-à-vis de l'advection peut être quantifiée à l'aide d'un nombre sans dimension classiquement utilisé dans ce contexte, le nombre de Péclet local Pe , qui est défini comme UL/D_m où U représente la vitesse typique dans un pore (la vitesse de pore par exemple), L sa taille caractéristique et D_m le coefficient de diffusion moléculaire du contaminant dans le liquide. Le transport est dominé par l'advection lorsque $Pe \gg 1$, tandis que le transport par diffusion prédomine lorsque $Pe \ll 1$.

La figure I.1, issue de la thèse de Régis Turuban [Tur17], offre une vision lagrangienne intéressante de la complexité du transport, même dans un milieu poreux saturé constitué d'un ensemble de plots cylindriques, donc relativement simple. On constate que la ligne initialement quasiment verticale de micro-particules traçantes se déforme très fortement, au point que son caractère rectiligne initial disparaît complètement en l'espace d'un ou deux diamètres de pore sous l'effet de la non-uniformité du champ de vitesse au sein des pores et de la présence des cylindres qui font obstacle aux micro-particules.

Cet exemple illustre un phénomène général : le couplage à petite échelle entre advection et diffusion moléculaire conduit à l'apparition de phénomènes intéressants, qui émergent à l'échelle macroscopique, et que nous aurons l'occasion d'évoquer plus en détail par la suite.

Courbe de percée et distribution de temps de séjour

Lorsque l'on injecte un fluide contenant une substance chimique (traceur ou contaminant d'intérêt par exemple) en entrée d'une colonne garnie d'un matériau poreux, on ne dispose que rarement des moyens expérimentaux de suivre l'évolution spatio-temporelle du champ de concentration au sein-même du système puisqu'il est la plupart du temps opaque⁶. En revanche, un capteur placé en sortie de colonne (conductimètre, réfractomètre, fluorimètre, etc.) ou un dispositif de collecte de fractions, permet de mesurer la courbe de percée du système, c'est-à-dire l'évolution temporelle de la concentration locale ou du flux massique de soluté au droit de la sortie de la colonne. En notant L la longueur de la colonne et en considérant que l'injection du traceur se fait en $z = 0$, la mesure de la courbe de percée, qui a lieu en $z = L$, donne donc accès, suivant la modalité de détection (plan ou flux), à $c(L, t)$ (mesure dans un plan) ou à $\iint_S \underline{v}(\underline{x}, t) c(\underline{x}, t) dS / \iint_S \underline{v}(\underline{x}, t) dS$ (mesure en flux), avec S la section de sortie de l'échantillon. La courbe ainsi mesurée, qu'on appelle courbe de percée, est notée $c_s(t)$. L'évolution temporelle de $c_s(t)$ peut être complexe. En tout état de cause, elle fournit des renseignements précieux sur le transport de la substance injectée au sein du milieu poreux étudié [Vil93].

L'utilisation d'un traceur non réactif injecté en entrée de colonne pendant un laps de temps aussi bref que possible – en tout cas très petit devant le temps de séjour moyen

6. Sauf cas particulier comme lorsque le milieu poreux est transparent [Sou+20; HLB21], ou que le transport au sein du système peut être suivi par RMN [Kut+96; Leb+96; LLH97; Leh+16] ou par tomographie X [Blu+13; Che+21].

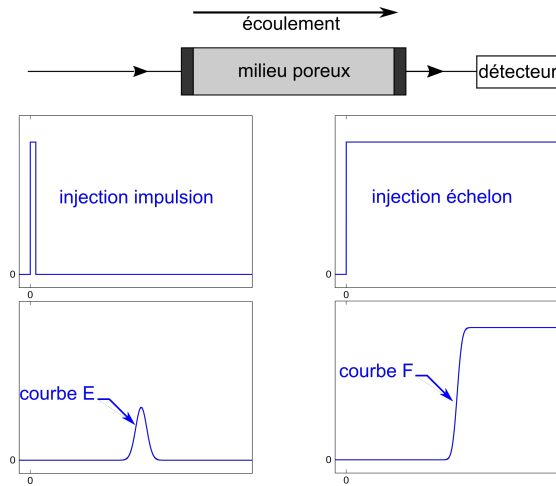


FIGURE I.2 – Principe de la mesure d’une courbe de percée. L’injection d’une impulsion permet d’obtenir la distribution de temps de séjour (courbe E), tandis que celle d’un échelon permet d’obtenir l’intégrale de cette distribution (courbe F).

– et la mesure de la courbe de percée en flux correspondante, notée E , permet d’obtenir ce qu’on appelle la distribution de temps de séjour $E(t)$. On peut également injecter un échelon de concentration et obtenir ainsi la courbe F , dont la dérivée temporelle est égale à E . La distribution de temps de séjour est complètement caractérisée par ses différents moments : généralement, on se borne à calculer le moment d’ordre un, qui correspond au temps de séjour moyen du traceur dans le milieu, et le moment centré d’ordre deux, qui est lié au coefficient de dispersion longitudinale lorsque le milieu considéré est homogène [BRR94]. La figure I.2 illustre le principe de la mesure d’une courbe de percée.

Mentionnons pour finir que la notion de courbe de percée présente certaines subtilités lorsque l’écoulement n’est pas uniforme ou que le milieu est hétérogène. C’est par exemple le cas dans un tube cylindrique de rayon a siège d’un écoulement de Poiseuille établi $v_z(r) = 2U(1 - r^2/a^2)$, r désignant la distance à l’axe (Oz) du tube et U la vitesse moyenne de l’écoulement. Dans ce cas, que nous détaillerons plus loin, lorsque le nombre de Péclet est suffisamment grand, la forme de la courbe de percée dépend de la façon dont le traceur est introduit dans le milieu (plan ou flux) et de celle dont sa concentration est mesurée (plan ou flux) [Lev98 ; KZ78]. La distribution de temps de séjour E correspond à la configuration flux en entrée / flux en sortie.

Dispersion d’un traceur en milieu poreux homogène

Lorsqu’un écoulement est établi dans un milieu poreux homogène saturé, on constate fréquemment que le déplacement quadratique moyen d’une substance traçante est proportionnel au temps. Lorsqu’une telle situation se présente, on parle de dispersion fickienne. L’existence de ce phénomène émergent – la dispersion, qu’elle soit fickienne ou pas – résulte du couplage entre advection et diffusion moléculaire que nous avons évoqué précédemment (section I.1). Le coefficient reliant le déplacement quadratique au temps écoulé est homogène à un coefficient de diffusion moléculaire ($[L^2 T^{-1}]$), mais son ordre de grandeur est souvent bien supérieur aux valeurs de coeffi-

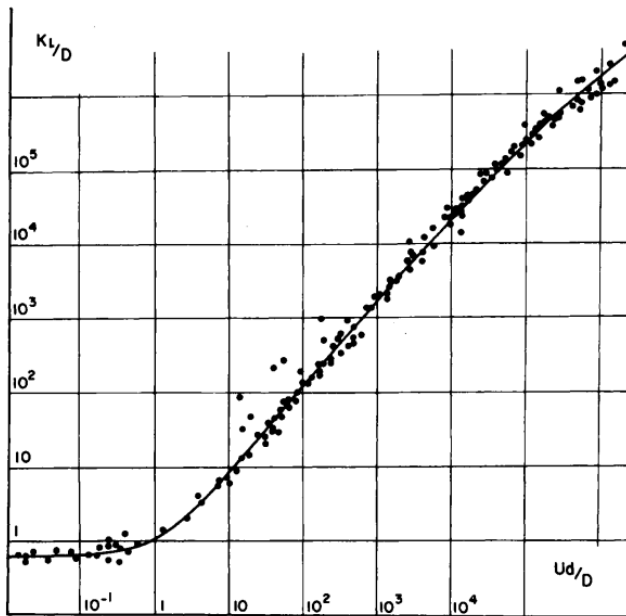


FIGURE I.3 – Évolution de $D_{||}$ en fonction de Pe : figure issue de la référence [FC71]. Pfannkuch (1963) propose des résultats similaires [Pfa63].

cients de diffusion moléculaire tabulées ou à celles auxquelles on peut s'attendre en appliquant la relation de Stokes-Einstein [GHP12].

La dimension du coefficient de dispersion longitudinale implique que $D_{||}$ est égale à un terme homogène à une longueur, appelée dispersivité longitudinale et notée $\lambda_{||}$, multiplié par la vitesse de pore v_p . Lorsque le nombre de Péclet (microscopique) est suffisamment grand (typiquement supérieur à 5), la dispersivité longitudinale ne dépend pas de Pe et correspond peu ou prou à la longueur de corrélation du champ de vitesse [FC71]. On parle dans ce cas de régime de dispersion géométrique ou mécanique.

Dans un milieu poreux homogène désordonné, cette longueur de corrélation est de l'ordre de la taille d'un pore et les nombreuses expériences de dispersion rapportées dans la littérature confirment en effet que la dispersivité est généralement du même ordre de grandeur que la taille des pores [de +13 ; Dat13]. Le coefficient (ou tenseur) de dispersion peut d'ailleurs être exprimé à partir de la fonction d'auto-corrélation des vitesses lagrangiennes au sein du fluide [Bea89 ; KB85 ; Mag90]. Par exemple, $D_{||} = \int_0^{+\infty} dt \langle (v_{||}(0) - v_p)(v_{||}(t) - v_p) \rangle$, avec $v_{||}(t)$ la composante longitudinale d'une particule de traceur au temps t , $\langle \rangle$ désignant la moyenne sur toutes les conditions initiales et l'intégrale étant prise le long de la trajectoire d'une particule. Cette formule de type Green-Kubo [Kub66], repose sur le point de vue lagrangien, fécond dans certains contextes mais qui ne sera pas abordé dans ce manuscrit⁷.

À l'échelle macroscopique, au sein d'un échantillon constitué d'un matériau poreux homogène, soumis à un écoulement stationnaire et uniforme suivant la longueur de l'échantillon, et lorsque le traceur est injecté de manière homogène sur toute la section de l'échantillon, on considère souvent que le transport du traceur est correctement

7. Les références [MLT23 ; HKK18 ; Dau+21] permettent de se faire une idée de quelques conséquences pratiques intéressantes qu'on peut tirer de ce point de vue.

modélisé par l'équation d'advection-dispersion macroscopique,

$$\frac{\partial c}{\partial t} + U \frac{\partial c}{\partial z} = D_{\parallel} \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}. \quad (\text{I.10})$$

U désigne la vitesse de pore dans le milieu poreux, $c(z, t)$ la concentration en traceur et z la coordonnée selon la longueur de l'échantillon poreux. Cette équation modélise l'évolution spatio-temporelle du champ de concentration en traceur au sein de l'échantillon. Il s'agit du modèle CDE, pour *convective dispersive equation* (ou ADE, pour *advective dispersive equation*), utilisé depuis belle lurette pour modéliser des courbes de percée, en dépit de certaines lacunes identifiées de longue date [AH57 ; Sch59].

Si l'on suppose que le milieu poreux est infiniment long et que l'injection se fait à l'aide d'une impulsion de Dirac $c(z, t = 0) = c_0 \delta(z)$, on obtient, en tout point z et pour $t > 0$,

$$c(z, t) = \frac{c_0}{\sqrt{4\pi D_{\parallel} t}} \exp\left(-\frac{(z - Ut)^2}{4D_{\parallel} t}\right). \quad (\text{I.11})$$

En supposant que la colonne est de longueur L , on trouve donc que l'évolution temporelle de la concentration en sortie de colonne c_s vaut

$$\frac{c_s(t)}{c_0} \equiv \frac{c(L, t)}{c_0} = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{\parallel} t}} \exp\left(-\frac{(L - Ut)^2}{4D_{\parallel} t}\right). \quad (\text{I.12})$$

Il s'agit-là de l'expression théorique de la courbe de percée, dans le cadre des hypothèses que nous avons mentionnées. L'écoulement ayant été supposé uniforme, la concentration en flux est égale à la concentration plane donnée par l'équation précédente. Cette équation permet donc d'obtenir la distribution de temps de séjour E .

On peut également exprimer la distribution de temps de séjour E à l'aide du nombre de volumes de pore θ , défini comme le volume de liquide injecté divisé par le volume poreux de l'échantillon ; dans le contexte particulier qui nous intéresse ici, on peut facilement montrer que θ est égal au temps adimensionné Ut/L . On obtient alors l'expression suivante

$$E(\theta) = \sqrt{\frac{\text{Pe}^M}{4\pi\theta}} \exp\left(-\frac{\text{Pe}^M}{4} \frac{(1 - \theta)^2}{\theta}\right), \quad (\text{I.13})$$

avec

$$\text{Pe}^M = \frac{LU}{D_{\parallel}} \quad (\text{I.14})$$

le nombre de Péclet macroscopique.

L'équation I.13 montre que lorsque l'on trace la distribution de temps de séjour en fonction du nombre de volumes de pore, l'allure de la courbe ne dépend que du nombre de Péclet macroscopique, comme en témoigne la figure I.4. $E(\theta)$ a une forme quasi-gaussienne lorsque $\text{Pe}^M \gg 1$ et présente une asymétrie de plus en plus significative à mesure que Pe^M décroît.

Il est intéressant de noter que dans le régime de dispersion géométrique, lorsque $D_{\parallel} = \lambda_{\parallel} U$ avec λ_{\parallel} constant, le nombre de Péclet macroscopique est constant et vaut L/λ_{\parallel} : dans ce régime de dispersion, en milieu poreux homogène, toutes les courbes $c_s(t)/c_0$ tracées en fonction de θ coïncident donc, quel que soit le débit injecté au sein de l'échantillon.

L'expression de la distribution de temps de séjour E est plus complexe lorsque la colonne est semi-infinie, voire de taille finie [vP84]. L'analyse précédente concernant le

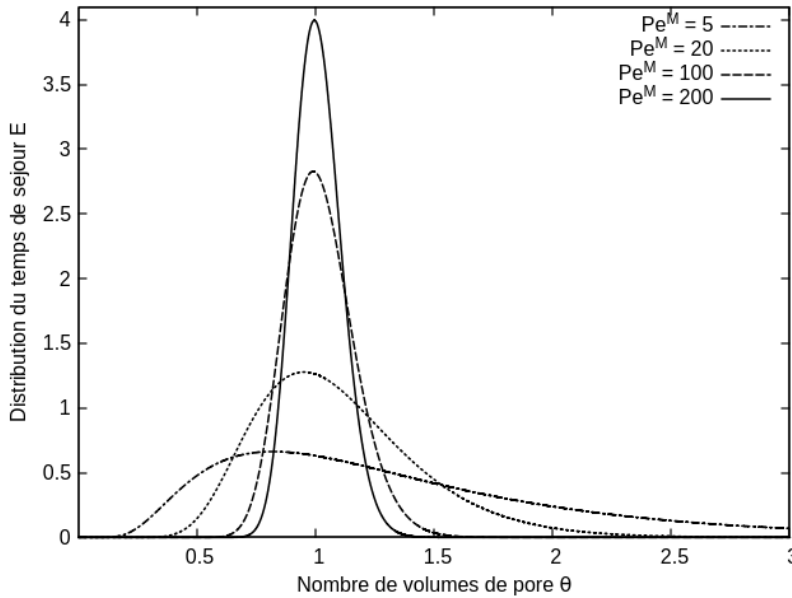


FIGURE I.4 – Distributions de temps de séjour tracées en fonction du nombre de volumes de pore injecté dans un milieu poreux homogène infini siège d'un écoulement unidirectionnel, pour différentes valeurs du nombre de Péclet macroscopique Pe^M .

rôle joué par le nombre de Péclet macroscopique et l'invariance de la courbe de percée exprimée en fonction du nombre de volumes de pore dans le régime de dispersion géométrique reste néanmoins valable dans ces cas-là. Cette invariance constitue un indicateur intéressant du type de régime dispersif à l'œuvre dans le milieu poreux, même si d'autres régimes de transport (comme le régime advectif pur que nous évoquerons plus loin) présentent cette particularité.

Nous nous sommes jusqu'ici focalisés sur la composante transversale du tenseur de dispersion, qui est la seule à intervenir lorsque l'écoulement est uniforme et unidimensionnel et que le traceur est injecté de façon homogène sur toute la section de la colonne. Signalons toutefois que lorsque ces hypothèses assez restrictives ne sont pas vérifiées, le tenseur de dispersion présente une composante transversale, même lorsque le milieu poreux étudié est homogène. Les études portant sur la dispersion transversale sont nettement moins nombreuses que celle consacrées à la composante longitudinale du tenseur de dispersion. Elle montrent néanmoins l'existence de régimes analogues à ceux décrits pour la dispersion longitudinale [Del07].

Dispersion non-fickienne d'un traceur en milieu poreux

Il arrive enfin – c'est même très courant en milieu poreux hétérogène – que le transport en milieu poreux ne soit pas justifiable d'une description purement fickienne. Plusieurs modèles multi-domaines⁸ (multiples niveaux de porosité ou de perméabilité) ont été proposés dans ce cas de figure [Ger06; KKŠ09]. Les plus simples sont

8. Deux compartiments sont généralement considérés dans ce type de modèles. Certains auteurs ont proposé des modèles effectifs comportant trois niveaux ou plus de porosité ou de perméabilité, sans que les bénéfices d'un tel niveau de compartimentation ne soient flagrants [Rod01].

le modèle à double perméabilité et le modèle MIM. Les hypothèses sous-tendant ce dernier modèle sont les suivantes : l'espace poral peut être divisé en deux zones, l'une hautement perméable (zone mobile) dans laquelle l'eau circule aisément et une autre imperméable ou quasi-imperméable (zone immobile), dans laquelle l'eau peut être considérée comme étant au repos ou stagnante. Cette situation fut considérée et modélisée pour la première fois il y a une soixantaine d'années [Dea63 ; CS64]. Dans le modèle mobile-immobile, deux champs de concentration macroscopiques distincts coexistent simultanément en tout point du système. Localement, ces deux concentrations sont couplées par une cinétique d'ordre un gouvernée par l'écart de concentration entre les deux zones. Dans un milieu dans lequel le transport est régi par le modèle MIM, les contaminants sont transportés par l'eau s'écoulant dans la zone mobile et l'échange de masse avec la zone immobile se fait par diffusion moléculaire.

$$\frac{\partial c_m}{\partial t} + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} + v_p \frac{\partial c_m}{\partial z} - D_{||} \frac{\partial^2 c_m}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{I.15})$$

$$\frac{\partial c_{im}}{\partial t} = -\omega(c_{im} - c_m), \quad (\text{I.16})$$

avec $\theta = \theta_m + \theta_{im}$. Ces deux équations aux dérivées partielles peuvent être adimensionnées comme suit

$$\frac{\partial c_m}{\partial \tau} + (R - 1) \frac{\partial c_{im}}{\partial \tau} + \frac{\partial c_m}{\partial \xi} - \frac{1}{\text{Pe}^M} \frac{\partial^2 c_m}{\partial \xi^2} = 0 \quad (\text{I.17})$$

$$\frac{\partial c_{im}}{\partial \tau} = -\Omega(c_{im} - c_m), \quad (\text{I.18})$$

avec $\xi = z/L$, $\tau = t v_p / L$, $\text{Pe}^M = \frac{v_p L}{D_{||}}$, $R = 1 + \frac{\theta_{im}}{\theta_m}$ et $\Omega = \frac{\omega L}{v_p}$.

Différentes interprétations physiques de la zone immobile, en partie fonction de la géométrie du système considéré, ont été proposées. Pour Coats et Smith [CS64] qui s'intéressaient à la dispersion dans un grès, le caractère non fickien de la dispersion est dû à l'existence de pores cul-de-sac ou de cavités en retrait du ou des cheminements principaux de l'écoulement du liquide. Pour Skopp et Warrick [SW74], il est lié à l'existence d'une couche limite massique du fait de la nullité du champ de vitesse à l'interface entre espace poral et surface des grains formant le squelette poreux. Deans [Dea63] évoque la présence d'une matrice poreuse faiblement perméable traversée par un réseau de pores plus grands qui sont le siège de l'écoulement (situation analogue à celle que nous considérerons par la suite). Van Genuchten et Wieranga [GW76] évoquent quant à eux des poches de fluide en retrait par rapport aux cheminements par lesquels transite l'écoulement.

Le modèle MIM, s'il a le mérite d'être simple et de pouvoir modéliser des phénomènes dont le modèle CDE est incapable de rendre compte, reste assez rudimentaire. Il repose en effet sur le couplage entre une équation d'advection-dispersion unidimensionnelle et une cinétique d'ordre 1, alors que les phénomènes en jeu peuvent être de nature tridimensionnelle, notamment en ce qui concerne l'impact de la diffusion moléculaire sur le transport à l'échelle macroscopique.

Signalons enfin l'existence d'approches stochastiques plus sophistiquées, qui englobent par exemple le modèle MIM, basées sur la notion de marche aléatoire à temps continu (CTRW, pour *continuous time random walk*) [MW65]. Elles ont fait l'objet d'une attention soutenue ces vingt dernières années [BS09 ; Ber+06 ; BES08 ; BB06 ; LDC08 ; DIH18].

Dispersion de Taylor-Aris

Un mécanisme particulier de dispersion, lié au couplage entre le gradient transversal du champ de vitesse au sein des pores et la composante transversale du mouvement brownien des molécules de soluté, peut également être observé dans certains cas : il s'agit de la dispersion de Taylor. Dans ce régime de dispersion, le coefficient de dispersion longitudinale varie comme Pe^2 .

Pour fixer les idées, considérons le cas de l'écoulement établi d'un fluide newtonien dans un tube cylindrique de rayon a . Il s'agit d'un écoulement de Poiseuille unidirectionnel, dont la composante longitudinale du champ de vitesse – la seule non nulle – vaut $v_z(r) = 2U(1 - r^2/a^2)$. Dans cette dernière expression, r désigne la distance à l'axe (O_z) du tube et U la vitesse moyenne de l'écoulement. Taylor, puis Aris grâce à la méthode dite des moments, ont montré dans les années 50 qu'après un temps suffisamment long, lorsque $L/U \gg a^2/D_m$ ⁹, L étant la longueur de la colonne [Tay53 ; Ari56] : i) la concentration en soluté peut être considérée comme uniforme au droit de la section du tube, c'est-à-dire que le champ de concentration en soluté dépend essentiellement de la seule coordonnée longitudinale z et du temps t ; ii) l'équation d'advection-diffusion locale (cf. équation I.9) peut être « moyennée » sur la section du tube et cette opération conduit à l'obtention d'une équation d'advection-diffusion macroscopique plus simple que l'équation locale puisqu'à coefficients constants,

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + U \frac{\partial}{\partial z} \right) \langle c \rangle = D_{TA} \frac{\partial \langle c \rangle}{\partial z^2} \quad \text{avec} \quad \langle c \rangle = \frac{2}{a^2} \int_0^a c(r, z, t) r dr; \quad (\text{I.19})$$

iii) et enfin que, dans un tube de section cylindrique, le coefficient de dispersion longitudinale de Taylor-Aris vaut¹⁰

$$D_{TA} = D_m + \frac{1}{48} \frac{a^2 U^2}{D_m}. \quad (\text{I.20})$$

La variation du coefficient de dispersion longitudinale de Taylor-Aris en fonction du rayon a du tube, de la vitesse moyenne U de l'écoulement et du coefficient de diffusion moléculaire D_m peut être expliquée qualitativement. En effet, le temps caractéristique associé au transport par diffusion moléculaire sur une distance égale au rayon du tube est de l'ordre de $\tau_{\text{diff}} = a^2/D_m$. Pendant ce laps de temps, $\langle (\Delta x)^2 \rangle \simeq U^2 \tau_{\text{diff}}^2 \simeq D_{TA} \tau_{\text{diff}}$ (en supposant que Δx suit une loi normale pour la dernière égalité), d'où $D_{TA} \propto U^2 a^2/D_m$. Ce raisonnement éclaire l'équation I.20 : une analyse plus poussée s'avère en revanche nécessaire pour mettre en évidence la présence du terme additif D_m et pour établir le coefficient numérique $1/48$, valable pour un tube cylindrique.

De façon peut-être contre-intuitive de prime abord, la loi d'échelle que nous venons d'établir pour D_{TA} montre que le coefficient de dispersion de Taylor-Aris augmente lorsque le coefficient de diffusion moléculaire diminue¹¹ : en effet, plus D_m est faible, plus le temps mis par le soluté pour diffuser dans la section du tube est important et

9. Cette inégalité signifie que le temps caractéristique lié à l'advection suivant l'axe de la colonne est très supérieur à celui lié à la diffusion moléculaire suivant la section de la colonne.

10. Outre la méthode « historique » des moments utilisée par Aris, différentes approches permettent également d'obtenir l'expression de la dispersion de Taylor-Aris : loi d'échelle basée sur l'estimation d'ordres de grandeur, théorie cinétique [Van90], processus stochastiques [GB83], méthode de la variété centrale [MR90]... La robustesse de ce résultat et la multiplicité d'approches permettant de l'établir est liée au fait qu'il s'agit finalement d'un corollaire du théorème central limite et de la théorie des processus markoviens.

11. En pratique, le terme additif supplémentaire D_m présent dans l'expression exacte donné par l'équation I.20 ne modifie pas le caractère monotone de l'évolution de D_{TA} en fonction de D_m compte tenu des ordres de grandeur en jeu.

plus les différences de vitesse entre les différents points de la section ont le temps de conduire à un étalement notable du soluté ¹².

De l'advection pure à la dispersion de Taylor-Aris : le régime pré-asymptotique

La théorie de Taylor-Aris n'est de fait valable que lorsque les molécules de soluté ont suffisamment de temps au cours de leur transit dans le système pour échantillonner l'ensemble des lignes de courant parcourant la section du tube. En pratique, l'expérience montre qu'on peut considérer que c'est le cas lorsque $Q/(LD_m) \leq 10$, Q désignant le débit dans le tube [KST89]. Si cette inégalité n'est pas vérifiée, le système se trouve en régime pré-asymptotique et la forme de la courbe de percée évolue alors avec le temps pour converger vers celle prédite par la théorie de Taylor-Aris aux temps longs. Contrairement à celui de Taylor-Aris, le régime pré-asymptotique n'est pas universel : la courbe de percée mesurée dépend de la façon dont le soluté a été introduit dans le tube. Il a fait l'objet d'études théoriques et expérimentales [KST89; TKS90; GWB92].

Aux temps très courts, le régime de transport, qu'on qualifie alors de balistique, ou d'advectif pur, peut être caractérisé analytiquement. Dans ce régime, la courbe de percée est en effet complètement gouvernée par l'expression du champ de vitesse de l'écoulement dans le tube puisque l'action de la diffusion moléculaire n'a pas le temps de se faire sentir. Supposons par exemple que la distribution initiale des molécules de soluté est uniforme sur toute la section de l'entrée du tube, que la vitesse des molécules en un point est identique à la vitesse du fluide en ce point (les molécules peuvent donc être considérées comme des particules ponctuelles), et que le transport par diffusion moléculaire est négligeable (hypothèse des temps très courts). Compte tenu de ce que $v_z(r) = 2U(1 - r^2/a^2)$ (écoulement de Poiseuille dans un tube cylindrique), si on injecte n_0 particules à $t = 0$ en $z = 0$, alors $n(L, t) = 0$ lorsque $t < \frac{L}{2U} \equiv t_0$ puisqu'aucune particule ne peut se déplacer à une vitesse supérieure à $2U$. En revanche, lorsque $t \geq t_0$, les molécules arrivant à l'extrémité du tuyau entre t et $t + dt$ sont celles telles que $r(t)$ vérifie

$$\frac{L}{t} = 2U \left(1 - \frac{r(t)^2}{a^2} \right), \quad (\text{I.21})$$

d'où

$$r(t) = a \sqrt{1 - \frac{t_0}{t}} \quad (\text{I.22})$$

Le nombre dn de particules sortant du système entre t et $t + dt$ vaut alors

$$dn = \frac{2\pi r(t) dr(t)}{\pi a^2} n_0 = \frac{n_0}{a^2} \frac{dr^2}{dt} dt \quad (\text{I.23})$$

On en déduit que pour toute valeur du temps t ,

$$c_s(t) = \frac{1}{Q} \frac{dn}{dt} = \frac{n_0}{Q} \frac{t_0}{t^2} H(t - t_0), \quad (\text{I.24})$$

H désignant la distribution de Heaviside. Cette expression correspond à la configuration plan/flux en entrée/sortie puisqu'on a supposé qu'initialement, dn était proportionnel à la surface élémentaire entre r et $r + dr$.

12. Le régime de dispersion de Taylor-Aris, et l'équation I.20 en particulier, sont notamment exploités en chimie et biochimie analytique afin de déterminer le coefficient de diffusion moléculaire D_m de différentes substances [BRR94; Cot+07; dVG08].

Soulignons à nouveau – c'est là une caractéristique du régime advectif pur dont la trace se retrouve en régime pré-asymptotique – que ce résultat n'est pas universel et est lié à la distribution spatiale initiale des molécules, que nous avons précédemment supposée uniforme sur toute la section d'entrée du tube (injection « plane »). Si nous avons supposé que l'injection avait lieu « en flux », c'est-à-dire avec une concentration initiale en molécules de soluté localement proportionnelle à l'intensité du vecteur vitesse, nous aurions obtenu (la démarche calculatoire est identique) une courbe de percée $c_s(t) \propto t^{-3}$ et non plus $\propto t^{-2}$. Plus précisément,

$$c_s(t) = \frac{2n_0 t_0^2}{Q t^3} H(t - t_0), \quad (\text{I.25})$$

ce qui correspond pour un écoulement de Poiseuille dans un tube cylindrique à une distribution de temps de séjour égale à

$$E(t) = \frac{2t_0^2}{t^3} H(t - t_0). \quad (\text{I.26})$$

Dans les deux cas, la fonction $t \mapsto c_s(t)$ présente un front raide en $t = t_0$, suivi d'une décroissance en loi de puissance, avec un exposant qui diffère suivant la modalité d'injection du soluté en entrée, en plan ou en flux. Cet exemple témoigne des difficultés que l'on peut rencontrer pour réaliser des mesures de distribution de temps de séjour lorsque le profil de vitesse n'est pas uniforme en entrée et en sortie de colonne. Dans les deux cas toujours, l'expression de la concentration en sortie de tube, normalisée par le facteur n_0/Q , en fonction du nombre de volumes de pore θ est indépendante de la longueur du tube et du débit de l'écoulement en son sein. Enfin, expérimentalement, même si la raideur du front est atténuée du fait du transport radial par diffusion moléculaire, des expériences soignées ont en effet pu mettre en évidence en sortie de capillaire cylindrique des courbes de percée présentant un front raide suivi d'une décroissance en loi de puissance [KST89; GWB92].

La figure I.5 montre l'évolution de la distribution de temps de séjour simulée à la sortie d'un tube de 3 mm de diamètre et de 14,5 cm de long pour un soluté dont le coefficient de diffusion moléculaire vaut $2,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs ont été choisies sans un souci de cohérence avec les résultats qui seront présentés dans la section suivante. On a fait varier le débit sur deux ordres de grandeur, entre 5,0 et 0,05 mL min⁻¹. On constate que pour le débit le plus élevé, 5,0 mL min⁻¹, la distribution de temps de séjour est en excellent accord avec la solution advective pure (équation I.26). À mesure que le débit diminue, et donc que les molécules de soluté ont de plus de plus de temps pour échantillonner la section du tube par diffusion moléculaire, la distribution de temps de séjour se rapproche de la solution asymptotique de Taylor-Aris. Visuellement, l'accord entre la distribution de temps de séjour simulée et le modèle de dispersion de Taylor-Aris devient très bon lorsque $Q \leq 0,08 \text{ mL min}^{-1}$, ce qui correspond à un nombre sans dimension $Q/(LD_m)$ ¹³ inférieur à 5.

I.2 Influence de la présence d'un macropore : de l'importance de la diffusion moléculaire

Plusieurs travaux ont montré qu'au voisinage de la saturation, la présence de macropores accélère l'écoulement de l'eau et le transport de contaminants dans les

13. Ce nombre peut également s'interpréter en termes de rapport de temps caractéristiques, le premier étant lié à la diffusion moléculaire suivant le plan transversal à l'axe du tube, a^2/D_m , et le second à l'advection, L/U : le rapport entre ces deux quantités vaut $a^2U/(LD_m) = \pi^{-1} Q/(LD_m)$.

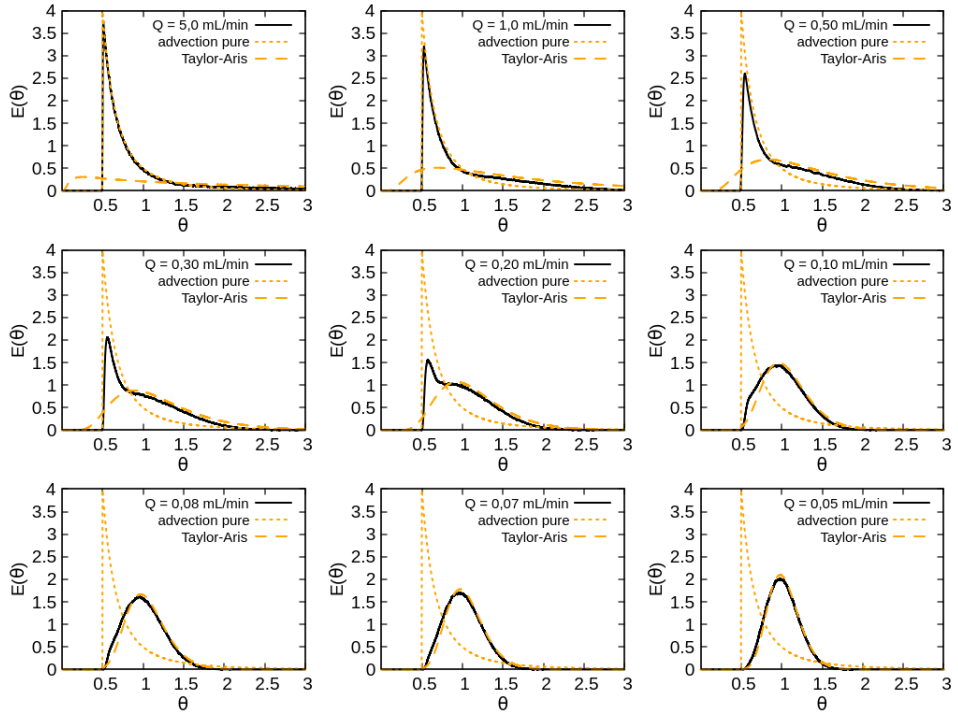


FIGURE I.5 – Du régime advectif pur à la dispersion de Taylor-Aris, dans un tube de longueur 14,5 cm, de diamètre 3 mm, avec un coefficient de diffusion moléculaire du soluté égal à $2,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Les distributions de temps de séjour calculées numériquement pour différentes valeurs du débit, allant de 5 mL min^{-1} à $0,05 \text{ mL min}^{-1}$, sont représentées en noir, tandis que les régimes de transport limites sont tracés en orange (en tireté pour la dispersion de Taylor-Aris et en pointillé pour le régime advectif pur). En coordonnées réduites, l'équation considérée pour le transport est $\frac{\partial c}{\partial \tau} + \text{Pe}^{\text{rad}}(1 - X^2 - Y^2) \frac{\partial c}{\partial Z} = \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Y^2}$, avec une injection en flux à $\tau = 0$ et une composante radiale du gradient de concentration normalisée c nulle lorsque $X^2 + Y^2 = 1$, et ce pour toute valeur de τ [TKS90]. Dans l'équation précédente, le nombre de Péclet radial Pe^{rad} est défini comme $2aU/D_m$, tandis que les variables sans dimension utilisées sont définies de la façon suivante : $\tau = D_m t/a^2$, $Z = z/a$, $X = x/a$ et $Y = y/a$, z désignant la coordonnée longitudinale le long de l'axe du tube, et x et y les coordonnées cartésiennes dans le plan transversal. La solution de cette équation a été simulée numériquement par dynamique brownienne, en calculant l'évolution de 500 000 marcheurs aléatoires avec un pas de temps adimensionné $d\tau = 10^{-4}$. Les équations stochastiques simulées sont $dZ = \text{Pe}^{\text{rad}}(1 - X^2 - Y^2)d\tau + \sqrt{2d\tau}W_Z$, $dX = \sqrt{2d\tau}W_X$ et $dY = \sqrt{2d\tau}W_Y$, (W_X, W_Y, W_Z) étant un triplet de variables aléatoires gaussiennes indépendantes et identiquement distribuées, de moyenne nulle et de variance unité. La condition limite de nullité de la composante radiale du gradient de c sur la paroi latérale du tube est assurée par réflexion dans le domaine de simulation de toute particule ayant franchi ladite paroi.

sols. Néanmoins, la situation modèle de « non-équilibre physique » dans laquelle un macropore rectiligne est plongé au sein d'un milieu poreux homogène n'a qu'assez peu été étudiée [LG97 ; GCC99 ; Phi+89 ; HB95 ; Wan+96 ; CHF92 ; Lam+09].

En physique des sols, la validité d'un modèle est généralement établie à la lumière du bon accord existant entre les courbes de percée mesurées expérimentalement et celles simulées à l'aide d'un modèle, la plupart du temps effectif. Plusieurs études ont néanmoins mis en évidence que certains paramètres effectifs censément liés au milieu poreux lui-même pouvaient varier avec le débit ou la taille du système, semant parfois le doute quant au crédit à accorder à tel ou tel modèle de transport « classique » pour un système donné [LHS97 ; GBP98]. Les milieux poreux macroporés sont concernés [HB95]. Ces variations peuvent être liées à un problème d'équifinalité, mais peuvent également refléter l'inadéquation du modèle retenu.

Même si des approches autres qu'effectives ont été proposées dans la littérature [DRC03], il n'existe pas à notre connaissance de travaux relatifs à un milieu poreux contenant un macropore dans laquelle le champ de vitesse de l'écoulement et la diffusion moléculaire du traceur sont explicitement étudiés et pris en compte vis-à-vis de leur impact sur le transport non réactif. En physique des sols, à quelques exceptions près [Bru93 ; HB94 ; LHS97], la plupart des études se contentent en effet d'introduire un coefficient de dispersion de façon *ad hoc*¹⁴.

Nous allons montrer dans cette partie que pour un milieu poreux homogène saturé (pour simplifier l'analyse et bien faire la part entre l'advection et la diffusion moléculaire) traversé par un macropore, on ne peut pas passer sous silence la diffusion moléculaire pour ne retenir que le phénomène de dispersion, qu'elle soit de Taylor ou d'origine géométrique. Le mouvement brownien des molécules de traceur peut en effet influencer fortement le transport non réactif au sein d'un tel milieu.

Milieux poreux modèles

Nous avons utilisé deux colonnes en acrylique de diamètre interne $d_{col} = 5,0$ cm et de longueur interne $L_{col} = 14,5$ cm. Un macropore, placé suivant l'axe de la colonne et entouré d'un milieu poreux artificiel, était placé dans l'une des colonnes (colonne macroporée), tandis que la seconde était entièrement garnie du même milieu poreux (colonne homogène). Le milieu poreux artificiel utilisé était constitué de billes de verre dont le diamètre était uniformément distribué entre 0,4 et 0,8 mm (diamètre moyen de 0,6 mm et indice de polydispersité de 0,18). Ce milieu poreux était en outre consolidé puisque les billes étaient collées entre elles à l'aide d'une petite quantité de résine époxy (Araldite). La colonne macroporée a été construite en insérant une tige cylindrique en Teflon de 3 mm de diamètre suivant l'axe de la colonne, avant de remplir l'espace libre avec le mélange billes-colle. La tige en Teflon a été retirée sitôt le milieu suffisamment consolidé. La présence de colle a permis au macropore de rester intact durant les expériences de percée. La porosité de la matrice poreuse est de 36%. Le volume poral de cette colonne est égal à 103,5 mL, tandis que le volume du macropore, dont le diamètre effectif est considéré comme égal au diamètre de la tige en Teflon plus le diamètre moyen des billes, est de 1,5 mL. Les dimensions de la colonne sont telles que sa longueur est égale à trois fois son diamètre, avec un macropore de diamètre cinq fois plus important que le diamètre moyen des grains constitutifs du milieu poreux et

14. La prise en compte explicite du coefficient de diffusion moléculaire est plus fréquente en hydrogéologie, en particulier dans le contexte des milieux fracturés [TFS81 ; SGF85].

un diamètre de la colonne quasiment cent fois plus important que le diamètre moyen des grains.

Des expériences complémentaires ont également été réalisées dans un tube circulaire dont les dimensions correspondent à celles du macropore (14,5 cm de long, 3 mm de diamètre) afin d'étudier le transport de solutés dans un macropore – le tube – complètement déconnecté d'une matrice poreuse environnante puisque les parois du tube sont imperméables.

Simulations numériques d'écoulement

Nous avons procédé à des simulations numériques d'écoulement à l'aide de la méthode de Boltzmann sur réseau pour cerner les principales caractéristiques d'un écoulement en milieu poreux saturé traversé par un macropore. Sur la base de l'utilisation de modèles de transport effectifs, des travaux de thèse antérieurs menés au sein du laboratoire avaient en effet suggéré que l'écoulement préférentiel au niveau du macropore faisait en quelque sorte tâche d'huile et entraînait le liquide bien au-delà des limites physiques de cette hétérogénéité¹⁵ [Lam08 ; Lam+09]. Les résultats obtenus dans le cadre de la thèse de Stéphane Batany montrent que ce scénario reposant sur un écoulement dans le macropore qui « déborderait » largement dans le milieu poreux avoisinant, nettement au-delà des limites du macropore, n'est pas conforme aux résultats des simulations numériques à l'échelle de la taille des pores.

Les simulations ont été menées à deux dimensions, avec des vitesses de Darcy moyennes cohérentes avec celles utilisées dans les expériences que nous évoquerons plus loin, dans un milieu poreux hétérogène obtenu numériquement, constitué d'un assemblage homogène de disques traversé par un macropore. Le macropore a été créé en fixant ses bornes (qualifiées par la suite de limites théoriques du macropore) et en retirant tous les disques compris entièrement dans les limites théoriques ou ayant une intersection non réduite à l'ensemble vide avec le domaine bidimensionnel ainsi défini. Les détails techniques liés aux simulations figurent dans la thèse de Stéphane Batany [Bat16]. Le schéma numérique utilisé, D2Q9i [ZH97], et implémenté a été validé en simulant un écoulement de Poiseuille à deux dimensions, entre deux plans parallèles.

Nous avons appliqué différents gradients de pression entre l'entrée et la sortie du milieu poreux numérique traversé par un macropore. Quelle que soit la valeur du gradient de pression, les simulations mettent en évidence la très grande hétérogénéité de la vitesse au sein du système. Pour la géométrie retenue (rectangle de 3,7 cm de long, de 1,23 cm de large, avec un macropore de largeur théorique égale à 0,30 cm), les résultats numériques obtenus témoignent de la très grande hétérogénéité de l'intensité du champ de vitesse, puisque la vitesse moyenne dans le macropore était environ 2500 fois plus importante que celle dans le cœur de la matrice poreuse. La vitesse de l'eau dans la matrice poreuse peut donc être considérée comme négligeable par rapport à celle régnant dans le macropore.

La figure I.6 montre que l'écoulement simulé est essentiellement unidimensionnel, avec environ un ordre de grandeur d'écart entre les composantes longitudinale et transversale du vecteur vitesse dans le macropore et son voisinage immédiat. La

15. La comparaison entre données de percée obtenues expérimentalement et simulations effectives de transport a conduit Lamy *et coll.* à proposer que l'écoulement préférentiel occupe 50 % de la section de la colonne (qui faisait 10 cm de diamètre, 27 cm de long, et contenait un macropore cylindrique de rayon égal à 0,5 cm, entouré de sable d'Hostun constitué de grains dont le diamètre moyen valait 0,9 mm), alors que physiquement, le macropore n'en occupe que 1 %.

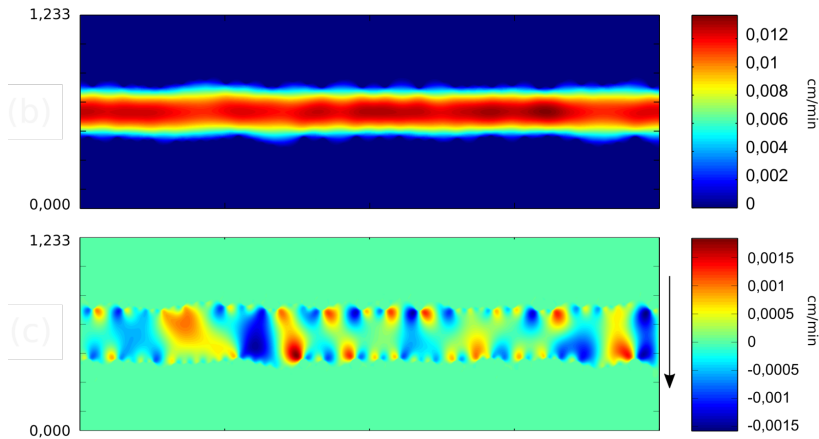


FIGURE I.6 – Composantes longitudinale (en haut) et transversale (en bas) du champ de vitesse simulé à l'aide de la méthode de Boltzmann sur réseau. Pour cette simulation, la vitesse de Darcy vaut $2,4 \times 10^{-2} \text{ cm min}^{-1}$.

composante transversale de la vitesse est un peu plus marquée à proximité des bords du macropore, du fait de la présence de grains que l'écoulement contourne. Ces lignes de courant zigzagantes sont susceptibles de contribuer au transfert du soluté dans la matrice poreuse, un peu plus en tout cas que si les bords du macropore étaient rigoureusement rectilignes, même si cet effet reste probablement assez modeste.

Le profil de la composante longitudinale de la vitesse présente des similarités avec le profil parabolique d'un écoulement de Poiseuille, sauf à proximité immédiate des bords du macropore, puisque les limites théoriques de ce dernier n'agissent pas comme une paroi pleine imposant une condition limite de non glissement. La figure I.7 montre que le profil de vitesse longitudinale présente une inflexion avec une diminution progressive de la composante longitudinale et finit par se raccorder à une vitesse approximativement égale à la vitesse de pore dans la matrice poreuse. À ce propos, la largeur de l'échantillon numérique semble suffisante pour se prémunir de tout effet de bord puisque la vitesse atteint une valeur constante dans le cœur de l'échantillon, et ne semble donc pas affectée par la présence des extrémités latérales du domaine de simulation.

Enfin, les simulations effectuées montrent que les valeurs du champ de vitesse en tout point du milieu poreux considéré sont proportionnelles au débit injecté. L'allure du profil de vitesse n'est donc pas affectée par la valeur du débit et les profils normalisés par la valeur de la vitesse moyenne dans le système se superposent. Toutes les simulations effectuées relèvent donc du régime laminaire.

Nous nous sommes finalement intéressés à l'influence de la taille du macropore et de la taille moyenne des disques constituant le milieu poreux sur l'écoulement. Trois milieux poreux distincts, de longueurs et de largeurs identiques, constitués de disques dont les diamètres étaient distribués uniformément entre deux valeurs extrêmes ayant un rapport de 1,25 entre elles, ont été créés. La taille moyenne des disques était égale à 0,45 mm, 0,57 mm et 0,79 mm. On a également fait varier la taille du macropore pour chacun de ces trois milieux poreux, en considérant qu'il occupait 10, 20, 40 ou 70 % de la largeur de l'échantillon.

Il ressort des simulations numériques d'écoulement qu'il existe une « zone d'écoule-

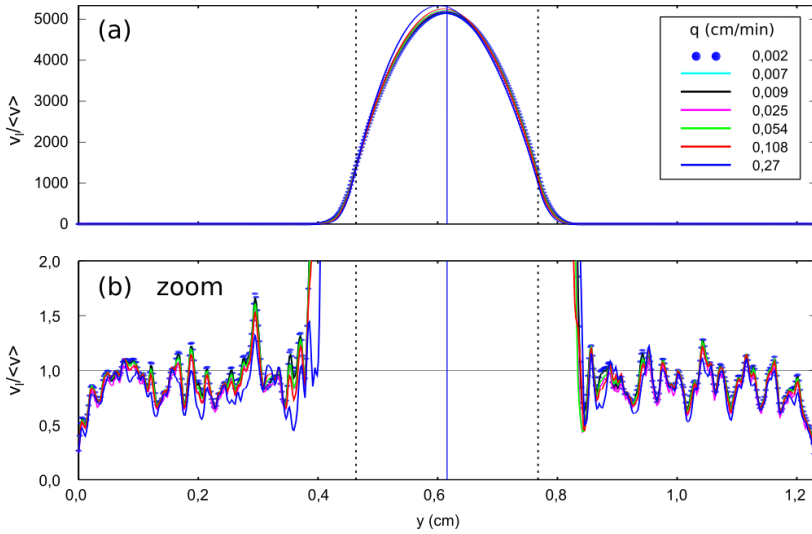


FIGURE I.7 – Profils de vitesse normalisés par la vitesse de Darcy obtenus en moyennant la composante longitudinale du champ de vitesse calculée à l’aide de la méthode de Boltzmann sur réseau en fonction de la distance à l’axe du macropore.

ment renforcé » dans la matrice poreuse. Cette zone correspond à la partie de la matrice poreuse dans laquelle la vitesse est sensiblement supérieure à la vitesse moyenne calculée à bonne distance des limites du macropore. La taille de cette zone peut être mesurée en comparant le profil de vitesse obtenu en présence et en l’absence de macropore. On définit la longueur d’influence du macropore comme la distance entre la limite théorique du macropore et la zone du macropore à partir de laquelle l’écart relatif entre les deux profils de vitesse devient inférieur à 10^{-3} . Quels que soient la taille du macropore et le diamètre moyen des disques, les simulations montrent que la taille de la zone d’écoulement renforcé est du même ordre de grandeur (à moins de 30 % près) que le diamètre moyen des grains. On constate également une légère augmentation de la taille de cette zone avec la taille du macropore, mais l’influence de la taille de l’hétérogénéité apparaît comme mineure comparé au rôle joué par la taille des grains. Les simulations montrent également que la taille de cette zone est indépendante du débit.

Les résultats que nous avons obtenus sont cohérents avec les conclusions issues de plusieurs études antérieures portant sur la caractérisation de l’écoulement à l’interface entre une zone d’écoulement libre et un milieu poreux. Ce type d’écoulement interfacial a notamment été étudié dans le contexte des milieux poreux fracturés [Ber89], et constitue un champ de recherche toujours actif [LW06]. Un liquide newtonien s’écoulant dans un canal parallèle à un milieu poreux exerce en effet une contrainte de cisaillement d’origine visqueuse sur le liquide qui se trouve entre les grains bordant le milieu poreux. Beavers et Joseph, avec le concours ultérieur de Saffman, furent les premiers à proposer un modèle rendant compte de ce phénomène, via une condition limite de glissement à l’interface milieu libre / milieu poreux [BJ67]. La zone d’écoulement renforcé a notamment été étudiée expérimentalement par PIV [Wan+96 ; ART09]. Conformément aux résultats issus de nos simulations, ces expériences montrent que l’épaisseur de la zone d’écoulement renforcé est modeste, et qu’elle représente tout au plus l’équivalent

de quelques diamètres de grains. Ces expériences montrent également que le profil de vitesse dans le canal a une allure quasi-parabolique, qui rappelle le profil d'un écoulement de Poiseuille obtenu pour un écoulement laminaire dans un tube rectiligne.

Modélisation double darcéenne

Les simulations précédentes témoignent du fait qu'en bonne approximation, l'écoulement dans une colonne macroporée peut être considéré comme la juxtaposition de deux écoulements darcéens indépendants. Les simulations à l'échelle de la taille des pores montrent en effet qu'il existe un écoulement préférentiel au droit du macropore et de son voisinage immédiat, sur une taille typique de l'ordre de la taille moyenne des grains constitutifs de la matrice poreuse. Cet écoulement préférentiel est essentiellement unidirectionnel puisqu'au sein du macropore et de la zone d'écoulement renforcé, il y a environ un ordre de grandeur d'écart entre la composante longitudinale, qui domine le vecteur vitesse, et la composante transversale de la vitesse. L'écoulement dans la matrice poreuse environnante est beaucoup plus lent, avec pas ou peu d'échange de quantité de mouvement vis-à-vis de la zone qui est le siège de l'écoulement préférentiel.

En négligeant en première approximation cette zone d'écoulement renforcé dont l'extension spatiale est assez faible, on peut supposer qu'on a deux milieux poreux, M_0 (le macropore, qui occupe la portion $0 \leq r \leq a = d_{\text{macro}}/2$ de la colonne) et M_1 (le milieu poreux entourant le macropore, qui occupe la zone $a \leq r \leq b = d_{\text{col}}/2$, b étant le rayon de la colonne), de conductivités hydrauliques à saturation respectives K_0 et K_1 . Le débit transitant par la totalité de l'échantillon est noté Q , celui traversant M_0 est noté Q_0 et celui traversant M_1 est noté Q_1 . Le milieu poreux étant saturé en eau et l'eau pouvant être considérée comme incompressible, $Q = Q_0 + Q_1$. En vertu de la loi de Darcy, $SK_{\text{eq}} = S_0K_0 + S_1K_1$ avec $S = \pi b^2$, la surface de la section de l'échantillon, $S_0 = \pi a^2$ et $S_1 = \pi(b^2 - a^2)$, les surfaces respectives des sections correspondant au macropore et au milieu poreux qui l'entoure. Le rapport Q_0/Q vaut donc $(1 + \frac{S_1K_1}{S_0K_0})^{-1}$. D'autre part,

$$\frac{v_{\text{mat}}}{v_{\text{macro}}} = \frac{1}{\phi} \frac{k_{\text{mat}}}{k_{\text{macro}}}, \quad (\text{I.27})$$

avec v_{mat} la vitesse de pore dans le milieu poreux, v_{macro} la vitesse de Darcy dans le macropore, $k_{\text{macro}} = a^2/8$ d'après la loi de Poiseuille et $k_{\text{mat}} = d_g^2 \phi^3 / (180(1 - \phi)^2)$ d'après la relation de Kozeny-Carman (équation I.4). En conséquence, on s'attend à ce que

$$\frac{v_{\text{mat}}}{v_{\text{macro}}} = \frac{8\phi^2}{180(1 - \phi)^2} \frac{d_g^2}{a^2}. \quad (\text{I.28})$$

La porosité d'un empilement aléatoire de sphères de tailles différentes étant comprise entre 0,32 et 0,36 lorsque l'indice de polydispersité est inférieur à 0,40 [DW14; FG09], et compte tenu de ce que $d_g \approx 0,6$ mm, on en déduit que $v_{\text{mat}}/v_{\text{macro}} \approx 0,002$ pour la colonne macroporée considérée dans cette étude.

D'après ce calcul approximatif, on s'attend à ce qu'environ 82 % de l'eau introduite dans la colonne macroporée transite par le macropore. Cette estimation est cohérente avec les courbes de percée mesurées à débit élevé, $3,27 \text{ mL min}^{-1}$, qui montrent qu'expérimentalement, environ 90 % de l'eau transite de manière « rapide » dans la colonne [Bat16].

Signalons enfin que si cette description simplifiée double-darcéenne est compatible dans les grandes lignes avec les résultats obtenus par simulation à l'échelle de la taille des pores à l'aide de la méthode de Boltzmann sur réseau et avec les résultats

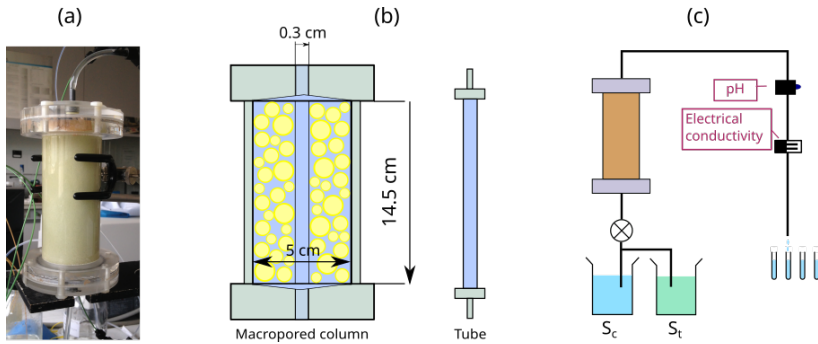


FIGURE I.8 – À gauche : photographie de la colonne contenant un macropore. Au centre : schéma représentant la colonne contenant un macropore et le tube utilisé. À droite : principe du montage expérimental ; la colonne (ici représentée) ou le tube est saturé(e) et l'écoulement se fait du bas vers le haut en injectant la solution de conditionnement, puis la solution traçante pendant une durée prédéfinie, puis de nouveau la solution de conditionnement.

expérimentaux, il faut néanmoins veiller à ne pas en tirer de conclusion trop hâtive vis-à-vis du transport non réactif. Une modélisation effective satisfaisante du point de vue de l'écoulement peut s'avérer être insuffisante lorsqu'on s'intéresse au transport. Considérons pour s'en convaincre le cas d'un tube cylindrique : du point de vue du débit, ce système peut être modélisé de façon darcéenne, comme un milieu poreux de perméabilité $d_{\text{tube}}^2/32$, mais du point de vue du transport, il est nécessaire de connaître le champ de vitesse pour pouvoir modéliser la courbe de percée. C'est bien la connaissance du profil parabolique de l'écoulement de Poiseuille qui permet de calculer l'expression du coefficient de dispersion longitudinale de Taylor-Aris. Si les lois de l'hydrodynamique imposaient au champ de vitesse d'être uniforme et donc égal à sa valeur moyenne sur toute la section d'un tube cylindrique (ce qui est peu ou prou la façon simplifiée avec laquelle le champ de vitesse peut être considéré dans le cadre d'une approche effective darcéenne), la dispersion de Taylor n'existerait tout simplement pas. Cet exemple illustre le fait qu'une modélisation effective satisfaisante de l'écoulement peut être notoirement insuffisante dès lors qu'on s'intéresse au transport non réactif d'un soluté. Les simulations à l'échelle de la taille des pores montrent d'ailleurs que le profil de vitesse longitudinale n'est absolument pas uniforme, ni dans le macropore, ni dans la zone d'écoulement renforcé, et donc que l'approche effective double-darcéenne, justifiée pour l'écoulement, ne peut être utilisée pour rendre compte du transport dans la colonne macroporée.

Transport non réactif : protocole expérimental

Deux types d'expériences différentes de transport non réactif ont été conduites : des mesures conductimétriques de courbes de percée en sortie de colonne, que nous discuterons en détail, et un suivi du transport au sein des colonnes par IRM, que nous évoquerons plus rapidement.

Les mesures classiques de courbes de percée ont été effectuées en injectant des

solutions aqueuses de bromure de potassium KBr¹⁶. Deux solutions ont été préparées par dissolution d'une poudre de KBr dans de l'eau ultrapure : une solution de conditionnement à $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et une solution traçante à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, c'est-à-dire dix fois plus concentrée en ions bromure. Des percées ont également été réalisées à l'aide de solutions de bromure de potassium préparées dans un mélange glycérol-eau. Le glycérol, de formule brute $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, est environ 1500 fois plus visqueux que l'eau pure à 20°C ; on peut donc obtenir un liquide newtonien dont la viscosité est comprise entre celle de l'eau et celle du glycérol en mélangeant ces deux liquides. Nous avons utilisé un mélange de cette nature pour diminuer le coefficient de diffusion moléculaire de l'ion bromure. Deux solutions de bromure de potassium ont été préparées dans un mélange glycérol-eau dont la fraction massique en glycérol était de 50 % : une solution de conditionnement à $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ et une solution traçante à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en ions bromure. À 20°C , pour une fraction massique en glycérol égale à 50 %, la viscosité d'un mélange glycérol-eau est six fois plus élevée que celle de l'eau pure [Che08]. En vertu de la relation de Stokes-Einstein, on s'attend donc à ce que le coefficient de diffusion moléculaire de l'ion bromure soit six fois plus petit dans ce mélange qu'il ne l'est dans l'eau pure à cette température (dans l'eau pure à 20°C , le coefficient de diffusion moléculaire de l'ion bromure vaut $D_m = 2,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [BR98]).

Ces solutions ont été injectées dans la colonne macroporée ou dans le tube, du bas vers le haut, à l'aide d'une pompe péristaltique (Ismatec ISM834A), connectée à un dispositif de chromatographie liquide basse pression (ÄKTAprime) permettant en particulier de mesurer la conductivité électrique en sortie de colonne ou de tube. Les milieux poreux utilisés et un schéma du montage expérimental sont représentés sur la figure I.8. Des fractions ont également été collectées en sortie de système afin de mesurer a posteriori la concentration en ions bromure par chromatographie ionique (ICS-2100, Dionex). Une calibration préalable a permis d'établir que la conductivité électrique dépend linéairement de la concentration en ion bromure dans la gamme de travail. La valeur de la conductivité électrique peut donc être utilisée pour mesurer continûment la concentration en ions bromure en sortie de colonne.

La colonne macroporée ou le tube ont été saturés avec une solution de conditionnement avant chaque expérience. Chaque expérience de percée démarrait avec l'introduction de trois à cinq volumes poreux de solution de conditionnement, le temps de stabiliser le pH et la conductivité électrique mesurés en sortie de colonne ou de tube ; on introduisait ensuite 5 mL de solution traçante, puis à nouveau entre trois et cinq volumes poreux de solution de conditionnement. Les expériences ont été réalisées pour différents débits d'injection Q , couvrant deux ordres de grandeur : 5,0, 2,0, 1,0, 0,50, 0,20, 0,10 et 0,050 mL min^{-1} . Les vitesses de Darcy correspondantes ($q = 4Q/(\pi d_{\text{col}}^2)$) sont : $2,5 \times 10^{-1}$, $1,0 \times 10^{-1}$, $5,1 \times 10^{-2}$, $2,5 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-2}$, $5,1 \times 10^{-3}$ et $2,5 \times 10^{-3} \text{ cm min}^{-1}$.

Le choix de cette gamme de débits garantit la laminarité de l'écoulement, tout en balayant une gamme de nombres de Péclet sur deux ordres de grandeur en ce qui concerne le transport non réactif.

Chaque courbe de percée a été mesurée à trois reprises, sauf pour le débit le plus faible, pour vérifier la répétabilité des résultats expérimentaux et quantifier l'incertitude les affectant.

16. Nous avons vérifié expérimentalement que l'ion bromure était un bon traceur de l'eau dans les systèmes utilisés, en procédant à des mesures de cinétique d'adsorption pendant 72 h et d'isothermes d'adsorption pour différentes concentrations initiales de bromure de potassium. La quantité de bromure adsorbé était négligeable dans tous les cas.

Nous avons également réalisé le même type d'expériences dans la colonne macroporée, en l'insérant dans un IRM muni d'une antenne ^1H 20 MHz et en suivant le transport dans le système non pas du bromure de potassium, qui est « invisible » en résonance magnétique nucléaire, mais d'un complexe de gadolinium. L'ion gadolinium Gd^{3+} comporte en effet sept électrons célibataires et est donc fortement paramagnétique, ce qui lui confère d'excellentes propriétés contrastantes en imagerie par résonance magnétique¹⁷, fréquemment exploitées en imagerie médicale. L'ion gadolinium étant toxique pour l'être humain (il peut se substituer au calcium dans les os), il est souvent utilisé chez l'homme sous forme complexée, notamment avec du DTPA (Gd-DTPA, gadopentétate de diméglumine). C'est sous cette dernière forme que nous l'avons employé dans les expériences de suivi IRM, en acquérant des images pondérées en le temps de relaxation spin-réseau T_1 [KV18; Blü00; Cal93]. Ce temps est en effet sensible à la concentration locale en Gd-DTPA. La séquence IRM utilisée permet de suivre de façon qualitative l'évolution temporelle du champ de concentration en Gd-DTPA dans la colonne. Des expériences d'imagerie ont réalisées pour trois débits différents, $Q = 1,0, 0,10$ et $0,05 \text{ mL min}^{-1}$. L'expérience a été conduite dans les trois cas en injectant $5,0 \text{ mL}$ de solution traçante concentrée à $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ en Gd-DTPA.

Transport non réactif : courbes de percée mesurées et discussion

Les courbes de percée mesurées en sortie de colonne ou de tube ont été normalisées pour faciliter leur comparaison. Nous avons donc systématiquement représenté la concentration normalisée $c(t) = (C(t) - C_{\min}) / (C_0 - C_{\min})$, $C(t)$ étant la concentration mesurée au temps t en sortie de système, C_0 la concentration en soluté dans la solution traçante et C_{\min} la concentration en soluté dans la solution de conditionnement, en fonction du nombre de volumes de pore $V(t)/V_0 \equiv \theta$, $V(t)$ étant le volume de solution introduit au temps t et V_0 le volume de l'espace poral du milieu poreux considéré, en prenant soin de retrancher le volume mort du système expérimental.

Les courbes de percée normalisées obtenues suite à l'injection des solutions aqueuses de bromure de potassium pour différents débits d'injection sont représentées sur la figure I.9. On constate qu'elles sont toutes fortement asymétriques, avec une première phase de croissance rapide, suivie d'une décroissance plus lente. La percée du soluté démarre très rapidement, pour un nombre de volumes de pore inférieur à 0,02 et la concentration normalisée atteint une valeur maximale comprise entre 0,20 et 0,80, fonction du débit injecté. La concentration en ion bromure devient quasi-nulle lorsque le volume introduit dépasse un demi volume poreux. L'éluion précoce observée est liée à l'écoulement préférentiel dans le macropore et son voisinage immédiat.

Le résultat le plus frappant est néanmoins le suivant : contrairement à ce qu'on peut observer en milieu poreux homogène en régime de dispersion géométrique (quand le nombre de Péclet macroscopique est égal à la longueur de la colonne divisée par la dispersivité longitudinale du milieu), les courbes de percée normalisées ne se superposent pas, sauf approximativement lorsque $Q \geq 1,0 \text{ mL min}^{-1}$. D'autre part, à débit suffisamment élevé ($Q \geq 0,50 \text{ mL min}^{-1}$), les courbes de percée présentent un unique pic, tandis que lorsque le débit est plus faible, une zone d'inflexion apparaît au droit de la phase croissante des courbes de percée. Cette zone s'étend à mesure que le débit décroît et prend l'allure d'un plateau pour le plus petit débit testé. Cette inflexion

17. La présence d'une substance paramagnétique à proximité des protons contenus dans les molécules d'eau affecte en effet leur temps de relaxation après qu'ils ont été soumis à une impulsion électromagnétique. C'est cet effet des ions gadolinium sur la relaxation des spins des protons contenus dans les molécules d'eau, dont l'intensité dépend de la concentration en ions gadolinium, que l'IRM permet de mesurer.

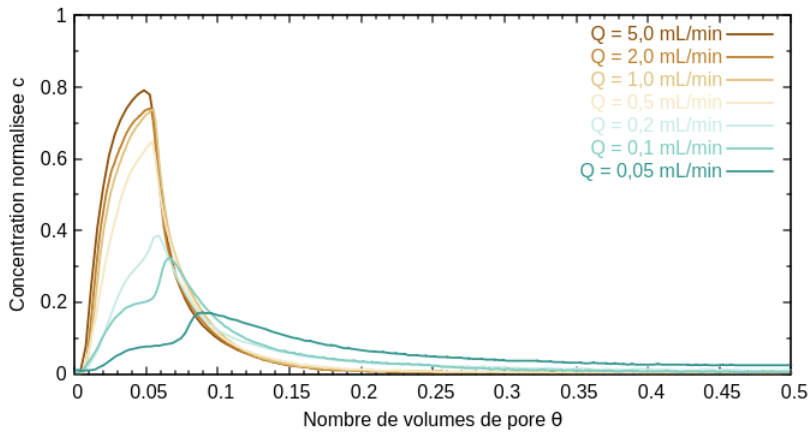


FIGURE I.9 – Courbes de percée mesurées en sortie de colonne macroporée en injectant des solutions aqueuses de bromure de potassium à différents débits, allant de $5,0$ à $0,05 \text{ mL min}^{-1}$.

prononcée suggère l'existence d'une esquisse de bimodalité. Il n'est rien comme nous l'expliquerons plus loin ; ce plateau ne constitue pas les prémices d'un second pic.

Nous avons également procédé à des expériences de percée en injectant dans la colonne macroporée des solutions de bromure de potassium préparées dans un mélange glycérol-eau, pour trois débits Q différents, $1,0$, $0,50$ et $0,10 \text{ mL min}^{-1}$, qui correspondent à des vitesses de Darcy q valant respectivement $5,1 \times 10^{-2}$, $2,5 \times 10^{-2}$, et $5,1 \times 10^{-3} \text{ cm min}^{-1}$. Les courbes de percée normalisées obtenues sont visibles sur la figure I.10. Ces courbes présentent une allure très différente de celles obtenues avec des solutions aqueuses de bromure de potassium, sans ajout de glycérol. D'une part, elles présentent toutes trois la même allure, indépendamment de la valeur du débit injecté, et sont quasiment superposables, alors même que les débits maximum et minimum diffèrent d'un facteur dix. D'autre part, ces courbes de percée ne présentent aucune inflexion lorsque le débit est inférieur à $0,50 \text{ mL min}^{-1}$. Enfin, elles ressemblent toutes trois fortement à celle obtenue à débit élevé en l'absence de glycérol (courbe tracée en orange sur la figure I.10).

Comme rappelé dans la première partie de ce chapitre, à l'échelle de la taille des pores, seuls deux processus affectent le transport des ions bromure : l'advection par le champ de vitesse de l'écoulement d'une part, et la diffusion moléculaire d'autre part. Pour un débit donné, c'est-à-dire pour un champ de vitesse donné, c'est donc la composante diffusive du transport qui est responsable des différences observées entre les courbes de percée obtenues avec des solutions aqueuses et celles mesurées avec des solutions préparées en mélangeant de l'eau et du glycérol. Le transport des ions bromure par diffusion moléculaire est fortement ralenti dans le mélange glycérol-eau puisque la viscosité de ce mélange est environ six fois plus élevée que celle de l'eau, et que le coefficient de diffusion moléculaire des ions bromure dans un tel mélange est donc environ six fois plus faible qu'en solution aqueuse. La valeur du coefficient de diffusion joue donc un rôle important sur la forme des courbes de percée, rôle qui est souvent « invisible » en milieu poreux homogène, puisqu'en régime de dispersion géométrique, comme expliqué dans la section I.1, le coefficient de dispersion longitudinale ne dépend que du rapport entre la longueur de la colonne L et le coefficient

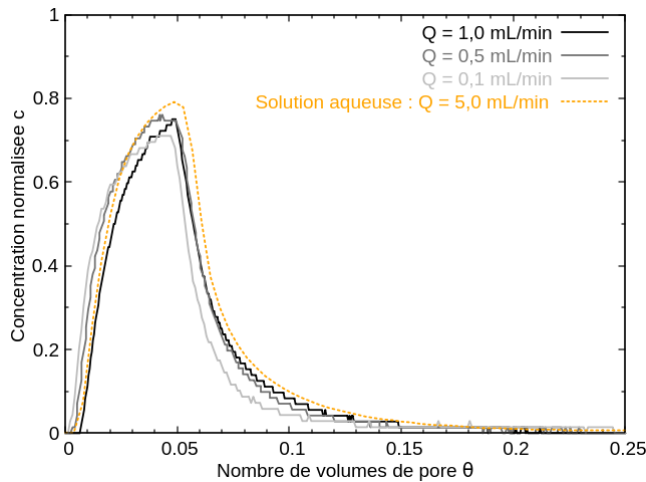


FIGURE I.10 – Courbes de percée mesurées en sortie de colonne macroporée en injectant du bromure de potassium dissout dans un mélange glycérol-eau à 1,0, 0,50 et 0,10 mL min⁻¹, et comparaison avec la courbe de percée obtenue pour une solution aqueuse de KBr (représentée en orange) mesurée au débit maximum testé, 5,0 mL min⁻¹.

de dispersivité longitudinale $\lambda_{||}$.

Nous allons maintenant montrer que l'influence majeure de ce coefficient est liée au contrôle que le processus de transport par diffusion exerce sur l'échange de masse latéral entre le macropore et la matrice poreuse qui l'entoure. Lorsque le transport par diffusion est limité, comme c'est le cas avec le mélange glycérol-eau, ou encore que le transport advectif est dominant, lorsque le débit d'injection est suffisamment élevé par exemple, le transport des ions bromure est fortement localisé dans le macropore et l'échange de masse avec la matrice poreuse est négligeable.

Afin d'évaluer l'impact de ce transport de masse entre le macropore et la matrice poreuse environnante, nous avons comparé les courbes de percée mesurées en sortie de colonne macroporée avec celles obtenues à la sortie d'un macropore complètement isolé vis-à-vis d'un quelconque environnement extérieur, un tube en l'occurrence. Ces expériences avaient pour but d'étudier l'influence du seul macropore sur la percée, sans influence de la matrice poreuse avoisinante. Nous avons pour ce faire utilisé un tube cylindrique dont le diamètre et la longueur étaient identiques à ceux du macropore de la colonne macroporée. Les courbes de percée normalisées mesurées en sortie de tube sont représentées sur la figure I.11. Le volume introduit a été normalisé par le volume de la colonne macroporée pour pouvoir comparer plus facilement les courbes de percée obtenues pour ces deux systèmes. Lorsque le débit est inférieur à 0,2 mL min⁻¹, les courbes de percée ont une allure rectangulaire qui rappelle la forme de l'injection en tête de système, à savoir un créneau de 5,0 mL de solution traçante. En revanche, lorsque le débit est supérieur à 1,0 mL min⁻¹, les courbes de percée sont asymétriques, l'élution présente une queue significative, la valeur maximum atteinte par la concentration normalisée devient strictement inférieure à 1 et décroît à mesure que le débit augmente. La transition entre ces deux régimes est pilotée par le nombre sans dimension $\mathcal{P} = Q/(D_m L_{col})$. $1/\mathcal{P}$ correspond au rapport entre la valeur moyenne du temps de séjour du soluté dans le macropore et le temps caractéristique requis pour

que le soluté puisse diffuser transversalement sur une distance égale au diamètre du macropore. Le transport est donc dominé par l'advection lorsque $\mathcal{P} \gg 1$, auquel cas la courbe de percée est fortement asymétrique, tandis qu'elle est symétrique lorsque $\mathcal{P} \ll 1$, quand le transport est dominé par la diffusion. Le premier cas correspond au régime pré-asymptotique, voire advectif pur, que nous avons évoqué précédemment, tandis que le second correspond à la situation dans laquelle on observe le régime de dispersion de Taylor-Aris. Ces différents régimes de transport sont quelque peu lissés par le type d'injection réalisé en tête de système, puisque 5,0 mL de traceur ont été injectés dans un tube dont le volume intérieur était de 1,0 mL. Ils restent cependant visibles : la figure I.11 montre que les courbes de percée obtenues pour les deux débits les plus élevés sont nettement asymétriques, et que l'asymétrie est encore plus prononcée pour la courbe correspondant au débit le plus élevé. Les courbes de percée présentent en revanche une allure symétrique pour les deux débits les plus faibles que nous avons utilisés : elles ressemblent de plus en plus au créneau de solution traçante injecté en tête de système à mesure que le débit décroît car le coefficient de dispersion de Taylor-Aris, proportionnel au carré de la vitesse moyenne de l'écoulement, diminue lorsque le débit décroît : les coins du créneau sont donc de moins en moins « érodés » par la dispersion lorsque le débit diminue.

En effet, lorsqu'on injecte une concentration impulsionnelle dans un tube cylindrique, sous réserve que les conditions du régime de dispersion de Taylor-Aris soient bien satisfaites, l'étalement du pic de concentration lorsque ce dernier atteint la sortie du tube vaut environ $\ell_{TA} = (D_{TA}L/U)^{1/2}$. Quand on injecte un créneau pendant un temps fini en tête de tube, la forme de la courbe de percée dépend du rapport entre ℓ_{TA} et la longueur du créneau $\ell_{\text{créneau}}$, définie comme le volume de solution traçante introduit divisé par la section du tube, soit $\ell_{\text{créneau}} = 4V_{\text{inj}}/(\pi d_{\text{tube}}^2)$. Si $\ell_{TA}/\ell_{\text{créneau}} \ll 1$, la courbe de percée ressemble au créneau de solution traçante injecté, avec une légère érosion sur les bords. En revanche, si $\ell_{TA}/\ell_{\text{créneau}} \gg 1$, la courbe de percée a une allure symétrique, quasi-gaussienne, proche de celle obtenue en injectant une impulsion de concentration dans le système à $t = 0$. Compte tenu de ce que, pour un tube, un soluté et un volume d'injection donnés, $\ell_{TA}/\ell_{\text{créneau}} \propto \sqrt{Q}$, on s'attend à ce que les courbes de percée ressemblent de plus en plus au créneau de concentration injecté en entrée du tube à mesure que Q diminue, et c'est effectivement ce qu'on observe.

La comparaison des courbes de percée obtenues avec la colonne macroporée et le tube est éclairante vis-à-vis des mécanismes de transport de masse à l'œuvre entre le macropore et la matrice poreuse environnante. Les courbes de percée mesurées en sortie des deux types de systèmes ont une allure comparable lorsque $Q = 5,0 \text{ mL min}^{-1}$. A débit élevé, le transport au sein de la colonne macroporée est donc similaire à celui observé au sein du tube, et peut donc être considéré comme indépendant de la présence de la matrice poreuse (pas ou très peu d'échange de masse). L'écart entre les deux courbes est probablement dû aux petites différences qui ne manquent pas d'exister entre le champ de vitesse au sein du tube (écoulement de Poiseuille) et celui au sein du macropore, qui n'est pas délimité par une paroi lisse et cylindrique mais par un empilement de billes (cf. les profils de vitesse longitudinale calculés à deux dimensions à l'aide de la méthode de Boltzmann sur réseau), à la vitesse non nulle de l'écoulement dans la matrice poreuse, ou encore à un petit échange de masse entre la matrice et le macropore. En revanche, pour $Q = 0,10 \text{ mL min}^{-1}$, la différence entre les courbes de percée mesurées sur les deux types de systèmes est très significative : on ne peut plus du tout considérer que le transport dans la colonne macroporée est assimilable en bonne approximation au transport dans un tube imperméable isolé de son environnement.

Les résultats expérimentaux que nous venons de présenter témoignent du rôle

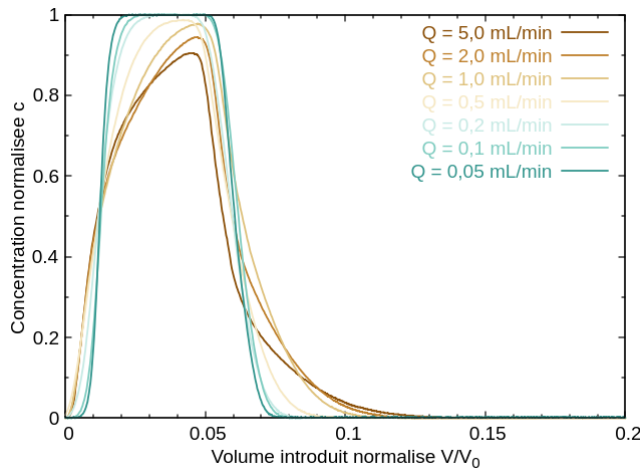


FIGURE I.11 – Courbes de percées mesurées en sortie d’un tube cylindrique de diamètre 3 mm et de longueur 14,5 cm en injectant des solutions aqueuses de bromure de potassium à différents débits, allant de 5,0 à 0,05 mL min⁻¹.

majeur joué par le nombre sans dimension \mathcal{P} : lorsqu’il est très grand devant 1, la diffusion moléculaire joue un rôle négligeable sur les courbes de percée. La diffusion moléculaire joue en sens contraire pour le transport dans la colonne macroporée et dans le tube : quand l’échange de masse par diffusion entre le macropore et la matrice poreuse ne peut être négligé, une fraction du soluté pénètre dans la matrice et s’y déplace beaucoup plus lentement que les molécules étant restées dans le macropore, compte tenu du contraste de vitesse très important existant entre ces deux compartiments. Cet écart entraîne l’apparition d’une queue de distribution de l’éluion et donc une forte asymétrie des courbes de percée concomitamment avec une augmentation du temps de séjour moyen dans le système. La situation inverse prévaut dans un tube cylindrique : lorsque le transport radial par diffusion moléculaire est important, on se trouve en régime de dispersion de Taylor-Aris, la courbe de percée est symétrique et plus « compacte ». Toutes les expériences menées avec des solutions aqueuses ont été réalisées pour $\mathcal{P} \geq 2,7$, tandis que celles effectuées avec des mélanges glycérol-eau vérifiaient toutes $\mathcal{P} \geq 33$. Expérimentalement, l’allure des courbes de percée obtenues avec la colonne macroporée change lorsque $\mathcal{P} \approx 27$. On constate en outre l’apparition d’un épaulement lorsque $\mathcal{P} \lesssim 11$. Les valeurs de \mathcal{P} correspondant aux expériences que nous avons menées sur des mélanges glycérol-eau ont toujours été supérieures à ces deux valeurs, ce qui explique la quasi-invariance de l’allure des courbes en fonction du débit ainsi que l’absence d’épaulement visible.

Cette analyse est enfin confortée par des calculs d’ordres de grandeur. Dans le macropore de la colonne hétérogène, le déplacement quadratique radial typique d’une molécule de soluté pendant son temps de séjour moyen $t_s = V_{\text{macro}}/Q$ (nous savons en effet que l’essentiel du débit passe par le macropore dans la colonne macroporée) vaut environ $l_{\perp}^2 \simeq 4D_0 V_{\text{macro}}/Q$. Numériquement, le déplacement radial l_{\perp} vaut donc 3 mm pour le plus petit débit testé ($Q = 0,05 \text{ mL min}^{-1}$) et 0,3 mm pour le débit le plus élevé ($Q = 5,0 \text{ mL min}^{-1}$). Or, on rappelle que le diamètre du macropore de la colonne macroporée est environ égal à 3 mm. Le déplacement radial l_{\perp} est donc petit comparé au diamètre du macropore pour le débit le plus élevé. En revanche, l_{\perp} est comparable

au diamètre du macropore pour le débit le plus faible : une fraction notable du soluté initialement présent dans le macropore peut donc le quitter par diffusion et atteindre la matrice poreuse qui l'environne pendant le transfert dans le milieu poreux. Les ordres de grandeur que nous venons de calculer sont donc cohérents avec l'interprétation des résultats expérimentaux.

Finalement, les courbes de percée mesurées en sortie de tube et les simulations numériques présentées sur la figure I.5 permettent également de comprendre la quasi-invariance des courbes de percée mesurées à la sortie de la colonne macroporée avec des solutions aqueuses de bromure de potassium lorsque $Q \geq 1,0 \text{ mL min}^{-1}$ (cf. figure I.9), ou dans des mélanges glycérol-eau pour tous les débits testés (cf. figure I.10). Dans ces cas-là, le transport dans la colonne, qui est toujours dominé par les processus à l'œuvre dans le macropore dans la gamme des débits étudiés, est proche du régime advectif pur, régime pour lequel la représentation de la concentration normalisée en fonction du nombre de volumes de pore injecté ne varie pas avec le débit.

Transport non réactif : imagerie par résonance magnétique

Toutes les expériences effectuées en insérant la colonne macroporée dans l'IRM témoignent du passage rapide du traceur dans le macropore. On observe également que le soluté se déplace latéralement, depuis le macropore en direction de la matrice poreuse avoisinante.

Pour le plus petit débit testé ($Q = 0,05 \text{ mL min}^{-1}$), les images regroupées sur la figure I.12 mettent en évidence la présence de Gd-DTPA dans la matrice poreuse lorsque le nombre de volumes de pore est supérieur à 0,11. Enfin, la zone dans laquelle la présence de traceur est manifeste n'est pas visible tout le long du macropore, peut-être à cause d'hétérogénéités locales de la porosité à l'interface entre le macropore et la matrice.

En tout état de cause, l'imagerie IRM montre clairement que le transfert dans la matrice poreuse est d'autant plus marqué que le débit est faible. Les images montrent également que ce transfert se fait latéralement et donc perpendiculairement à la direction de l'écoulement, ce qui suggère qu'un mécanisme diffusionnel en est responsable.

Transport non réactif : modélisation effective

L'ordre de grandeur de $v_{\text{mat}}/v_{\text{macro}}$ ($\approx 0,002$ d'après la section I.2) revêt une grande importance dans la perspective du choix éclairé d'un modèle de transport effectif. La colonne traversée par un macropore étant manifestement hétérogène, outre le modèle CDE (simple équation de convection-dispersion), deux modèles de transport effectifs classiques viennent à l'esprit : le modèle MIM, que nous avons déjà présenté, et le modèle à double perméabilité [Ger06 ; KKŠ09]. Le modèle MIM n'est pas à exclure au profit du modèle à double perméabilité en dépit de l'existence d'un écoulement dans la matrice poreuse dont témoignent les simulations à l'échelle de la taille des pores. Dans le modèle MIM, la fraction d'eau immobile peut en effet soit être effectivement rigoureusement stagnante, soit contenir de l'eau s'écoulant nettement moins rapidement que dans la zone mobile. Des expériences effectuées avec des milieux poreux modèles simulant un sol comportant des agrégats poreux suggèrent que le modèle MIM est capable de reproduire fidèlement les courbes de percée mesurées à condition que le rapport des vitesses entre zone « lente » et zone rapide » soit suffisamment faible, typiquement inférieur à 10^{-3} [Zin+04]. En revanche, si ce rapport est suffisamment grand (supérieur ou égal à 0,2), ou si le temps de résidence du soluté dans le système est suffisamment

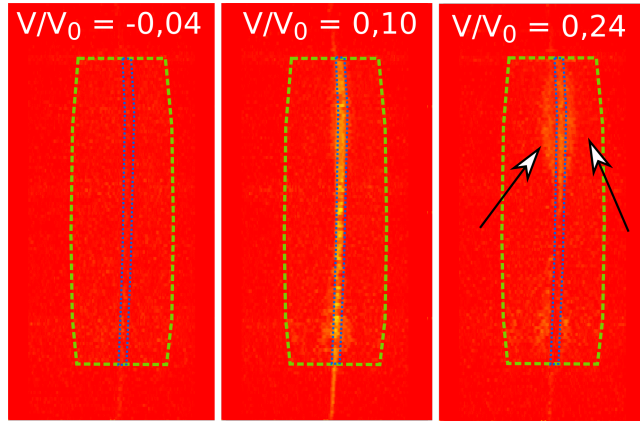


FIGURE I.12 – Progression du Gd-DTPA dans la colonne macroporée à $Q = 0,05 \text{ mL min}^{-1}$, pour différents nombres de volumes de pore V/V_0 . Pour rappel, l'injection se fait du bas vers le haut. La présence de Gd-DTPA est corrélée à la couleur jaune des pixels de l'image (se référer de préférence à la version électronique du manuscrit pour l'observer). Les flèches soulignent la progression du traceur du macropore vers la matrice. Chaque image a été obtenue en retranchant à l'image brute mesurée la moyenne de quatre images acquises avant l'entrée du traceur dans la colonne. (Crédit : Stéphane Batany)

important pour que les concentrations dans les deux domaines aient le temps de s'équilibrer, les courbes de percée peuvent être correctement ajustées par un simple modèle CDE. L'étude de Zinn *et coll.* montre que la situation est plus complexe pour des valeurs intermédiaires du rapport des vitesses : un modèle de transport macroscopique dédié a été proposé et utilisé dans ce cas-là [Zin+04].

Étant donné que $v_{\text{mat}}/v_{\text{macro}} = \mathcal{O}(10^{-3})$ pour la colonne macroporée dont il est question ici, le modèle MIM semble a priori le modèle de transport macroscopique classique le plus adéquat pour ajuster les courbes de percée expérimentales. Les images obtenues par IRM suggèrent également qu'au niveau du milieu poreux entourant le macropore, la diffusion moléculaire dans le plan perpendiculaire à l'axe de la colonne joue un rôle plus important que la composante longitudinale de l'écoulement dans la matrice, ce qui ne plaide pas en faveur d'un modèle à double perméabilité. Toutes les courbes de percée ont donc été ajustées à l'aide du modèle MIM, ainsi qu'avec le modèle CDE à des fins de comparaison. La petitesse de $v_{\text{mat}}/v_{\text{macro}}$ et les simulations d'écoulement effectuées à l'échelle de la taille des pores permettent également d'estimer la fraction d'eau mobile : la zone mobile devrait couvrir le macropore et ses environs immédiats, sur une épaisseur de l'ordre d'une taille de grain, tandis que la zone immobile devrait concerner l'essentiel de la matrice poreuse. Si le modèle MIM est pertinent d'un point de vue physique, on s'attend donc à ce que la fraction d'eau mobile soit approximativement égale à la fraction de l'espace poral total occupée par le macropore.

Les ajustements obtenus numériquement à l'aide des modèles CDE et MIM, pour les courbes de percée mesurées à la sortie de la colonne macroporée, à $Q = 2,0$ et $0,1 \text{ mL min}^{-1}$, sont représentés sur la figure I.13. Les modèles de transport effectifs classiques et simples comme l'équation d'advection-dispersion CDE ou le modèle mobile-immobile MIM s'avèrent inadaptés pour reproduire fidèlement les courbes de percée

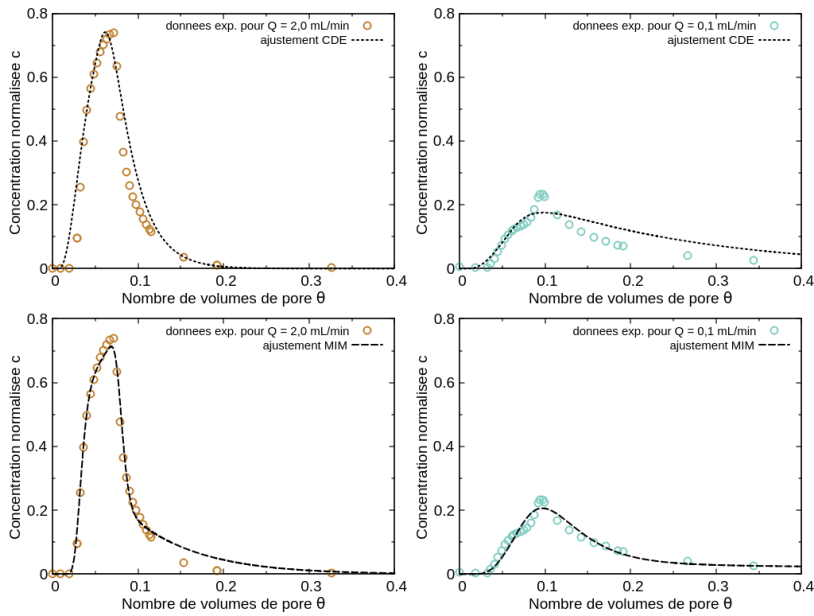


FIGURE I.13 – Ajustements à l’aide des modèles CDE (partie haute de la figure) et MIM (partie basse de la figure) des courbes de percée mesurées à la sortie de la colonne macroporée en injectant des solutions aqueuses de bromure de potassium à un débit de $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ (partie gauche de la figure) ou de $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ (partie droite de la figure).

mesurées expérimentalement lorsque ces dernières présentent un épaulement, c’est-à-dire lorsque le débit d’injection est suffisamment faible pour qu’une fraction non négligeable des molécules de soluté transportées au sein du macropore le quitte au cours de leur séjour dans le système et atteignent la matrice poreuse. Visuellement, les ajustements obtenus sont en effet moins satisfaisants à $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ qu’à $2,0 \text{ mL min}^{-1}$ et l’épaulement des courbes expérimentales n’est reproduit par aucun des deux modèles.

D’autre part, les paramètres MIM inférés numériquement sont suspects pour les débits les plus faibles [Bat+19; HB95]. Lorsque $Q \geq 0,50 \text{ mL min}^{-1}$, les volumes mobiles obtenus sont compris entre 1,5 et 2 mL, valeurs proches du volume du macropore. En revanche, la valeur du volume mobile augmente très significativement lorsque le débit diminue en-deçà de $0,50 \text{ mL min}^{-1}$, jusqu’à atteindre 13,6 mL, soit quasiment dix fois plus que le volume physique du macropore. L’utilisation du modèle MIM est donc sujette à caution pour la colonne macroporée lorsque le débit devient suffisamment faible ; il n’y a en effet aucune raison hydrodynamique pouvant justifier de l’évolution du volume mobile avec le débit, qui devrait correspondre à celui du macropore quel que soit le débit d’alimentation, en particulier pour les débits les plus faibles pour lesquels l’écoulement est assurément rampant.

Faute d’ajustement satisfaisant du point de vue physique avec les modèles CDE et MIM, nous avons cherché à reproduire – au moins à grands traits – les courbes de percée mesurées à l’aide d’un modèle proposé dans les années 80 par van Genuchten, Tang et Guennelon [vTG84], spécifiquement développé pour la situation précise qui nous intéresse justement, à savoir le transport de soluté dans un milieu poreux comportant un macropore cylindrique de rayon $a = d_{\text{macro}}/2$, entouré par une matrice poreuse em-

plissant le cylindre creux compris entre le rayon interne a et le rayon externe $b = d_{\text{col}}/2$, en tenant explicitement compte de la diffusion moléculaire radiale depuis la frontière du macropore vers la matrice poreuse qui l'entoure. L'esprit du modèle proposé par ces auteurs est très proche de celui du modèle MIM, mais il présente l'avantage d'avoir été développé précisément pour le type de systèmes que nous avons étudiés (colonne macroporée). Néanmoins, contrairement au modèle MIM classique, la concentration en soluté dans la région immobile, C_{im} , n'est pas une quantité fondamentale du modèle ; elle est en effet définie comme $C_{\text{im}}(z, t) = \frac{2}{r_{\text{col}}^2 - r_{\text{macro}}^2} \int_{r_{\text{macro}}}^{r_{\text{col}}} r C_a(z, r, t) dr$, avec C_a la concentration locale en soluté dans la matrice poreuse. Dans cette région qui entoure le macropore, la vitesse de l'écoulement est supposée rigoureusement nulle et le transport est modélisé à l'aide de l'équation de diffusion exprimée en coordonnées cylindriques, avec une condition limite de Dirichlet au niveau de l'interface entre le macropore et la matrice poreuse (en $r = a$), et une condition limite de Neumann au droit de la frontière extérieure du système (en $r = b$).

Il s'avère que ce modèle peut être résolu analytiquement, mais l'expression de cette solution est passablement compliquée puisqu'elle fait intervenir des fonctions spéciales. D'après les auteurs, une expression simplifiée, négligeant l'effet de la dispersion longitudinale, constitue une bonne approximation de la solution exacte¹⁸. En supposant que l'écoulement transite exclusivement par le macropore, on obtient les courbes de concentration normalisée suivantes lorsqu'on injecte un créneau de volume V_{inj} de solution traçante en début d'élution,

$$c(\theta) = c_{\text{step}}(\theta) - c_{\text{step}}(\theta - V_{\text{inj}}/V_0), \quad (\text{I.29})$$

θ étant le nombre de volumes de pore $V(t)/V_0$ et c_{step} la fonction définie comme

$$c_{\text{step}}(\theta) = H\left(\theta - \frac{\pi a^2 L_{\text{col}}}{V_0}\right) e^{-\pi \phi D_m L_{\text{col}}/Q} \times \operatorname{erfc}\left[\pi \phi L_{\text{col}} a \left(\frac{D_m}{Q V_0} \theta - \frac{\pi a^2 L_{\text{col}}}{V_0}\right)^{1/2}\right], \quad (\text{I.30})$$

H étant la fonction de Heaviside et erfc la fonction d'erreur complémentaire, $\operatorname{erfc}(x) = 2\pi^{-1/2} \int_x^{+\infty} e^{-t^2} dt$.

Nous avons calculé les courbes de percée prédites par cette expression pour la colonne macroporée et les avons représentées à gauche de la figure I.14. Plutôt que de procéder par ajustement numérique comme avec les modèles CDE et MIM, nous avons directement utilisé les paramètres physiquement pertinents. Comme pour les modèles CDE et MIM, ce modèle, pourtant développé pour tenir compte de la géométrie du problème, ne reproduit pas l'apparition de l'épaulement. Il ne reproduit pas non plus le décalage vers la droite du maximum des courbes de percée observé expérimentalement pour les débits les plus faibles testés.

Transport non réactif : tentative de modélisation plus fine

Certains ingrédients font manifestement défaut au modèle proposé par van Genuchten, Tang et Guennelon pour modéliser les courbes de percée mesurées en sortie d'une véritable colonne macroporée. Comme pour le modèle MIM, ce modèle fait notamment l'impasse sur le champ de vitesse régnant au sein du macropore et ne tient compte

18. Il s'agit de l'équation 95 de la référence [vTG84]).

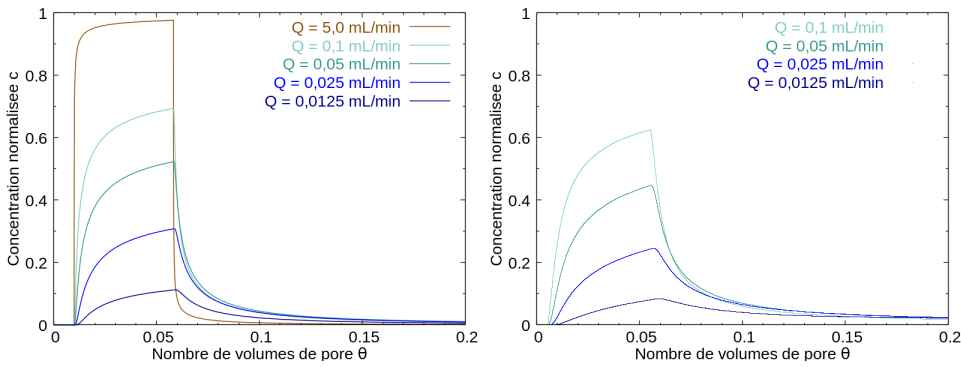


FIGURE I.14 – À gauche : courbes de percée numériques calculées à partir du modèle de van Genuchten, Tang et Guennelon pour une colonne de 14,5 cm de long comprenant un macropore de 3 mm de diamètre, entouré par un milieu poreux de porosité égale à 37 %, de volume poreux 103,5 mL, dans lequel on a injecté 5 mL de traceur dont le coefficient de diffusion vaut $2,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Les courbes de percée ont été calculées à partir de l'équation I.30. À droite : courbes de percée numériques calculées par dynamique brownienne à partir d'un modèle de transport tenant compte du gradient de champ de vitesse dans le macropore et de l'existence d'un écoulement dans le milieu poreux qui l'entoure.

de son effet sur le transport qu'à travers un coefficient de dispersion longitudinale. Or, nous avons mis en évidence que certaines caractéristiques des courbes de percée que nous avons mesurées, notamment leur quasi-invariance lorsque $Q \geq 1,0 \text{ mL min}^{-1}$, sont dues au fait que le transport dans le macropore est proche du régime advectif pur, tandis que les molécules de soluté disposent d'un temps suffisant pour échantillonner la section du macropore aux débits les plus faibles testés. On ne peut pas rendre finement compte d'une telle diversité de comportements à l'aide d'un simple modèle de dispersion, aussi avons-nous donc décidé de procéder à des simulations de transport par dynamique brownienne, toujours de façon effective, mais en tenant compte cette fois-ci de la non uniformité du champ de vitesse dans le macropore. Plus anecdotiquement sans doute, nous avons également pris en compte la non nullité de la vitesse de pore dans la matrice entourant le macropore, alors que cette dernière est supposée nulle dans le modèle de van Genuchten, Tang et Guennelon.

Nous avons calculé directement les courbes de percée numérique en utilisant des paramètres physiques nous paraissant pertinents. En supposant, conformément aux résultats expérimentaux, que 90 % du débit transite par le macropore, en assimilant l'écoulement dans le macropore à un écoulement de Poiseuille, en considérant que l'écoulement est uniforme dans la matrice poreuse, que le coefficient de dispersion longitudinal $D_{||,\text{mat}}$ est égal à $D_m + v_{\text{mat}} d_g$ (d_g étant le diamètre moyen des billes utilisées), que $D_{\perp,\text{mat}} = D_m + v_{\text{mat}} d_g / 10$, et que la porosité interfaciale est égale à la porosité du milieu poreux homogène entourant le macropore, nous avons obtenu les courbes de percée numériques tracées à droite de la figure I.14 pour une injection de 5 mL de traceur ayant même coefficient de diffusion moléculaire que les ions bromure. Le lecteur ne manquera pas de noter que le choix de ces paramètres est à ce stade quelque peu arbitraire : en particulier, la dispersivité a été prise comme égale au diamètre moyen des grains, tandis que la composante géométrique du coefficient de dispersion trans-

versale, $v_{\text{mat}} d_g/10$, a été prise égale à un dixième de celle du coefficient de dispersion longitudinale, $v_{\text{mat}} d_g$.

Par rapport au modèle de van Genuchten, Tang et Guennelon, on ne constate pas de réelle amélioration sur le front de la représentation de certaines des caractéristiques les plus saillantes des courbes de percées mesurées, même si le nombre de volumes de pore pour lequel les courbes atteignent leur valeur maximale augmente légèrement à mesure que le débit diminue, conformément aux résultats expérimentaux. Le décalage observé expérimentalement est nettement plus marqué que celui obtenu numériquement et l'épaulement des courbes à petit débit n'est toujours pas reproduit. Compte tenu du nombre important de paramètres requis par ce modèle (fraction du débit transitant par le macropore, rapport entre les coefficients de dispersion longitudinale et transversale, dispersivité dans le milieu poreux, porosité interfaciale...), il conviendrait d'explorer plus avant l'effet de chacun d'eux sur les courbes de percée simulées, mais nous n'avons pas encore pu mener ce travail à bien.

Transport non réactif : que se passe-t-il lorsque le débit tend vers zéro ?

La caractéristique évolutive avec le débit et non gaussienne de l'allure des courbes de percée mesurées montre la nature transitoire, ou pré-asymptotique pour reprendre un terme employé précédemment, du régime de transport au sein de la colonne macroporée étudiée ici.

À débit suffisamment faible, on s'attend en effet à ce que chaque molécule de soluté injecté ait le temps d'échantillonner la totalité de la section de la colonne macroporée et que la courbe de percée ait une allure symétrique centrée sur un nombre de volumes de pore égal à 1, pouvant être caractérisée par un coefficient de dispersion longitudinale fonction du débit. Les courbes de percée mesurées montrent qu'on en est encore très loin pour les expériences réalisées, même si on constate expérimentalement que le maximum des courbes se décale vers la droite lorsque le débit diminue et que la queue des courbes devient de plus en plus longue. Un simple calcul d'ordre de grandeur permet de l'expliquer : la majeure partie du soluté pénètre dans la colonne au droit du macropore, dont le diamètre est nettement plus petit que celui de la colonne ; pour ces molécules, explorer la totalité de la section de la colonne – par diffusion moléculaire a priori puisque l'écoulement est essentiellement unidirectionnel, selon l'axe de la colonne, et compte tenu de la petitesse de la vitesse de pore dans le milieu poreux entourant le macropore – et ainsi atteindre le régime de dispersion fickienne prendra donc de l'ordre de $t_{\text{disp}} = r_{\text{col}}^2/D_m$, soit environ 3,5j. Pour laisser le temps au soluté de diffuser aussi loin du macropore, le débit y régnant doit être inférieur à une valeur de l'ordre de $Q_{\text{disp}} = \pi r_{\text{macro}}^2 L_{\text{col}}/t_{\text{disp}}$, soit environ $2 \times 10^{-4} \text{ mL min}^{-1}$. Sachant que l'essentiel du débit transite par le macropore, cette valeur fournit également un ordre de grandeur du débit total correspondant. On constate qu'elle est 250 fois plus petite que le plus petit débit étudié expérimentalement. Mener des expériences aussi longues avec notre dispositif paraît hors de portée. Étudier expérimentalement le régime de dispersion fickienne demanderait une réflexion approfondie sur la géométrie du milieu poreux macroporé employé et requerrait probablement l'utilisation d'un micro-modèle.

Conclusion intermédiaire. L'originalité de ce problème de transport réside dans le couplage entre régime pré-asymptotique dans le macropore et dispersion dans le milieu poreux homogène qui entoure le macropore, avec un échange de masse diffusif entre les deux compartiments.

Les résultats expérimentaux obtenus, soit en mesurant des courbes de percée pour différents liquides porteurs (eau ou mélange glycérol-eau), c'est-à-dire la variation temporelle de la concentration en sortie de système, soit par imagerie par résonance magnétique, et les calculs d'ordres de grandeur effectués témoignent de l'influence considérable exercée sur le transport de la présence d'un macropore et du temps moyen de résidence des contaminants dans le milieu poreux. Nous avons souligné l'importance du rôle joué par le coefficient de diffusion moléculaire : plus particulièrement, nous avons mis en évidence que pour une hétérogénéité macroporale, le transport par diffusion moléculaire affecte fortement l'allure des courbes de percée lorsque le temps de résidence moyen du soluté dans la colonne est suffisamment long pour permettre à une fraction substantielle de soluté initialement présent dans le macropore de le quitter pour rejoindre le milieu poreux qui l'entoure. En outre, l'évolution observée – en particulier l'épaule visible des courbes de percée dont l'apparition est liée à l'importance relative de la diffusion et de l'advection – ne peut pas être modélisée de manière pleinement satisfaisante à l'aide du modèle MIM qui, pour le système considéré, semblait pourtant le plus prometteur des modèles macroscopiques de transport classiquement employés en physique des sols. Un modèle effectif de transport spécifiquement adapté à la géométrie du système considéré, proposé par van Genuchten, Tang et Guennelon il y a une trentaine d'années, ne s'est pas montré plus apte à reproduire certaines caractéristiques des courbes de percée mesurées. Nous nous sommes refusés à essayer de les modéliser à l'aide d'approches effectives plus complexes proposées dans la littérature, faisant par exemple intervenir de multiples niveaux de porosité [Sar+91]. Il nous semble que l'utilisation de tels modèles relèverait d'une surenchère un peu vaine pour le milieu poreux que nous avons étudié et qu'ils risqueraient d'être tellement flexibles qu'ils pourraient permettre d'ajuster n'importe quelle courbe de percée, indépendamment du bien-fondé physique de la modélisation mathématique proposée. Rappelons qu'un modèle doit refléter aussi fidèlement que possible les processus de transport à l'œuvre dans le système pour être robuste vis-à-vis du croisement de résultats d'expériences différentes, sans ajout superfétatoire.

Les résultats obtenus dans cette partie témoignent de l'importance de prendre explicitement en compte le coefficient de diffusion moléculaire en physique des sols hétérogènes, même lorsqu'on s'intéresse à l'échelle macroscopique, et de la difficulté à modéliser l'impact de la diffusion de façon effective pour rendre compte de l'épaule observé au niveau des courbes de percée à débit suffisamment faible. Est-il seulement possible de rendre précisément compte de ces courbes à l'aide d'un modèle effectif de transport reposant sur des bases physiques solides ? À ce stade, en dépit de nos efforts, cette question reste ouverte et on ne peut certifier que la réponse soit affirmative.

I.3 Influence des conditions d'entrée/sortie

Des expériences en colonne de laboratoire – comme celles présentées dans la section précédente – sont fréquemment mises en œuvre pour étudier le transfert de différents contaminants dans des échantillons de sols, le but général poursuivi étant d'étudier et parfois de quantifier les processus de transport intervenant au cœur du milieu poreux de manière reproductible, à l'aide d'un dispositif simple permettant d'imposer un écoulement stationnaire et unidirectionnel selon l'axe de la colonne. Mener de telles expériences est néanmoins plus délicat qu'il y paraît de prime abord. La taille finie de la colonne peut en effet affecter l'écoulement de l'eau et le transport de soluté, par exemple du fait de la non uniformité de l'écoulement à proximité de l'entrée ou de la sortie

de la colonne [KL14; FYJ99; SP77; BHA07]. Des problèmes de cette nature sont par exemple monnaie courante en chromatographie et ont déjà été soulignés dans certains travaux à caractère fondamental portant sur le transport en milieu poreux [Gui06; FCG94; BKW88; FSG97; SBG00; BSG99; GG19; Leh+16; Deu+04; Gre+97]. Les perturbations de l'écoulement provoquées par les extrémités de la colonne peuvent avoir des incidences tout à fait concrètes (par exemple, existence de recirculations de l'écoulement qui peuvent concourir à l'augmentation de la dispersion). Une courbe de percée affectée par des effets d'entrée/sortie ne reflète plus nécessairement fidèlement les propriétés de transport intrinsèques du milieu poreux lui-même, mais celles de l'ensemble du dispositif expérimental [Leh+16; Sch+99; SP77; JR72]. Les chromatographistes ont montré que plusieurs éléments d'un tel dispositif expérimental peuvent modifier l'élution d'un soluté [Gid02] : présence de réservoirs en amont ou en aval du milieu poreux, connexion tube/réservoir, ou encore filtres placés en tête et/ou en sortie de colonne. Ces filtres sont généralement disposés pour répartir uniformément l'écoulement sur la section d'entrée du milieu poreux et pour empêcher des particules de sortir de la colonne et de colmater les tubes disposés en aval. Ces différents éléments peuvent néanmoins perturber l'écoulement de l'eau et par ricochet le transport de soluté, en particulier lorsque le milieu poreux étudié est hétérogène. Des études antérieures ont déjà mis en évidence de façon expérimentale ces effets d'entrée/sortie, mais les mécanismes impliqués n'avaient à ma connaissance jamais été modélisés. Des travaux effectués dans le cadre de la thèse de Jérôme Raimbault, qui ont reposé sur une combinaison de mesures classiques de courbes de percée, de simulations numériques et de suivi IRM du transport, ont permis de mettre en évidence l'influence extrêmement significative d'un filtre placé en sortie de colonne sur le transport miscible et non réactif de soluté dans un milieu poreux saturé en eau comportant un macropore artificiel.

Milieus poreux modèles

Comme dans la partie précédente consacrée à l'influence de la présence d'un macropore sur le transport non réactif en milieu poreux saturé, nous avons une fois de plus travaillé avec un milieu poreux modèle, mais naturel cette fois-ci, puisqu'il s'agissait de sable d'Hostun HN 0.6/1.6 (Sibelco, France), tamisé à 0,5 mm puis lavé à l'acide nitrique et rincé abondamment à l'eau ultrapure. Le choix de ce matériau a été dicté par le contexte orienté « sciences de l'environnement » de la thèse de Jérôme Raimbault, alors que celle de Stéphane Batany était consacrée à des aspects plus fondamentaux de la physique du transport en milieu poreux.

Deux cylindres creux et ouverts à leurs extrémités, de 15 cm de long, de 3 mm de diamètre interne et de 5 mm de diamètre externe, jouant le rôle de macropore, ont été construits par fabrication additive, à l'aide d'une imprimante 3D stéréolithographique (Form 1+, Formlabs) ayant une résolution spatiale de 0,1 mm. Le premier était plein, tandis que le second était perforé (trous de 0,5 mm de diamètre, avec une porosité surfacique de 25 %). Chacun de ces cylindres creux a ensuite été placé suivant l'axe d'une colonne de chromatographie XK 50/30, de diamètre interne $d_{\text{col}} = 5$ cm et de longueur $L = 15$ cm, et l'espace entre la paroi externe des cylindres creux et la paroi interne des colonnes a été rempli avec du sable d'Hostun.

Des filtres en nylon (maille de 10 μm), adaptés aux colonnes XK 50/30 ont également été placés en amont et en aval immédiat du milieu poreux. L'influence exercée par ce genre de dispositif annexe au droit de la sortie de la colonne a été étudiée en enlevant ce filtre en sortie lors de certaines expériences.

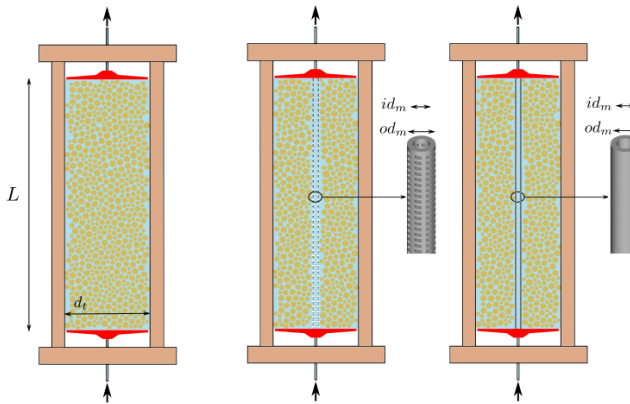


FIGURE I.15 – Schéma des colonnes utilisées : à gauche, la colonne homogène (colonne A), au centre, la colonne hétérogène contenant un macropore microperforé (colonne B) et à droite, la colonne hétérogène contenant un macropore plein (colonne C). (Figure issue de la référence [Rai+21])

Trois colonnes différentes ont été étudiées : la colonne A, qui est une colonne homogène témoin, la colonne B, qui comporte un cylindre creux microperforé jouant le rôle d'un macropore autorisant l'échange de masse et de quantité de mouvement entre l'espace interne qu'il délimite et la matrice poreuse environnante, et enfin, la colonne C, qui comporte un cylindre creux, plein, jouant le rôle d'un macropore imperméable. Ces colonnes sont schématisées sur la figure I.15. Leur volume poral valait respectivement 120, 117 et 120 mL.

Protocole expérimental

Deux solutions de conditionnement et deux solutions traçantes, à base de nitrate de potassium d'une part, et de trichlorure de gadolinium d'autre part, ont été utilisées. Ces solutés peuvent être considérés comme non réactifs vis-à-vis des matériaux constitutifs des colonnes. Les solutions de nitrate de potassium ont servi pour les mesures classiques de courbes de percée en sortie de colonne, tandis que celles de trichlorure de gadolinium ont été utilisées pour visualiser le transport des ions gadolinium dans les colonnes par IRM. Des mesures classiques de courbes de percée ont également été effectuées avec ce sel de gadolinium.

Les éluions ont été réalisées à l'aide d'un dispositif analogue à celui décrit dans la partie précédente. 5 mL de solution traçante a été introduite lors de chaque expérience, à un débit égal à $Q = 3,0 \text{ mL min}^{-1}$, ce qui correspond à une vitesse de Darcy moyenne $q = 0,15 \text{ cm min}^{-1}$. Chaque expérience de percée a été répétée trois fois. Toutes les courbes de percée ont été normalisées en traçant la concentration normalisée en fonction du nombre de volumes de pore injectés dans le système.

Des images bidimensionnelles de l'intérieur des colonnes pendant le transport du trichlorure de gadolinium, correspondant à une coupe longitudinale de 6 mm d'épaisseur, contenant le macropore, ont en outre été obtenues par IRM, à l'aide d'un spectromètre RMN ^1H doté d'un champ magnétique permanent de 0,5 T, équipé d'une bobine radiofréquence permettant d'imager une zone de 20 cm de diamètre sur 20 cm de haut. Du

fait de ses propriétés paramagnétiques exceptionnelles, Gd^{3+} est un excellent agent de contraste en IRM [Pyy15] et a déjà été utilisé pour étudier le transport de solutés dans les sols [HVP17]. Une séquence multi-spin multi-écho, basée sur une succession de 16 échos [Zho+19], a été utilisée pour améliorer le rapport signal sur bruit sans augmenter la durée d'acquisition, au détriment du caractère quantitatif de la mesure du champ de concentration, d'autant plus que le résultat obtenu est affecté à la fois par les temps de relaxation T_1 et T_2 . Les résultats peuvent néanmoins être considérés comme semi-quantitatifs : les images obtenues permettent d'apprécier la présence de Gd^{3+} en différents points de la colonne et de se faire une idée approximative des niveaux relatifs de concentration.

Simulations numériques de l'écoulement

Des simulations numériques d'écoulement, basées sur la méthode des éléments finis, ont été réalisées à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics. Nous nous sommes focalisés sur la colonne B, que nous avons représentée à l'aide d'un modèle géométrique axisymétrique de 15,0 cm de long et de 2,5 cm de rayon. Les filtres ont été assimilés à des milieux poreux de $10\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. La géométrie des réservoirs en entrée et en sortie de colonne a également été prise en compte. Le maillage utilisé a été construit automatiquement par le logiciel, en cohérence avec la géométrie préalablement définie : la densité de nœuds était nettement plus forte aux interfaces entre sous-domaines et dans les petits sous-domaines. Nous avons vérifié que les résultats numériques obtenus restaient les mêmes suite à un raffinement du maillage.

Les équations qui ont été simulées sont décrites en détail dans l'article consacré à ce travail [Rai+21]. Brièvement, l'écoulement est supposé régi par les équations de Stokes dans le macropore et de Brinkman dans la matrice poreuse entourant le macropore et dans les filtres. Les équations de Brinkman constituent une généralisation de la loi de Darcy permettant de prendre en compte l'existence d'un cisaillement d'origine visqueuse [OW95]. La perméabilité du sable a été estimée à l'aide de la relation de Kozeny-Carman et celle du filtre a été calculée analytiquement, sous forme d'une somme de série, en l'assimilant à une plaque mince perforée de trous carrés régulièrement disposés [Bru07]. Le champ de vitesse au sein de la colonne a finalement été calculé en imposant un débit en entrée de colonne et une pression uniforme à la sortie.

Comme en témoigne la figure I.16, la présence d'un filtre en sortie influence très nettement la structure de l'écoulement dans la moitié aval de la colonne. Sa présence provoque une divergence des lignes de courant en sortie du macropore en direction de la matrice poreuse et donc l'existence d'une composante radiale non négligeable pour le champ de vitesse. Le filtre, dont la perméabilité est nettement plus faible que celle de la matrice poreuse et a fortiori du macropore, agit comme une barrière quasi imperméable qui entraîne une réorganisation du champ de vitesse liée à une forme d'homogénéisation de l'écoulement. Le même effet d'homogénéisation opère en entrée de colonne. Lorsque des filtres sont placés à la fois en entrée et en sortie de colonne, on constate en effet une distorsion symétrique des lignes de courant entre l'entrée et la sortie, avec une convergence vers le macropore de certaines lignes de courant entrant dans le système par la matrice poreuse et une divergence de certaines lignes de courant issues du macropore et transitant par la matrice poreuse avant de passer par le filtre et de sortir de la colonne. La distorsion observée en sortie de colonne en présence d'un filtre a déjà été observée par le passé en IRM [Deu+04 ; Gre+97]. Lorsqu'on se trouve suffisamment loin du filtre d'entrée, ou en milieu de colonne quand un filtre est également placé en sortie, les lignes de courant sont parallèles à l'axe de la colonne.

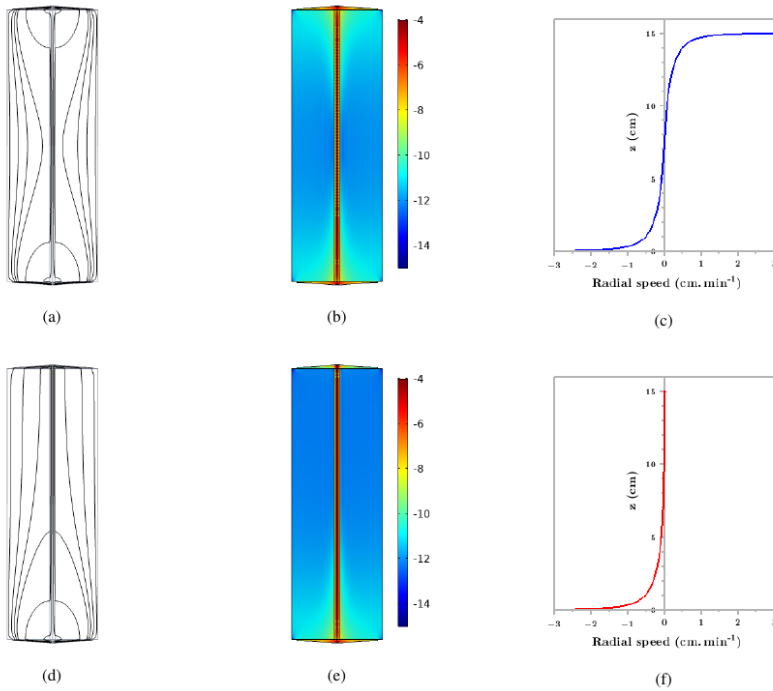


FIGURE I.16 – Simulations numériques d'écoulement par éléments finis dans une colonne contenant un macropore perméable. L'écoulement est dirigé du bas vers le haut. Un filtre est présent en entrée et en sortie dans la partie haute de la figure et uniquement en entrée de colonne dans la partie basse. Sous-figures (a) et (d) : lignes de courant du champ de vitesse. Sous-figures (b) et (e) : logarithme du champ d'intensité de la vitesse du liquide, exprimée en m s^{-1} . Sous-figures (c) et (f) : composante radiale du vecteur vitesse de l'écoulement à l'interface entre le macropore et la matrice poreuse (valeur négative lorsque l'eau s'écoule de la matrice vers le macropore et positive dans le cas contraire). (Figure issue de la référence [Rai+21])

C'est dans cette zone que l'écoulement est complètement développé, unidirectionnel, pas affecté par des effets indésirables liés à la proximité des extrémités de la colonne, et correspond à celui que l'on obtiendrait dans la totalité de la colonne si l'écoulement était complètement unidirectionnel.

Transport non réactif : courbes de percée, simulations numériques du transport non réactif et images obtenues par IRM

Les courbes de percée normalisées, mesurées à la sortie des colonnes A, B et C, suite à l'injection de nitrate de potassium, tracées en fonction du nombre de volumes de pore θ sont représentées sur la figure I.17. Les courbes de percée correspondant à la colonne homogène (colonne A) ne montrent aucun impact discernable de la présence d'un filtre en sortie de colonne. Elles se superposent sur une même courbe en cloche, dont l'allure est tout à fait conforme à ce qu'on a l'habitude d'observer en milieu poreux homogène (cf. section I.1).

Ce résultat contraste très nettement avec ce que l'on observe pour les colonnes B et

C, c'est-à-dire en présence d'un macropore perforé ou plein. La présence d'un filtre en sortie joue un rôle flagrant sur la forme des courbes de percée pour ces deux colonnes.

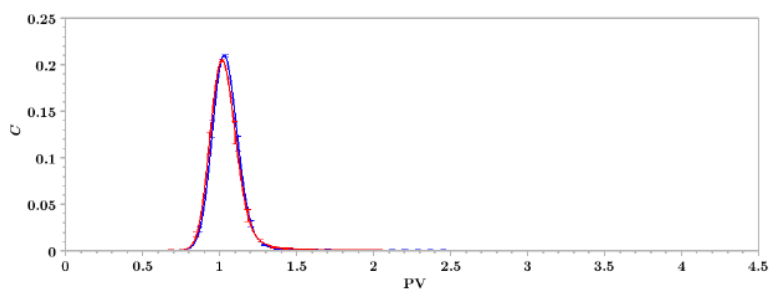
Les deux courbes de percée obtenues pour la colonne B présentent certaines caractéristiques communes, dont la plus évidente est l'existence de deux pics bien distincts. En outre, le premier pic est nettement asymétrique, tandis que le second est beaucoup plus symétrique. La position du second pic diffère néanmoins selon qu'un filtre est présent ou non en sortie : ce pic atteint son maximum plus tardivement en l'absence de filtre. Cet écart signifie que le temps de résidence moyen associé au second pic, qui est directement fonction de la composante longitudinale de la vitesse de pore moyenne, est modifié par la présence d'un filtre en sortie de colonne. L'écoulement dans une colonne qui comporte un macropore perméable n'est donc pas identique en l'absence et en présence d'un filtre de sortie, ce qui est cohérent avec les simulations numériques d'écoulement.

Les courbes mesurées à la sortie de la colonne C, qui comporte un macropore plein, présentent également deux pics. Le premier est asymétrique, comme pour la colonne B, mais décroît sensiblement plus rapidement. Comme pour la colonne B toujours, le second pic est d'allure symétrique, mais il atteint son maximum pour une valeur de θ plus petite que pour la colonne B. Ces deux différences majeures entre les éluions au sein des colonnes B et C, montrent d'une part qu'il y a bien un transport de masse entre le macropore et la matrice poreuse dans la colonne B, et d'autre part que le caractère imperméable du macropore affecte l'écoulement au sein du milieu poreux hétérogène puisque le deuxième pic n'atteint pas son maximum pour la même valeur de θ dans les deux colonnes. Ces conclusions sont une fois encore cohérentes avec les simulations numériques d'écoulement dans une colonne comprenant un macropore perméable.

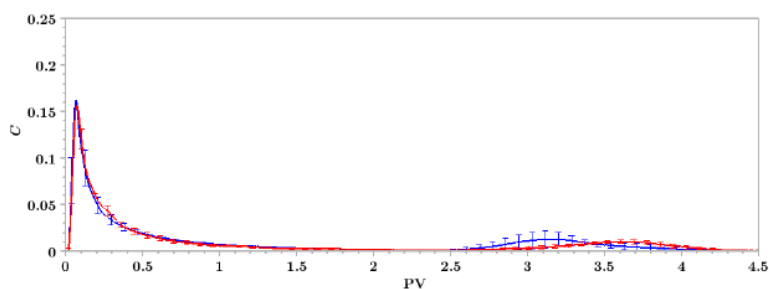
Nous avons également effectué des simulations numériques de transport non réactif, toujours dans une colonne comprenant un macropore perméable. Outre l'écoulement lui-même, nous avons simulé à l'aide de COMSOL Multiphysics le transport à l'aide de l'équation d'advection-diffusion dans le macropore et d'advection-dispersion (en tenant compte des composantes longitudinale et transversale du tenseur de dispersion) dans la matrice poreuse. Les détails de la mise en œuvre de cette démarche de simulation figurent dans la référence [Rai+21].

Les courbes de percée numériques sont en bon accord avec celles mesurées en sortie de colonne B (cf. figure I.18). On retrouve le décalage vers la gauche du second pic en présence d'un filtre en sortie de colonne. Modéliser précisément le premier pic s'est en revanche avéré difficile, et nous n'avons pas été capables de reproduire quantitativement cette première partie de la courbe de percée ; la géométrie détaillée de la colonne à proximité de l'entrée joue certainement un rôle significatif sur l'allure du premier pic des courbes de percée numérique, ce qui complique singulièrement les choses.

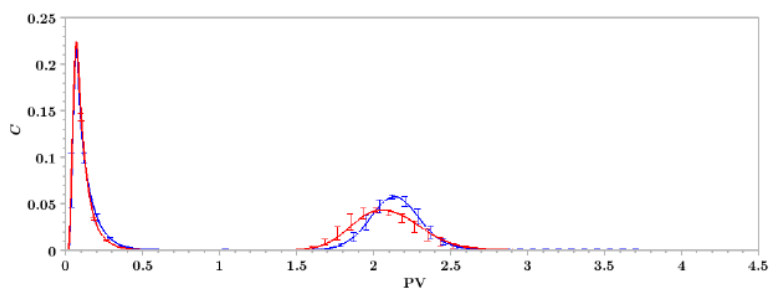
Les images IRM acquises au cours du transport de $GdCl_3$ au sein de la colonne, dont quelques-unes sont représentées sur la figure I.19, sont cohérentes avec les simulations numériques de transport, sachant que les courbes de percée classiques mesurées en sortie de colonne avec $GdCl_3$ sont similaires à celles obtenues avec KNO_3 . La distorsion des extrémités de la colonne, visible sur toutes les images, est liée à l'inhomogénéité du champ magnétique au sein du domaine imagé. Le niveau de gris de chaque pixel est fonction de deux paramètres : la valeur locale de la porosité et la concentration locale en ions gadolinium. Une fois encore, les images attestent de l'influence exercée par la présence d'un filtre en sortie de colonne sur le transport de solutés. On constate que des zones coniques (triangulaires sur les images), riches en ions gadolinium, apparaissent à proximité de la sortie du système en présence d'un filtre de sortie, alors que le front



(a) Column A (homogeneous column)



(b) Column B (heterogeneous column with a perforated macropore)



(c) Column C (heterogeneous column with a plain macropore)

FIGURE I.17 – Courbes de percée, obtenues à la sortie des colonnes A (en haut), B (au milieu) et C (en bas). La concentration normalisée, notée C sur cette figure, a été tracée en fonction du nombre de volumes de pore, noté PV , en présence (courbes bleues) ou en l'absence (courbes rouges) d'un filtre de sortie. Trois éluions ont été réalisées pour chaque colonne. (Figure issue de la référence [Rai+21])

de gadolinium est à peu près horizontal en l'absence de filtre (à une distorsion près au voisinage des parois latérales de la colonne, peut-être liée à de petits écoulements préférentiels locaux) : le front se déforme néanmoins à l'approche de la sortie de la colonne, mais dans une moindre mesure qu'en présence d'un filtre. Les images IRM montrent clairement que la présence d'un filtre rend le transport non unidirectionnel puisqu'on observe nettement la contribution d'une composante radiale à proximité de la sortie de la colonne.

Le bon accord entre simulations numériques du transport et imagerie nous permet de conclure quant à la manière dont le soluté est transporté dans la colonne B et d'expliquer l'effet du filtre de sortie : la présence d'un filtre de sortie réorganise l'écoulement et fait sortir par advection une partie du soluté depuis le macropore vers la matrice poreuse au voisinage du filtre de sortie (cf. figure I.16). De façon assez surprenante, visuellement, que ce soit numériquement ou par IRM, le transport de soluté ne semble pas affecté de façon flagrante par l'inhomogénéité du champ de vitesse en entrée de colonne : le front de soluté est en effet quasiment horizontal dans la première moitié de la colonne macroporée lorsque celle-ci comporte un macropore perforé. La présence d'un filtre en entrée modifie probablement la répartition du soluté entre le macropore et la matrice poreuse qui l'entoure, mais ne provoque pas une distorsion du front de soluté telle qu'on peut l'observer à proximité de la sortie de la colonne en présence d'un filtre, du fait de la divergence des lignes de courant dans cette zone. Ces observations, qui sont cohérentes entre elles, n'excluent cependant pas l'existence possible d'effets de bord en entrée de colonne qui ne seraient pas directement visibles sur le champ de concentration calculé numériquement ou observé par IRM.

L'effet de taille finie associé à la présence d'un filtre en sortie de colonne est nécessairement fonction de la géométrie de la colonne (diamètre du macropore par rapport au diamètre de la colonne, diamètre de la colonne par rapport à sa longueur) et de la perméabilité du milieu poreux dans lequel le macropore est plongé. La fraction de l'écoulement transitant par le macropore dépend par exemple de la perméabilité de la matrice poreuse et du rapport des surfaces de section du macropore et de la matrice (cf. section I.2) [Bat+19]. Si un macropore de plus petit diamètre avait été utilisé, les deux pics visibles sur les courbes de percée auraient été plus proches et auraient même fini par fusionner. Réciproquement, si un macropore de diamètre plus important ou une matrice poreuse moins perméable avait été utilisé, l'effet lié à la présence du filtre en sortie aurait probablement été plus marqué que ce que nous avons observé. Ceci étant, la mesure de courbes de percée à la sortie d'un système présentant un contraste de vitesse entre macropore et matrice plus important que dans nos expériences, aurait rapidement pu virer au casse-tête puisque le temps associé au maximum du second pic de la percée est inversement proportionnel à la vitesse de pore dans la matrice, tandis que la fraction de soluté transportée à travers la matrice est proportionnelle à cette vitesse. La géométrie retenue dans ce travail nous a justement permis d'éviter cet écueil et de pouvoir observer les deux pics.

Conclusion intermédiaire. Les résultats présentés dans cette section, basés sur des mesures de courbes de percée, de l'imagerie par résonance magnétique et des simulations numériques aux éléments finis, montrent que le transport d'un soluté non réactif dans une colonne poreuse contenant un macropore est bien entendu affecté par le macropore lui-même, mais peut l'être également par des effets de taille finie liés aux extrémités de la colonne, en particulier lorsqu'un filtre est présent en sortie de milieu poreux, comme c'est souvent le cas sur des colonnes chromatographiques.

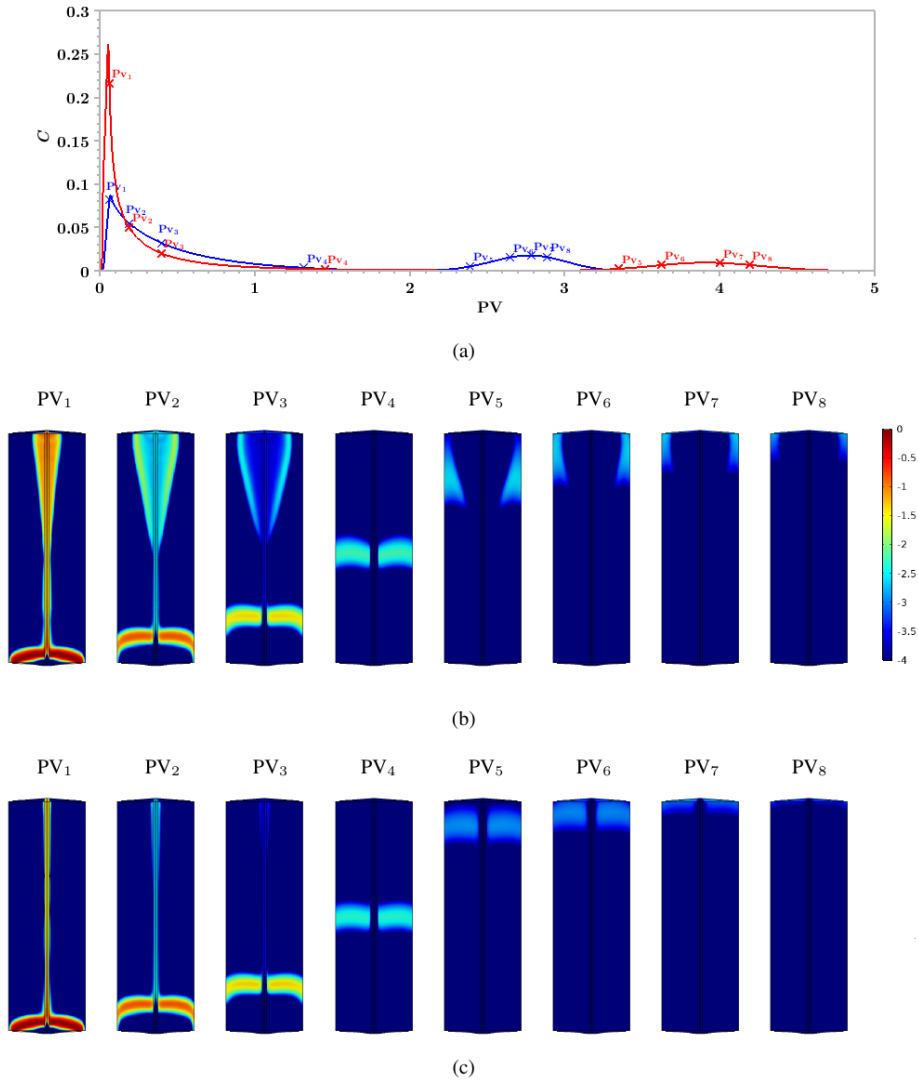


FIGURE I.18 – (a) Courbes de percée calculées numériquement pour une colonne contenant un macropore perméable en présence (courbe bleue) ou en l'absence (courbe rouge) d'un filtre de sortie. (b) Évolution temporelle du champ de concentration normalisée en soluté dans la colonne en présence d'un filtre en sortie (échelle logarithmique). (c) Évolution temporelle du champ de concentration normalisée en soluté dans la colonne en l'absence d'un filtre en sortie (échelle logarithmique). Le nombre de volumes de pore (noté ici PV) correspondant à chaque image a été reporté sur les courbes de percée numériques qui occupent la partie supérieure de la figure. (Figure issue de la référence [Rai+21])

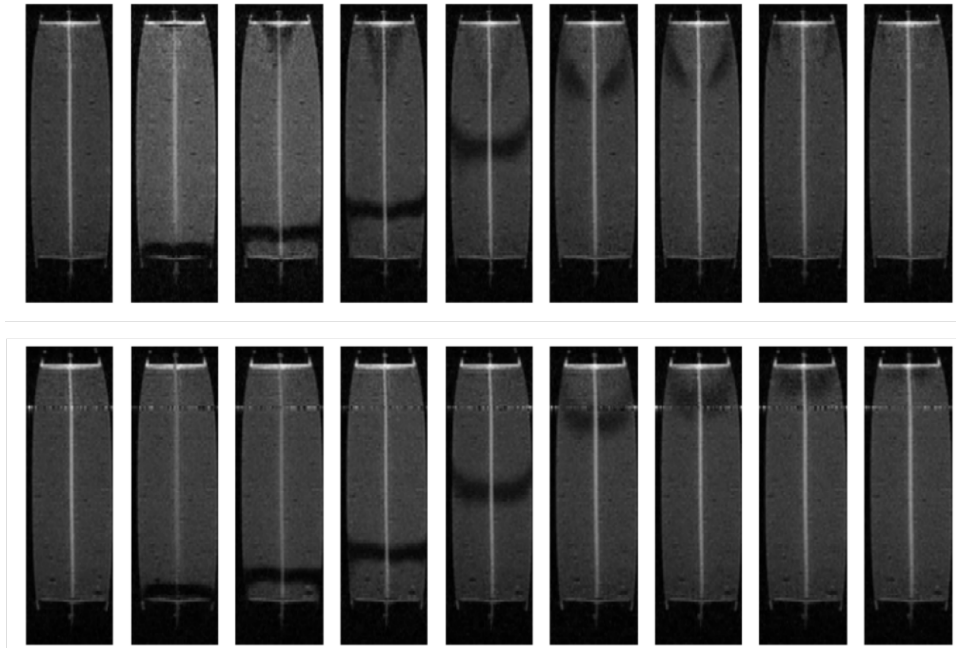


FIGURE I.19 – Images du transport de Gd^{3+} au sein de la colonne B obtenues par IRM (chaque image comporte 128×64 pixels; *field of view* de $19\text{ cm} \times 5,5\text{ cm}$; résolution spatiale de $1,48\text{ mm pixel}^{-1} \times 0,85\text{ mm pixel}^{-1}$). L'écoulement est dirigé vers le haut. Images du haut : présence d'un filtre en sortie de colonne. Images du bas : absence d'un filtre en sortie de colonne. (Figure issue de la référence [Rai+21])

Ces effets se manifestent par un écoulement stationnaire qui n'est pas purement unidirectionnel, comme le montrent clairement les expériences IRM et les simulations numériques d'écoulement. Expérimentalement, la plus-value de l'IRM est ici manifeste, les phénomènes en jeu ayant lieu à une échelle spatiale suffisamment grande (échelle de Darcy) pour être nettement visibles à l'aide de cette technique.

Une bonne compréhension de la complexité de l'écoulement au sein de la colonne est indispensable si l'on souhaite déterminer les propriétés de transport intrinsèques du milieu poreux considéré à partir de la mesure de courbes de percée. Un simple modèle de transport unidimensionnel ne sera pas nécessairement approprié, même lorsque $L_{\text{col}}/d_{\text{col}} = 3$, rapport avec lequel nous avons travaillé dans cette étude. En effet, lorsqu'il s'agit d'ajuster les données expérimentales de transport, une bonne connaissance de l'écoulement stationnaire dans le système et de l'effet des différents éléments du dispositif expérimental sur le transfert de soluté est requise. Pour que différentes expériences puissent être exploitées et comparées de manière fiable, il est nécessaire de connaître avec précision les caractéristiques géométriques de la colonne et des dispositifs de délimitation utilisés lors de la réalisation d'expériences de transport en milieu hétérogène (frittés ou filtres, réservoirs, tubes entrants, etc.). Ce point de vigilance est général, même si l'importance de l'effet de sortie dépend probablement des spécificités du dispositif expérimental utilisé.

I.4 Travaux en cours & perspectives

Dans le cadre de sa thèse, Jérôme Raimbault a également étudié le transport de nanoparticules d'argent de 20 et de 60 nm de diamètre dans le même type de milieux poreux que ceux pour lesquels des expériences de transport non réactif ont été réalisées (colonne homogène et colonne contenant un macropore microperforé). Il a notamment mis en évidence un phénomène assez surprenant et pour lequel je n'ai pas encore d'explication satisfaisante : la rétention des nanoparticules de 20 nm dans la colonne macroporée est supérieure à celle mesurée en milieu poreux homogène (plus de 83 % pour la colonne contenant un macropore, contre environ 70 % en milieu homogène). Ce comportement pourrait être dû à la structure non strictement unidirectionnelle de l'écoulement dans la colonne macroporée, que nous avons évoquée dans la section précédente. Il se peut néanmoins que l'explication soit plus complexe du fait de l'existence d'une interaction entre les ions citrate qui entrent dans la composition de la solution stabilisant les nanoparticules d'argent et une phase minérale secondaire (argiles) présente à la surface des grains du sable d'Hostun, sans que l'on sache pour le moment si cette interaction affecte ou non le transport des nanoparticules [Rai21].

Je suis également associé à l'encadrement de la thèse d'Elisabeth Fries (« Transport et rétention de polluants fluorés dans les sols : expériences à petite échelle, imagerie par résonance magnétique et simulation numérique »), dirigée par Béatrice Béchet, et co-encadrée avec Denis Courtier-Murias et Éric Michel (Inrae Avignon). Cette thèse, qui a commencé en 2021, porte sur l'étude du transport de substances perfluorées (molécules de synthèse produites depuis environ 70 ans en raison notamment de leurs propriétés tensioactives exceptionnelles, et très persistantes dans l'environnement) dans des milieux poreux de complexité croissante. L'un des objectifs de la thèse est notamment d'étudier le transport de PFAS dans des colonnes remplies de sable en utilisant une sonde RMN ^{19}F . Méthodologiquement parlant, le fluor 19 présente l'avantage d'être l'isotope le plus adapté pour la RMN avec le proton ^1H . Contrairement aux travaux menés dans le cadre des thèses de Stéphane Batany et de Jérôme Raimbault, dans lesquels le soluté (paramagnétique) n'était suivi qu'indirectement, à travers son effet sur la relaxation des protons contenus dans les molécules d'eau voisines des molécules de soluté paramagnétique, les molécules fluorées elles-mêmes peuvent être suivies tout au long de leur transport dans le milieu poreux par RMN ^{19}F . Des expériences préliminaires effectuées avec du fluorure de sodium ont fourni de premiers résultats encourageants. Des expériences de suivi IRM d'une véritable substance perfluorée, l'acide heptafluorobutyrique $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{COOH}$, sont en cours.

*
* *

À l'avenir, je souhaite continuer à travailler sur les effets de taille finie (liés à l'entrée et/ou à la sortie de la colonne, à l'existence de points d'injection multiples, etc.) pour mieux les quantifier et comprendre en particulier l'écart non négligeable entre le coefficient de dispersion longitudinale mesuré par RMN et celui déduit à partir d'une courbe de percée. Ces effets ne sont en effet vraisemblablement pas négligeables pour des colonnes de petite taille, comme celles qui sont utilisées en RMN/IRM. Une étude récente montre par exemple que le coefficient de dispersion longitudinal obtenu à partir de courbes de percée mesurées en sortie de colonne diffère très sensiblement de celui qui peut être déterminé par imagerie à l'échelle locale [Leh+16] : le coefficient de dispersion longitudinal mesuré localement est en effet environ quatre fois plus faible que celui déduit des expériences de percée et l'existence d'un effet d'entrée est

évoquée pour expliquer cet écart. Une première approche effective possible serait de modéliser l'écoulement à l'échelle macroscopique à l'aide de la loi de Laplace que satisfait le potentiel des vitesses et le transport à l'aide d'un tenseur de dispersion transversalement isotrope, caractérisé par un coefficient de dispersion longitudinale et un coefficient de dispersion transversale. Lorsque le milieu poreux est homogène, isotrope et saturé par un fluide dont la viscosité est constante en tout point de l'espace poral, l'équation I.2 peut en effet se réécrire

$$\underline{v}_s = -\nabla\Phi \quad \text{avec} \quad \Phi = \frac{k}{\eta}(P + \rho gz). \quad (\text{I.31})$$

Le champ de vitesse débitante \underline{v}_s dérive donc du potentiel Φ . En outre, si l'écoulement est incompressible, la divergence du champ de vitesse débitante est identiquement nulle, $\nabla \cdot \underline{v}_s = 0$, d'où

$$\Delta \Phi = 0. \quad (\text{I.32})$$

Le potentiel Φ est donc une fonction harmonique puisqu'il satisfait une équation de Laplace, comme c'est le cas pour le champ de vitesse d'un fluide parfait, c'est-à-dire de viscosité nulle. Il s'agit là d'une analogie purement mathématique, qui peut sembler surprenante physiquement parlant puisque les effets dissipatifs liés à la viscosité du liquide influencent justement très fortement l'écoulement au sein d'un milieu poreux ! L'explication de ce paradoxe apparent vient de ce que la vitesse débitante n'est pas une vitesse locale, mais une vitesse moyenne sur un volume élémentaire représentatif, nettement plus important que le volume moyen d'un pore¹⁹. Le caractère harmonique du potentiel Φ est particulièrement intéressant puisqu'on dispose de toute une palette de méthodes pour trouver les solutions d'une équation de Laplace (comme l'analyse complexe à deux dimensions) et qu'on peut également s'appuyer sur de très nombreuses analogies physiques qui peuvent s'avérer éclairantes (hydrodynamique, capillarité, diffusion en régime stationnaire, électrostatique, etc. [FLS11 ; BS21]). Une telle approche pourrait également être utilisée pour simuler l'effet d'inhomogénéités macroscopiques dans un échantillon. Plusieurs études expérimentales [GBS88 ; Gis+90 ; Mag+93] ont en effet suggéré que de nombreux travaux portant sur la dispersion peuvent être affectés par des distorsions des courbes de percée liées à de telles inhomogénéités.

D'autre part, le couplage entre réactivité des contaminants vis-à-vis de la matrice solide et hétérogénéité du milieu est riche de promesses, du point de vue fondamental comme de celui des applications. Ce genre de problème recèle une grande richesse de comportements [SMM08] ; le principal défi est peut-être de faire le tri parmi les questions qu'on peut se poser et de cibler les plus judicieuses ! Compte tenu des travaux dont j'ai fait état dans ce chapitre, le plus naturel pour moi serait de commencer à étudier l'impact d'une hétérogénéité sur le transport réactif, en lien avec l'observation surprenante que je viens de mentionner concernant la rétention des nanoparticules d'argent de 20 nm de diamètre, qui est majorée dans la colonne hétérogène. Il serait intéressant d'étudier le lien entre hétérogénéité de l'écoulement et rétention des contaminants dans un tel système pour expliquer les résultats obtenus expérimentalement, en commençant par tester des modèles simples de réactivité des contaminants (isotherme

19. Comme en témoigne le caractère de prime abord paradoxal de l'harmonie du potentiel de vitesse Φ , l'approche darcéenne est une approche de « champ moyen » qui n'est pas représentative de l'écoulement à l'échelle d'un pore individuel. L'équation de Darcy permet néanmoins d'accéder à une vitesse débitante v_s , qui représente une valeur moyenne à l'échelle d'un volume élémentaire représentatif, à partir de laquelle on peut déduire la vitesse de pore v_p moyennant la connaissance de la porosité du milieu. Cette vitesse de pore est elle-même une vitesse moyenne, et n'a encore une fois de sens qu'à une échelle nettement plus grande que la taille caractéristique d'un pore.

d'adsorption ou cinétique du premier ordre). Plus généralement, j'aimerais également étudier l'impact sur le transport réactif d'inclusions poreuses dont les propriétés diffèrent de celles de la matrice dans laquelle elles sont plongées, en commençant par travailler à deux dimensions pour simplifier le problème et bénéficier de toutes les ressources que peut offrir l'analyse complexe dans ce cas.

Enfin, les approches théoriques utilisées pour décrire la rétention colloïdale en milieu poreux conduisent dans certains cas (en particulier en conditions dites « défavorables », lorsque les charges moyennes des colloïdes et des surfaces solides sont de même signe) à des prédictions qui sont en désaccord avec les observations [TE04]. Cette mauvaise adéquation entre théorie et expérience est souvent attribuée à l'hétérogénéité physique (rugosité des grains à petite échelle) et/ou chimique (inhomogénéité de la charge électrique portée par les surfaces solides, liée par exemple à la présence d'oxydes métalliques) du milieu poreux considéré [TB16; TE05]. Pour autant, les conséquences quantitatives de ces explications possibles sur le transport et la rétention de colloïdes en milieu poreux n'ont jamais été étudiées de façon détaillée, alors même que la rétention de particules colloïdales revêt une grande importance pratique. J'aimerais explorer plus avant ces questions en commençant par étudier l'effet des irrégularités de surface de la matrice solide sur le transport réactif, ainsi que l'effet sur le transport que peuvent jouer des hétérogénéités de charge de surface disposées aléatoirement.

De façon plus anecdotique enfin, j'aimerais comprendre précisément l'évolution avec le débit de l'allure des courbes de percée mesurées en sortie d'une colonne hétérogène comportant un macropore, en particulier l'apparition d'un épaulement et le décalage vers des nombres de volumes de pore plus élevés du maximum des courbes lorsque le débit diminue, dont nous avons parlé dans la section I.2, mais qu'on retrouve également avec les colonnes utilisées dans la section I.3. Il serait intéressant d'explorer l'effet de la zone d'écoulement renforcé et de la tortuosité dans le milieu poreux sur les courbes de percée calculées numériquement. Peut-être l'ajout de ces ingrédients permettrait-il de retrouver l'épaulement observé expérimentalement. Si cette dernière tentative de modélisation effective venait à échouer, et même si prédire n'est pas expliquer, il me faudra probablement me résoudre à réaliser une simulation complète à l'échelle de la taille des pores de l'écoulement et du transport non réactif pour espérer reproduire cette caractéristique des éluions expérimentales observée à débit faible, qui s'est pour le moment montrée rétive aux approches effectives mises en œuvre.

II *Supra*

À l'échelle de l'ouvrage de gestion alternative des eaux pluviales : cas des noues

La question de l'eau et de sa gestion en milieu anthropisé est une préoccupation très ancienne, qui remonte à l'aube de la civilisation. Le réseau hydrographique est en effet source de multiples avantages – disponibilité de ressources hydriques, voie de communication, présence de relief ayant un intérêt stratégique – expliquant les liens étroits unissant villes et eau [Cho97]. Les bienfaits de l'eau ne sont néanmoins pas exempts de risques. Le caractère intermittent des précipitations pluvieuses, plus ou moins marqué selon les régions du globe, peut provoquer des dommages matériels et humains considérables : sécheresse et ses conséquences dramatiques lorsque l'eau en provenance du ciel vient à manquer, crues dévastatrices lorsqu'elle est surabondante.

Mais l'eau présente en milieu urbain ne provient pas uniquement directement de cours d'eau ou du ciel ; elle est également issue des hommes et des animaux domestiques qui l'utilisent et la souillent. Néanmoins, eau souillée ne veut pas nécessairement dire eau usée, en tout cas pas dans l'acceptation contemporaine de cette notion. Pendant très longtemps, les eaux souillées, notamment celles produites par le corps humain, furent en effet valorisées, par exemple sous forme d'engrais ou pour produire du salpêtre. L'expression « eaux usées » renvoie quant à elle à l'idée de déchets indésirables dont il convient de se débarrasser prestement compte tenu de leur dangerosité pour la santé humaine. Il s'agit d'un concept forgé entre la seconde partie du XVIII^e et le début du XIX^e siècle par les hygiénistes [Bar99], dont l'avènement est concomitant de la révolution urbaine, fruit du contexte de l'époque (révolution industrielle, constitution d'empires coloniaux, découverte des germes pathogènes), et rendu techniquement gérable grâce à plusieurs innovations antérieures (chasse d'eau, puits d'accès, dégrillage, macadam).

Les réseaux d'assainissement, unitaires puis séparatifs, qui ont été construits en Occident à partir de la seconde moitié du XIX^e siècle pour gérer les eaux usées domestiques et les eaux pluviales ont globalement donné satisfaction jusqu'à la Deuxième Guerre mondiale. Mais la forte croissance de l'urbanisation, et l'apparition du phénomène périurbain avec le développement fulgurant des moyens de transport individuels motorisés, a ensuite fait vaciller le paradigme du réseau d'assainissement centralisé et étoilé. L'accroissement de l'artificialisation et de l'imperméabilisation des sols a eu des répercussions majeures sur la gestion des eaux pluviales en milieu urbain : augmentation des débits et des volumes d'eau rejetés aux exutoires des bassins versants par temps de pluie, diminution des espaces végétalisés et des zones potentielles aptes à infiltrer les eaux pluviales, etc. Les activités anthropiques (trafic automobile, chauffage au bois, matériaux de construction traités, épandage de produits phytosanitaires...) sont émettrices de nombreux polluants (matières en suspension, nutriments, éléments trace métalliques, hydrocarbures aromatiques polycycliques, pesticides, etc. [Gas+14 ; Mas+19 ; Mü+20]) susceptibles de fortement contaminer les eaux de ruissellement en milieu urbain, au point qu'en ville, la charge polluante de certains contaminants est parfois plus élevée dans les eaux de ruissellement que dans les rejets de stations d'épuration [Mas+19]. Cette évolution a achevé de rendre caduc le modèle de gestion des eaux usées et pluviales hérité du XIX^e siècle.

En France, la parution en 1977 d'une instruction technique adressée aux services déconcentrés du Ministère de l'Équipement, qui révisait la circulaire Caquot de 1949, a autorisé pour la première fois le stockage de l'eau de pluie en milieu urbain, à rebours de la doctrine qui prévalait depuis plus d'un siècle. Les premiers bassins de retenue ont

alors commencé à apparaître sur le territoire national et plusieurs autres approches au « tout-tuyau » (on parle en France de « techniques alternatives ») ont émergé pour gérer ces eaux de ruissellement et les contaminations associées de manière décentralisée, au plus près de leur point de chute. Les bénéfices environnementaux apportés par ces techniques, en termes d'épuration des eaux pluviales, ont en effet rapidement été mis en évidence, ce qui a contribué à l'attention qu'on leur a porté et à leur diffusion.

Les aménageurs disposent aujourd'hui d'une palette d'ouvrages (bassins de rétention, bassins d'infiltration, toitures végétalisées, noues, jardins de pluie...) permettant de gérer les eaux de ruissellement de façon décentralisée. Ces ouvrages diffèrent du point de vue de leurs performances hydrauliques, épuratoires, des caractéristiques de la zone drainée et des coûts d'entretien et de maintenance associés. Du fait de ces critères de sélection, les noues, qui sont de larges fossés fréquemment végétalisés, connaissent actuellement un essor important pour gérer les eaux pluviales de zones périurbaines ou les eaux de ruissellement de voirie. Les noues présentent en effet l'avantage de présenter des coûts de construction faibles et de pouvoir s'intégrer facilement dans le tissu urbain. Enfin, même si la vocation première des noues est d'ordre hydraulique (limitation et lissage dans le temps des volumes d'eaux pluviales rejetés en sortie d'ouvrage), ces ouvrages sont également en mesure de réduire les flux polluants rejoignant les milieux récepteurs [Bre10].

La plupart des études expérimentales consacrées aux performances hydrauliques ou épuratoires des noues ont porté sur des noues dites standards, c'est-à-dire des noues servant surtout à transporter l'eau, sans objectif particulier d'infiltration. Néanmoins, la conception des noues a connu de nombreuses évolutions ces trente dernières années ; il existe aujourd'hui plusieurs types de noues, qui diffèrent en termes de géométrie, de matériaux de conception, de couvert végétal ou encore d'équipements additionnels. Certains types de noues, comme par exemple les noues de filtration, semblent prometteurs du point de vue de leurs performances épuratoires. Il n'en demeure pas moins que les études consacrées à l'influence des paramètres de conception sur les performances de ces ouvrages restent rares. En outre, elles sont généralement conduites *in situ*, sur des noues déjà construites et en service, dont le fonctionnement et par voie de conséquence l'étude est tributaire des événements pluvieux naturels, ce qui ne va pas sans poser de problème méthodologique car chaque événement pluvieux présente un hyétogramme particulier et contient une charge polluante spécifique.

Les travaux auxquels j'ai contribué sur ce sujet ont porté sur le fonctionnement épuratoire de deux types de noues et sur le lien entre abattement des contaminants et fonctionnement hydraulique de ces ouvrages, dans un cadre différent de celui des travaux qui sont généralement menés sur cette thématique. La principale originalité de la démarche proposée est d'ordre méthodologique : un dispositif comportant deux noues pilotes aux propriétés très contrastées et bien caractérisées a été conçu, construit et instrumenté afin de pouvoir étudier le fonctionnement des ouvrages de manière reproductible, en faisant varier à loisir le débit et la composition chimique de l'eau injectée en entrée de noue. L'ambition de ce travail était de s'affranchir des limitations consubstantielles au suivi de n'importe quelle noue réelle évoquées plus haut, tout en étudiant des ouvrages « réalistes » et bien instrumentés, proches de ceux qu'on peut trouver sur le terrain. Il s'agit d'une démarche similaire à celle généralement mise en œuvre en génie des procédés.

Nous avons également focalisé notre attention sur les fonctionnements hydraulique et épuratoire de ces ouvrages vis-à-vis d'événements pluvieux courants, qui sont responsables de la majeure partie des flux d'eau et de contaminants à l'échelle annuelle [Bre10], alors que leur fonctionnement avait jusqu'à présent souvent été étudié

lors d'événements pluvieux intenses. Enfin, nous nous sommes intéressés au devenir de différents types de contaminants, dont deux hydrocarbures aromatiques polycycliques et un pesticide – le glyphosate, substances dont l'abattement par ce type d'ouvrages n'avait que peu été étudié jusqu'alors.

*
* *

Ces travaux ont été menés dans le cadre de la thèse d'Alexandre Fardel [Far19], dirigée par Fabrice Rodriguez (LEE) et co-encadrée par Abdel Lakel (CTSB de Nantes) et moi-même. Cette thèse constituait le cœur de l'une des tâches du projet de recherche MATRIOCHKAS, financé par l'Agence de l'eau Loire-Bretagne et l'Office français de la biodiversité, dans le cadre d'un appel à projets dédié aux micropolluants.

*
* *

Ce chapitre traite succinctement des principaux résultats obtenus dans le cadre de cette thèse [Far19]. Nous commencerons par mentionner un travail bibliographique ayant permis de constituer une base de données qui a ensuite été analysée pour identifier les paramètres (conception, caractéristiques de l'alimentation) susceptibles d'affecter les performances épuratoires d'une noue (section II.1). Nous présenterons ensuite le dispositif pilote conçu, construit, instrumenté et monitoré pour étudier les fonctionnements hydraulique et épuratoire de deux noues (une noue standard et une noue de filtration) construites avec des matériaux aux propriétés très contrastées (section II.2). Nous aborderons le fonctionnement hydraulique des deux noues pilotes (section II.3), puis nous discuterons de leurs performances épuratoires (section II.4). Nous finirons en évoquant quelques perspectives de recherche (section II.5).

II.1 Analyse des performances épuratoires des noues à partir de données issues de la littérature

Une étude bibliographique systématique a été entreprise pour faire le point sur les capacités épuratoires des noues et sur leurs déterminants (composition des eaux d'alimentation, paramètres de conception des ouvrages...). Une base de données comptant 59 noues, rassemblant des informations disponibles mais disséminées dans des publications antérieures au 1^{er} mai 2018, a été constituée à cet effet. À la différence de certaines bases de données existantes (comme la BMP Database), celle que nous avons constituée contient des informations précises concernant la conception des noues (type de noue, matériaux, végétation) et leur implantation sur le terrain (modalité d'alimentation, rapport entre la surface de la noue et la surface active, etc.). Ces données permettent d'envisager l'identification de l'influence de ces facteurs sur les performances épuratoires des ouvrages vis-à-vis des polluants présents dans les eaux de ruissellement – par lessivage de l'atmosphère et surtout des surfaces urbaines – les plus fréquemment étudiés dans la littérature : matières en suspension, nutriments (phosphore total, azote Kjeldahl) et éléments trace métalliques (cuivre, zinc, cadmium, plomb). Les facteurs d'influence prépondérants ont été identifiés à l'aide d'une étude statistique basée sur des tests non-paramétriques (corrélation de Spearman, test de Wilcoxon-Mann-Whitney pour comparer deux groupes de données et test de Kruskal-Wallis pour comparer $k \geq 3$ groupes de données), avec un seuil de p -valeur choisi égal à 0,05.

La capacité épuratoire de chaque noue vis-à-vis de chacun des polluants étudiés est caractérisée à l'aide de l'abattement en concentration (*efficiency ratio*) ER, défini comme suit,

$$ER = (1 - C_{out}/C_{in}),$$

avec C_{in} et C_{out} les concentrations en entrée et en sortie d'ouvrage pour le polluant d'intérêt.

Les résultats obtenus suite à l'analyse de la base de données sont présentés sur la figure II.1. On constate que, même pour un polluant donné, il y a une dispersion importante des abattements en concentration. Certaines grandes tendances se dégagent néanmoins : les polluants totaux sont moins abattus que les fractions particulières correspondantes, les abattements médians du zinc total, du plomb total, du cadmium total et du cuivre total sont compris entre 60 et 75 %, et on constate enfin que les noues sont fréquemment émettrices nettes de phosphore et d'azote. La capacité épuratoire de ces ouvrages vis-à-vis des contaminants dissouts est très dépendante de la nature du polluant. La valeur médiane des abattements en concentration de la fraction dissoute des éléments trace métalliques est par exemple supérieure à 44 %, tandis que les abattements en concentration relatifs aux nutriments dissouts sont extrêmement variables.

Une représentation graphique des corrélations les plus significatives entre les différents abattements en concentration (cf. figure II.2) montre que ce sont les matières en suspension, l'azote total, l'azote Kjeldahl, le zinc et le cuivre qui sont les polluants présentant le nombre le plus élevé de corrélations significatives avec d'autres contaminants. Des corrélations statistiques marquées existent entre les abattements en concentration des matières en suspension et ceux des autres contaminants susceptibles d'être présents sous forme particulaire (comme par exemple le cuivre, le cadmium, l'azote Kjeldahl, mais aussi dans une moindre mesure le plomb, le zinc, l'azote total et le phosphore total. Ceci témoigne de l'importance des processus de sédimentation et de filtration dans la rétention des polluants au sein des noues. En revanche, les abattements en concentration des matières en suspension et des polluants majoritairement présents sous forme dissoute (azote sous forme oxydée, phosphore dissout et fractions dissoutes des éléments trace métalliques), ne présentent pas de corrélations significatives.

Cette dispersion des valeurs des abattements en concentration d'un ouvrage à l'autre est sans doute la caractéristique la plus marquante de leur fonctionnement épuratoire. Elle est probablement en partie liée à la variabilité des concentrations moyennes en entrée sur chaque site. Les abattements en concentration sont corrélés au niveau de concentration en entrée d'ouvrage ; des abattements négatifs sont d'ailleurs fréquemment observés lorsque la concentration en entrée est particulièrement faible. En revanche, un certain nombre de paramètres géométriques caractérisant une noue (longueur, pente du fond de la noue, pente des talus) ne sont pas ou peu corrélés aux abattements en concentration pour la plupart des polluants. Il semblerait néanmoins que la longueur d'une noue favorise l'abattement du phosphore, du cuivre et du zinc. Étonnamment, au-delà d'une dizaine de mètres, la longueur de la noue ne semble pas jouer de rôle significatif sur l'abattement des matières en suspensions. Même s'il ne s'agit pas là d'une recommandation très originale, les opérationnels devraient faire en sorte d'augmenter autant que possible le temps de résidence de l'eau dans les noues afin de promouvoir l'abattement des nutriments dissouts et des polluants particuliers. Enfin, les données collectées n'ont pas permis de mettre en évidence des différences d'abattements en concentration liées aux matériaux employés, mais cette absence de

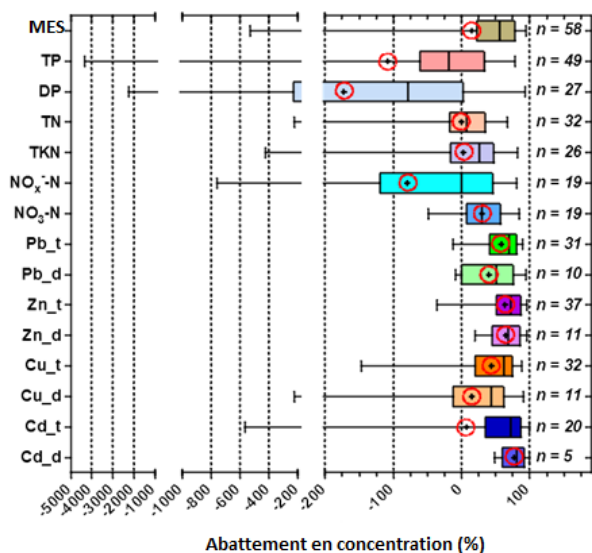


FIGURE II.1 – Niveaux d'abattements en concentration rapportés dans la littérature pour les différents polluants de la base de données constituée dans la référence [Far+19a]. Les polluants étudiés figurent en ordonnée ; « MES » désigne les matières en suspension, « TP » le phosphore total, « DP » le phosphore dissout, « TN » l'azote total et « TKN » l'azote total Kjeldahl ; le suffixe « _t » désigne les concentrations totales, tandis que le suffixe « _d » désigne la fraction dissoute. « n = » correspond au nombre de noues renseignées dans la base de données pour lesquelles des résultats concernant le polluant correspondant sont disponibles. Les boîtes à moustaches utilisées décrivent la variabilité statistique des abattements. Elles représentent les valeurs minimales et maximales issues de la base de données (moustaches), les premier et troisième quartiles (rectangles) et la valeur médiane (segment noir dans chaque rectangle). Les valeurs entourées en rouge sont les valeurs moyennes. (Figure issue de la référence [Far+19a])

corrélation est probablement due au nombre limité d'informations relatives à la nature des matériaux employés que l'on peut trouver dans la littérature.

Conclusion intermédiaire. L'étude bibliographique que nous avons menée a permis de recenser les données dispersées dans la littérature scientifique relatives à la performance épuratoire des noues et de mettre en évidence la capacité de ces ouvrages à abattre significativement les concentrations en polluants présents sous forme particulaire dans les eaux de ruissellement. En revanche, la base de données que nous avons constituée suite à cette étude fait apparaître un manque de connaissances quant à la capacité des noues à abattre la fraction dissoute des éléments trace métalliques, avec des écarts interquartiles parfois très importants. L'analyse statistique de la base de données a permis de mettre en évidence que les abattements des micropolluants susceptibles d'être sous forme particulaire sont corrélés à l'abattement des matières en suspension, mettant ainsi en lumière l'importance des processus d'abattement des matières en suspension (sédimentation, piégeage par le couvert végétal, filtration

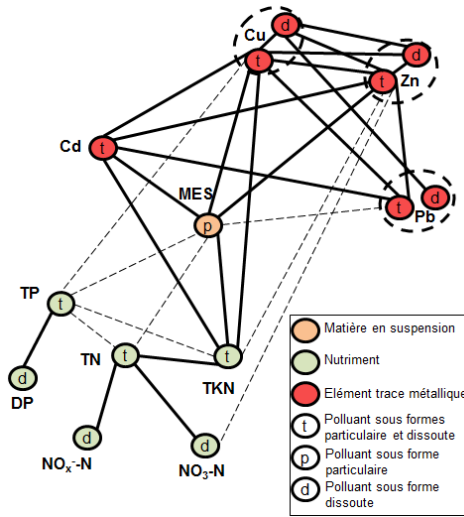


FIGURE II.2 – Représentation graphique des corrélations entre les abattements en concentration de différents polluants. Les corrélations les plus significatives (p -valeur supérieure à 0,6) sont représentées par des lignes épaisses, tandis que les autres sont représentées par des lignes pointillées. La valeur exacte des différentes p -valeurs calculées figure dans la référence [Far+19a]. La couleur représente la catégorie (matières en suspension, nutriments, éléments trace métalliques) dont relève le polluant. (Figure issue de la référence [Far+19a])

physique au sein du massif) sur l'abattement de ces contaminants. En revanche, peu de travaux ont été consacrés à la qualité des eaux infiltrées au sein des matériaux constitutifs d'une noue. En outre, les paramètres de conception des noues (géométrie, matériaux, modalités d'alimentation) n'apparaissent pas comme des facteurs ayant un impact statistiquement significatif sur les capacités épuratoires des noues. Néanmoins, cette absence de corrélation significative pourrait être due à une trop grande homogénéité du panel de noues retenu pour cette étude, ou bien à la grande variabilité des conditions d'alimentation d'une noue (débits, concentrations), d'une étude à l'autre. Enfin, peu d'études ont été consacrées à l'étude des propriétés épuratoires des noues vis-à-vis de micropolluants organiques, comme les HAP ou les pesticides. Les travaux dont nous allons faire état dans la suite de ce chapitre visent à combler certaines de ces insuffisances.

II.2 Noues pilotes

Dans le cadre de la thèse d'Alexandre Fardel, deux noues pilotes ont été construites au niveau de la plateforme Aquasim située sur le site nantais du CSTB. Les caractéristiques (géométrie, dimensions, matériaux) de ces deux ouvrages sont connues avec précision. Ce dispositif pilote est décrit précisément dans la thèse d'Alexandre Fardel [Far19]. Les deux ouvrages, de section trapézoïdale, présentent les mêmes dimensions ($L = 7$ m de long, $l = 4$ m de large, largeur du fond de la noue égale à 1 m, profondeur entre le fond de la noue et le box en béton de l'ordre de 1,4 m, pente longitudinale de 1,6 % et risbermes de 0,7 m de large) mais diffèrent par leurs matériaux

TABLE II.1 – Propriétés des matériaux constitutifs des deux noues pilotes.

Paramètres	Noue standard	Noue de filtration (centre)
Texture	Loam limoneux	Sable, gravier
Porosité	34 %	46 % (sable), 39 % (gravier)
Conduc. hydraul. à sat.	$(4,0 \pm 1,3) \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$	$(1,6 \pm 1,1) \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$
Teneur en mat. org.	4 %	0,1 % (sable), 0,7 % (gravier)
Capacité d'échange cat.	90 me/kg	10 me/kg

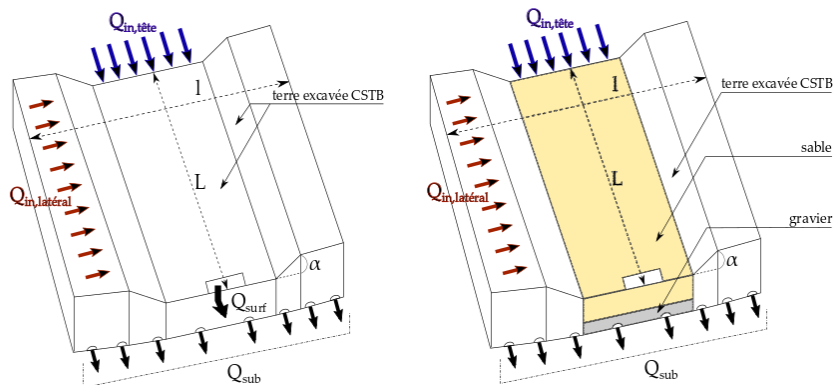


FIGURE II.3 – À gauche : noue standard, constituée uniquement d'un loam limoneux excavé sur le site du CSTB. À droite : noue de filtration constituée d'une partie centrale sableuse et de talus en loam limoneux. Les noues sont alimentées par un débit Q_{in} , en tête ou bien latéralement. Le débit sortant par l'exutoire de surface situé en aval de la noue est noté Q_{surf} , tandis que le débit sortant par les exutoires de subsurface est noté Q_{sub} .

constitutifs (cf. tableau II.1). La première noue (qui sera par la suite appelée « noue standard ») est entièrement constituée de terre excavée (loam limoneux), issue d'un remblai présent sur le site du CSTB. Quant à la seconde (qui sera par la suite appelée « noue de filtration »), sa partie centrale est constituée d'une couche de gravier surmontée de sable, tandis que ses talus ont été construits avec le matériau constitutif de la première noue. Les deux noues ont étéensemencées avec du ray-grass, à l'exception de la partie centrale constituée de sable de la noue de filtration. La noue standard, faite de terre excavée, se veut représentative d'une noue construite par simple terrassement de la surface du sol présent sur site. La seconde noue présente en revanche une partie centrale en sable, comme dans les ouvrages de biofiltration. Les deux noues sont schématisées sur la figure II.3.

Ces deux noues sont connectées à un système dédié d'alimentation en eaux pluviales naturelles ou semi-synthétiques (eaux de toiture ou eaux de toiture dopées avec des sédiments et/ou des micropolluants organiques, dont la composition sera détaillée dans la section II.4), stockées dans une cuve de 7 m^3 remplie d'eau en provenance de la toiture en acier galvanisé de la soufflerie Jules Verne qui se trouve non loin du dispositif. Le dispositif d'alimentation en eau, appelé par la suite simulateur de ruissellement, permet d'alimenter les noues à volonté avec un niveau de charge polluante bien caractérisé. Du fait de la présence de matières en suspension dans les eaux de ruissellement injectées, deux pompes de brassage étaient disposées en fond de cuve

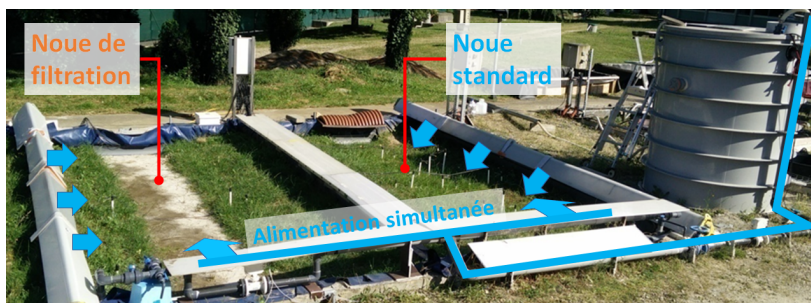


FIGURE II.4 – Simulateur de ruissellement permettant d'alimenter de manière contrôlée les deux noues pilotes, soit en tête, soit latéralement. La cuve d'alimentation se trouve à droite de l'image (Crédit : Alexandre Fardel)

d'alimentation afin de limiter la sédimentation et d'homogénéiser la concentration en matières en suspensions dans l'eau alimentant le dispositif pilote¹.

L'un des principaux objectifs de l'étude étant de comprendre l'importance du fonctionnement hydraulique d'une noue sur ses performances épuratoires suivant les directions horizontale et verticale, chaque ouvrage est équipé de deux exutoires distincts, l'un en surface et l'autre sous la surface. Le premier recueille les eaux ayant ruisselé sur la surface de l'ouvrage tandis que le second collecte les eaux qui se sont infiltrées au sein de la noue. Chaque noue comporte à cet effet une couche drainante d'au moins 10 cm d'épaisseur, faite d'un lit de graviers disposé en fond d'ouvrage contenant huit drains agricoles perforés. Chaque noue peut être alimentée suivant deux modalités distinctes : en tête d'ouvrage, comme par exemple dans certains quartiers résidentiels où les eaux de ruissellement collectées parviennent à l'ouvrage via une buse, ou bien latéralement, de manière diffuse le long d'un talus, comme pour les noues de bord de route. Une photographie du dispositif pilote constitue la figure II.4.

Enfin, le dispositif pilote a été instrumenté de manière conséquente pour pouvoir étudier le fonctionnement des noues : un débitmètre électromagnétique a été installé entre la cuve d'alimentation et le dispositif pilote et un autre a été placé en entrée de noue standard. Trois dispositifs débitométriques, constitués chacun d'un débitmètre électromagnétique associé à des augets basculeurs, ont également été installés en sortie de surface et en sortie souterraine de la noue standard, ainsi qu'au droit de la sortie souterraine de la noue de filtration. Trois échantillonneurs automatiques d'eau, asservis en débit, ont également été installés au niveau de chacune de ces sorties. Seule la sortie de surface de la noue de filtration n'a pas été instrumentée en raison de l'absence d'écoulement à cet endroit : l'eau injectée s'infiltrait en effet totalement dans cette noue pour toutes les modalités d'alimentation que nous avons testées. Enfin, des sondes capacitatives de teneur en eau, disposées dans les massifs constitutifs des deux

1. Ce dispositif de mélange s'est néanmoins avéré insuffisant pour les injections d'eau dopée en sédiments avec une concentration massique cible de 240 mg L^{-1} (cf. section II.4). Dans ce cas, les matières en suspension sédimentaient dans la canalisation principale du simulateur de ruissellement. Un dispositif annexe a été spécialement mis en place pour contourner ce problème. Une cuve de 200 L, dont le contenu (eau chargée en matières en suspension) était mélangé sous l'action de la rotation d'une perceuse reliée à un malaxeur, a été disposée à proximité de la tête du dispositif pilote. Une pompe péristaltique fixée au fond de cette cuve permettait d'injecter en continu l'eau chargée, directement dans la canalisation située en amont des têtes des noues. Cette eau venait s'y mélanger avec celle dopée en micropolluants organiques provenant de la cuve de stockage principale de 7 m^3 avant de venir alimenter les deux ouvrages.

TABLE II.2 – Spécifications des essais menés sur les noues pilotes pendant la période printemps–été 2018.

Débit	Durée d'alim.	Nbre de tests	Modalité	Noues concernées
0,14 L s ⁻¹	2 h	6	En tête	Standard et de filtration
0,27 L s ⁻¹	2 h	6	En tête	Standard et de filtration
0,80 L s ⁻¹	2 h	3	En tête	Standard
0,27 L s ⁻¹	2 h	7	Latérale	Standard et de filtration
0,80 L s ⁻¹	2 h	3	Latérale	Standard

noues, permettaient de suivre l'évolution temporelle de la teneur en eau en différents points des ouvrages en cours d'essai.

II.3 Fonctionnement hydraulique des noues pilotes

Le simulateur de ruissellement a été utilisé pour alimenter les deux noues pilotes soit en tête, soit latéralement. Cinq types d'alimentations, détaillées dans le tableau II.2, ont été testées. Tous les essais étaient espacés d'au moins 24 h pour garantir l'absence d'impact d'une expérience sur les résultats de la suivante. Le dispositif pilote n'étant pas protégé de l'eau météorique, les essais ont de préférence été effectués par temps sec et les éventuelles précipitations naturelles pendant la durée de l'essai ont été enregistrées à l'aide de deux pluviomètres présents sur site. La répétabilité du fonctionnement hydraulique et épuratoire des deux noues pilotes a été étudiée et les incertitudes associées à la mesure et aux techniques analytiques employées ont été estimées [Far+19b].

Les alimentations à 0,14 L s⁻¹ et 0,27 L s⁻¹ visaient à simuler des pluies fréquemment rencontrées à Nantes, en considérant que la surface contributive de l'ouvrage était de 200 m² et était imperméabilisée à 90 %. Rappelons en effet que l'un des principaux objectifs de cette étude était d'étudier le fonctionnement hydraulique et les performances épuratoires de noues pour des événements courants qui, dans les régions tempérées, sont en effet responsables de la majorité des flux d'eau et de polluants à l'échelle annuelle. Le débit de 0,8 L s⁻¹ avait pour objectif de simuler un événement sensiblement plus intense².

L'eau alimentant la noue standard était pour partie transportée en surface et pour partie infiltrée. Quelle que soit la modalité d'alimentation testée, le débit de surface mesuré en sortie de noue standard comportait trois phases : augmentation du débit, atteinte d'un palier et enfin, décroissance du débit. L'évolution du débit mesuré en sortie de subsurface suivait les mêmes tendances, avec une phase de décroissance (drainage) sensiblement plus longue. Les hydrogrammes mesurés en entrée, en sortie de surface et en sortie de subsurface de la noue standard sont représentés sur la figure II.5.

Pour un débit d'alimentation de 0,14 ou de 0,27 L s⁻¹, la totalité de l'eau injectée dans la noue de filtration s'infiltrait (rappelons que la partie centrale de la noue de filtration est constituée de sable, matériau présentant une conductivité hydraulique à saturation élevée). Les hydrogrammes mesurés en entrée et en sortie de subsurface de la noue standard sont représentés sur la figure II.6. Il n'a pas été possible de

2. Ce débit correspond à une hauteur de pluie de 32 mm sur une zone contributive de 200 m² imperméabilisée à 90 % pendant 2 h.

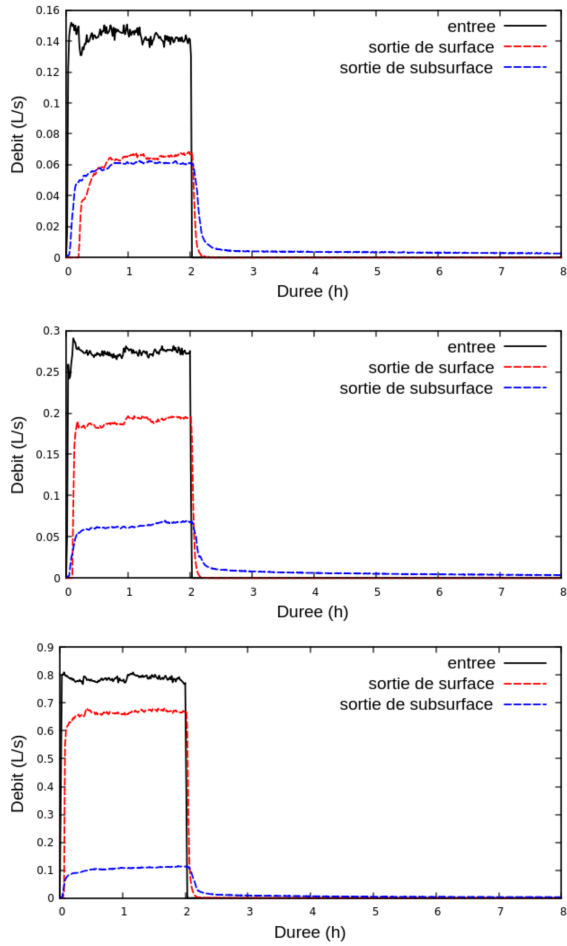


FIGURE II.5 – Hydrogrammes mesurés pour la noue standard alimentée en tête. En haut : débit d'alimentation de $0,14 \text{ L s}^{-1}$. Au centre : débit d'alimentation de $0,27 \text{ L s}^{-1}$. En bas : débit d'alimentation de $0,80 \text{ L s}^{-1}$.

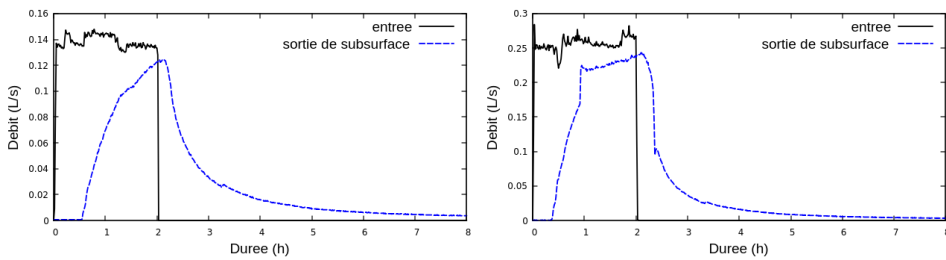


FIGURE II.6 – Hydrogrammes mesurés pour la noue de filtration alimentée en tête. À gauche : débit d'alimentation de $0,14 \text{ L s}^{-1}$. À droite : débit d'alimentation de $0,27 \text{ L s}^{-1}$.

procéder à un tel essai pour cette noue à un débit d'alimentation de $0,8 \text{ L s}^{-1}$, à cause du débordement du collecteur des eaux souterraines dans ce cas-là.

La noue de filtration, au sein de laquelle la totalité de l'eau injectée s'infiltrait pour toutes les conditions d'alimentation testées, se comportait donc comme une noue d'infiltration. Quant à la noue standard, si elle s'avérait capable d'infiltrer plus de la moitié de l'eau injectée lorsque le débit d'alimentation était de $0,14 \text{ L s}^{-1}$, ce n'était plus le cas lorsqu'elle était alimentée en tête à $0,27 \text{ L s}^{-1}$ ou à $0,8 \text{ L s}^{-1}$: pour ces deux dernières conditions d'alimentation, même si une partie de l'eau continuait à s'infiltrer, la fonction assurée de façon prépondérante par la noue standard était celle d'une noue de transport puisque pour ces débits, plus de la moitié de l'eau introduite quittait l'ouvrage via l'exutoire de surface.

L'hydrogramme mesuré dépend de la modalité d'alimentation : lorsque la noue était alimentée latéralement, le débit de subsurface était systématiquement plus faible que lorsqu'elle était alimentée en tête. Nous avons observé la même tendance pour la noue standard.

Nous disposons également de données relatives à l'évolution temporelle en cours d'essai de la teneur en eau en différents points des deux noues pilotes. Ces données indiquent que lorsque l'alimentation se fait en tête de noue, l'eau se concentre dans la partie centrale de l'ouvrage. La teneur en eau à proximité de la surface des talus de l'ouvrage n'évolue pas mais en revanche, on constate une augmentation de celle-ci au droit des talus, en profondeur. L'eau progresse donc au sein de l'ouvrage verticalement, mais aussi pour partie latéralement. Les données obtenues lors d'essais effectués avec une alimentation latérale montrent que la fraction de l'ouvrage au sein de laquelle on observe de l'infiltration est plus importante que pour une alimentation en tête : dans ce cas, on observe des évolutions significatives de la teneur en eau à la fois dans la zone superficielle et dans la profondeur du talus recevant l'eau injectée.

Enfin, nous avons également procédé à des mesures ponctuelles de la conductivité électrique de l'eau quittant la noue standard par les sorties de surface et de subsurface. La valeur de la conductivité électrique de l'eau injectée dans les noues, constante au cours de l'alimentation, valait environ $30 \mu\text{S cm}^{-1}$. Elle différait fortement de la conductivité électrique de l'eau sortant du massif avant le démarrage de l'alimentation (600 à $700 \mu\text{S cm}^{-1}$). La conductivité électrique de l'eau atteignant la sortie de surface, n'ayant donc pas transité par le sol de la noue, était similaire à celle de l'eau d'alimentation (environ 30 à $40 \mu\text{S cm}^{-1}$). En revanche, nous avons constaté que la conductivité électrique de l'eau issue de la sortie de subsurface présentait une décroissance brutale moins de vingt minutes après le démarrage de l'alimentation (passage de 600 – 700 à 80 – $100 \mu\text{S cm}^{-1}$). Une fois l'alimentation stoppée, elle augmentait ensuite graduellement, en l'espace de quelques heures, pour atteindre une valeur proche de celle mesurée avant le début de l'essai. Malgré la petitesse de la conductivité hydraulique à saturation du loam limoneux constitutif de la noue standard (de l'ordre de $4 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$), cette rapide décroissance suggère qu'une partie importante de l'eau qui s'est infiltrée dans le massif a été très rapidement transférée en fond d'ouvrage, avec une célérité nettement plus importante que celle qui peut être estimée à partir de la valeur de la conductivité hydraulique à saturation du massif³. Ce transfert rapide

3. D'après l'équation de Richards ou le modèle de Green-Ampt, la célérité du front de teneur en eau vaut en effet de l'ordre de $K_s/\Delta\theta$, $\Delta\theta$ représentant l'écart de teneur en eau du sol entre son état humecté et son état initial [Rot12]. Or, expérimentalement, on constate que l'eau met moins de vingt minutes pour traverser le mètre d'épaisseur du massif constitutif de la noue standard, soit une célérité approximative supérieure à 3 m h^{-1} , ce qui correspond à une valeur de $\Delta\theta$ inférieure à 5×10^{-4} compte tenu de ce que la conductivité hydraulique à saturation de la terre excavée vaut environ $4 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ d'après le tableau II.1. Cette borne

est probablement lié à l'existence d'écoulements préférentiels, hypothèse appuyée par la présence de nombreuses fissures qui pouvaient être observées à l'œil nu à la surface de la noue standard. On observe sensiblement les mêmes tendances pour la noue de filtration, avec une conductivité de l'eau issue de la sortie de subsurface qui atteignait rapidement celle de l'eau d'alimentation, en l'espace d'une vingtaine de minutes, puis une augmentation de ce paramètre (plus lente que pour la noue standard) une fois l'alimentation stoppée.

Conclusion intermédiaire. Le dispositif pilote a permis de suivre en continu les flux d'eau dans une noue de filtration et une noue standard, en mesurant simultanément les débits de surface et de subsurface. Comme attendu, cette étude a mis en évidence les grandes disparités de fonctionnement entre la noue standard et la noue de filtration. La partie centrale très perméable (sable et gravier) de la noue de filtration permet d'infiltrer entièrement des événements fréquents. En revanche, le loam limoneux de la noue standard n'autorise qu'une infiltration partielle de ces événements, et la proportion d'eau infiltrée diminue avec l'intensité de l'événement. La nature des matériaux constitutifs des noues affecte également le temps de résidence de l'eau au sein du massif. Les données conductimétriques obtenues témoignent en outre du transfert très rapide de l'eau de la surface vers l'exutoire de subsurface. Ce transit, qui apparaît particulièrement bref, notamment pour le loam limoneux dont la conductivité hydraulique à saturation n'est que de $4 \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$, pourrait être dû à la présence d'écoulements préférentiels. Cette hypothèse, si elle reste à confirmer, semble plausible compte tenu de l'existence de nombreuses fissures dans le massif en loam limoneux, visibles à la surface de la noue standard. Il aurait été intéressant de disposer systématiquement de données conductimétriques acquises en continu pour pouvoir la conforter et mieux comprendre la dynamique du transfert de l'eau « jeune » au sein des noues.

II.4 Performances épuratoires des noues pilotes

Les performances épuratoires de la noue standard et de la noue de filtration ont été étudiées pour différents contaminants : matières en suspension, éléments trace métalliques (As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sr, V, Zn), deux hydrocarbures aromatiques polycycliques très présents dans les eaux de ruissellement, le pyrène et le phénanthrène [IJM11], et l'herbicide le plus utilisé au monde, le glyphosate [Ver05].

Les deux noues pilotes ont été alimentées à l'aide de trois types d'eaux distincts :

- Eau de type 1 : il s'agit de l'eau de ruissellement provenant de la toiture en acier galvanisé de la soufflerie Jules Verne, riche en zinc (250 à $400 \mu\text{g L}^{-1}$).
- Eau de type 2 : il s'agit de l'eau précédente, dopée en phénanthrène, en pyrène et en glyphosate.
- Eau de type 3 : il s'agit de l'eau de type 2 dopée avec des matières en suspension recueillies dans le collecteur du parking du CSTB.

Parmi l'ensemble des douze éléments trace métalliques suivis, seul le zinc présentait des teneurs non négligeables. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes finalement focalisés sur cet élément métallique, le pyrène, le phénanthrène, le glyphosate⁴ et

supérieure pour $\Delta\theta$ est déraisonnablement petite physiquement parlant, et ne correspond aucunement aux écarts de teneur en eau mesurés au sein de la noue standard, qui valent quelques pourcents.

4. Nous avons également suivi son principal produit de dégradation, l'acide aminométhylphosphonique, souvent abrégé AMPA.

TABLE II.3 – Paramètres globaux et concentrations massiques mesurés en entrée des noues pour les trois types d'eaux employées. L'indice *d* signifie « dissout », l'indice *p*, « particulaire » et l'indice *t*, « total ». « *n* = » indique le nombre de mesures effectuées.

	Eau de type 1	Eau de type 2	Eau de type 3
pH	6,1 ± 0,2 (<i>n</i> = 18)		5,6 ± 0,5 (<i>n</i> = 5)
EC (μS cm ⁻¹)	24 ± 3 (<i>n</i> = 18)		26 ± 1 (<i>n</i> = 5)
MES (mg L ⁻¹)	2 ± 1 (<i>n</i> = 18)		146 ± 19 (<i>n</i> = 5)
Zn _{<i>d</i>} (μg L ⁻¹)	304 ± 49 (<i>n</i> = 18)		243 ± 20 (<i>n</i> = 5)
Zn _{<i>p</i>} (μg L ⁻¹)	8 ± 11 (<i>n</i> = 18)		191 ± 42 (<i>n</i> = 5)
pyrène _{<i>t</i>} (μg L ⁻¹)	0,001 (<i>n</i> = 3)	2,25 ± 0,24 (<i>n</i> = 6)	1,59 ± 0,33 (<i>n</i> = 5)
pyrène _{<i>d</i>} (μg L ⁻¹)	< 0,001 (<i>n</i> = 3)	1,84 ± 0,22 (<i>n</i> = 6)	0,63 ± 0,18 (<i>n</i> = 5)
phénanthrène _{<i>t</i>} (μg L ⁻¹)	< 0,005 (<i>n</i> = 3)	2,31 ± 0,45 (<i>n</i> = 6)	1,49 ± 0,34 (<i>n</i> = 5)
phénanthrène _{<i>d</i>} (μg L ⁻¹)	< 0,005 (<i>n</i> = 3)	2,06 ± 0,31 (<i>n</i> = 6)	1,04 ± 0,24 (<i>n</i> = 5)
glyphosate _{<i>t</i>} (μg L ⁻¹)	< 0,03 (<i>n</i> = 1)	4,70 ± 1,99 (<i>n</i> = 6)	4,29 ± 1,09 (<i>n</i> = 5)
glyphosate _{<i>d</i>} (μg L ⁻¹)	< 0,03 (<i>n</i> = 1)	4,20 ± 1,57 (<i>n</i> = 6)	4,27 ± 1,11 (<i>n</i> = 5)

les matières en suspension. Le pH, la conductivité électrique (EC), la concentration en matières en suspension et les concentrations en micropolluants ciblés mesurés à l'entrée du dispositif pilote pour les trois types d'eaux utilisées sont rassemblés dans le tableau II.3.

Pour tous les essais pratiqués sur la noue standard et la noue de filtration, la durée d'alimentation était de 2 heures. Pour le débit de 0,14 L s⁻¹, la noue standard et la noue de filtration ont été alimentées uniquement en tête et en eau de type 1. Pour le débit de 0,8 L s⁻¹, seule la noue standard a été alimentée, en tête, et une fois encore uniquement avec de l'eau de type 1. Enfin, pour le débit de 0,27 L s⁻¹, les noues standard et de filtration ont été alimentées en tête, ainsi que de manière latérale, avec les trois types d'eaux. Le jeu de données le plus riche a donc été obtenu pour un débit de 0,27 L s⁻¹. Des données très détaillées relatives aux abattements mesurés sont regroupées à la fin du manuscrit de thèse d'Alexandre Fardel (pp. 301–312) [Far19]. Je me contenterai de brosser dans ce manuscrit une synthèse des résultats obtenus.

La figure II.7 montre les abattements en concentration totale et les barres d'erreur associées obtenus pour le glyphosate, le pyrène, le phénanthrène et le zinc pour les deux noues pilotes, au niveau des trois sorties qui ont été suivies, avec une alimentation par une eau de type 2 à un débit de 0,27 L s⁻¹. Pour la noue standard, on constate que l'abattement en subsurface est systématiquement plus important que l'abattement en surface. Ce dernier n'est néanmoins pas négligeable pour les deux hydrocarbures aromatiques polycycliques (supérieur à 50 % en moyenne) et pour le zinc (environ 40 % en moyenne); en revanche, l'abattement en surface observé pour le glyphosate est négligeable. Au niveau de la sortie souterraine, les abattements moyens sont de l'ordre de 70 % pour les deux hydrocarbures aromatiques polycycliques et le zinc, et de l'ordre de 50 % pour le glyphosate. Enfin, concernant la noue de filtration, on peut constater que les abattements dépassent généralement 90 % pour les trois micropolluants organiques, tandis que l'abattement moyen du zinc est de l'ordre de 70 %. Ces résultats suggèrent que les processus épuratoires à l'œuvre au sein du massif constitutif de la noue de filtration sont sensiblement plus efficaces que ceux qui opèrent au niveau de massif de la noue standard.

La figure II.8 met l'accent sur l'impact de la spéciation physique du zinc (dissout ou particulaire, avec une coupure à 0,45 μm) pour les deux noues pilotes. Quelle que

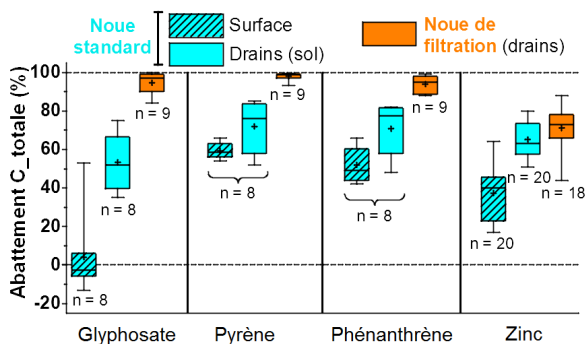


FIGURE II.7 – Abattements en concentration totale des quatre principaux micropolluants étudiés lorsque les deux noues pilotes sont alimentées avec une eau de type 2 à un débit de $0,27 \text{ L s}^{-1}$. Les libellés « $n =$ » indiquent le nombre d'essais effectués. (Crédit : Alexandre Fardel)

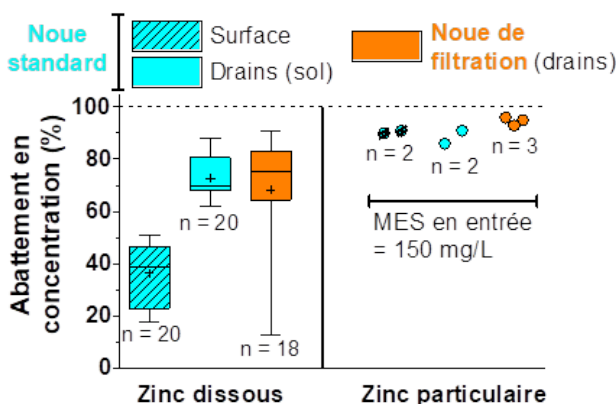


FIGURE II.8 – Abattements en concentration pour le zinc dissout et le zinc particulaire lorsque les deux noues pilotes sont alimentées avec une eau de type 1, 2 ou 3 à un débit quelconque pour le zinc dissout, et avec une eau de type 3 à un débit de $0,27 \text{ L s}^{-1}$ pour le zinc particulaire. Les libellés « $n =$ » indiquent le nombre d'essais effectués. (Crédit : Alexandre Fardel)

soit la noue et la sortie considérées, on constate que l'abattement en concentration du zinc particulaire est systématiquement compris entre 80 et 100 %. Le zinc dissout est quant à lui nettement moins bien retenu : en sortie de surface de la noue standard, l'abattement moyen est de l'ordre de 35 %, alors qu'il est de l'ordre de 70 % pour les sorties de subsurface des deux noues pilotes. Comme on pouvait s'y attendre, les processus épuratoires à l'œuvre dans les massifs des deux noues semblent donc nettement plus efficaces que ceux qui interviennent en surface pour retenir la fraction dissoute du zinc.

Les abattements en masse (qui intègrent donc à la fois les abattements en concentration et les flux d'eau, et qui sont sans doute plus représentatifs du stress chimique pouvant affecter les milieux récepteurs) sont représentés sur la figure II.9 pour les

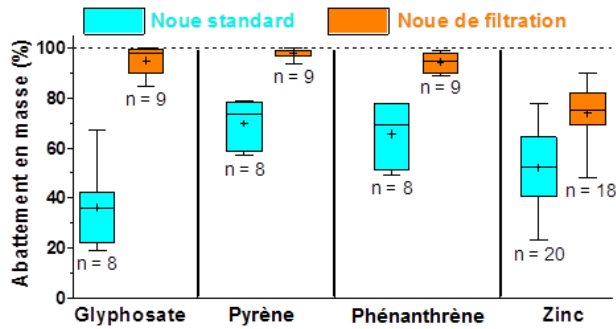


FIGURE II.9 – Abattements en masse des quatre principaux micropolluants étudiés lorsque les deux noues pilotes sont alimentées avec une eau de type 2 à un débit de $0,27 \text{ L s}^{-1}$. Les libellés « n = » indiquent le nombre d'essais effectués. (Crédit : Alexandre Fardel)

quatre principaux micropolluants d'intérêt. Les valeurs indiquées sur cette figure pour la noue standard correspondent à l'abattement en masse global (somme de l'abattement en sortie de surface et de l'abattement en sortie de subsurface). On constate que la performance épuratoire globale de la noue de filtration est systématiquement meilleure que celle de la noue standard, avec des abattements en masse compris entre 90 et 100 % pour les trois micropolluants organiques et un abattement en masse moyen de l'ordre de 75 % pour le zinc. Les abattements en masse moyens de la noue standard sont plus modestes et ne dépassent jamais 70 %.

La figure II.10 permet d'apprécier l'impact de la modalité d'alimentation sur l'abattement en masse de chacune des deux noues. On observe que quels que soient la noue et le micropolluant considérés, l'abattement en masse est systématiquement plus important lorsque l'ouvrage est alimenté latéralement (à l'exception du glyphosate dans la noue de filtration, mais qui est de toute façon abattu à près de 100 %, indépendamment de la modalité d'alimentation utilisée).

Nous nous sommes également intéressés à l'abattement des matières en suspension lorsque la noue standard ou la noue pilote est alimentée en eau de type 3. Pour la noue standard, l'abattement en masse des matières en suspension est de 93 % (moyenne sur deux essais), tandis que pour la noue de filtration, l'abattement en masse est de 82 % (moyenne sur trois essais). Des mesures effectuées à l'aide d'un granulomètre laser ont également montré que ce sont les particules de matières en suspension dont le diamètre est le plus important qui sont les mieux retenues par les noues. De plus, des trois sorties que comportent les deux noues, la sortie de subsurface de la noue de filtration est celle qui présente la fraction granulaire la plus fine.

En surface des ouvrages, les principaux mécanismes de rétention sont très probablement la sédimentation et la filtration physique. En subsurface, en plus des deux mécanismes précités, d'autres processus sont vraisemblablement en l'œuvre : biodégradation, physisorption, chimisorption... De façon assez surprenante, la noue de filtration présente de meilleures propriétés de rétention que la noue standard, alors que le matériau constitutif de cette dernière (loam limoneux) est plus fin et contient nettement plus de substances (argiles, matière organique) pouvant potentiellement interagir avec les micropolluants (notamment les éléments trace métalliques) que le sable ayant servi à la construction de la partie centrale de la noue pilote. Ce résultat

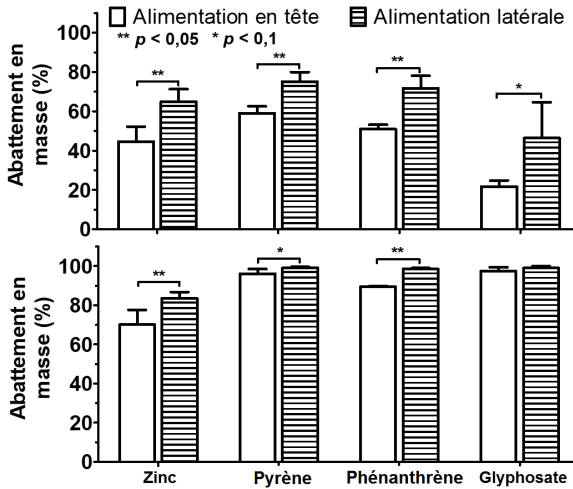


FIGURE II.10 – En haut : abattement en masse des quatre principaux micropolluants étudiés pour la noue standard alimentée avec une eau de type 2, en fonction de la modalité d'alimentation. En bas : idem, mais pour la noue de filtration. Les p -valeurs indiquées permettent d'apprécier la significativité des écarts observés. (Crédit : Alexandre Fardel)

intéressant est peut-être à mettre sur le compte d'écoulements préférentiels présents dans la noue standard, dont l'existence a déjà évoquée à la fin de la section II.3, ou bien à la spéciation physique des contaminants (les quatre micropolluants considérés dans cette étude sont en effet systématiquement présents majoritairement sous forme dissoute, hormis le pyrène dans l'eau de type 3, comme en témoigne le tableau II.3) et aux moindres capacités infiltrantes de la noue standard.

Conclusion intermédiaire. La noue de filtration assure un traitement plus efficace en termes d'abattement en masse que la noue standard, et ce pour les quatre micropolluants principaux suivis (zinc, pyrène, phénanthrène et glyphosate), tout comme pour les matières en suspension. Ces résultats sont en partie dus à la spéciation physique de ces contaminants, majoritairement présents sous forme dissoute et donc peu sensibles aux processus épuratoires de surface comme la sédimentation. L'importance du rapport entre débit infiltré et débit d'alimentation est particulièrement claire pour l'abattement du zinc dissout au niveau de la noue standard : les petits événements, pour lesquels la proportion d'eau infiltrée est la plus importante, sont ceux pour lesquels les performances épuratoires mesurées sont les meilleures. Enfin, les résultats obtenus montrent qu'alimenter latéralement les deux noues pilotes améliore leurs performances épuratoires. Cette amélioration est à mettre sur le compte de l'impact de la modalité d'alimentation sur le fonctionnement hydraulique de l'ouvrage (cas des deux noues), ou de la nature des matériaux traversés par l'eau infiltrée (cas de la noue de filtration, dont les talus, faits de loam limoneux, sont d'une nature différente de celle de la partie centrale, constituée de sable). Nos mesures montrent que l'alimentation latérale favorise l'infiltration de l'eau dans la noue standard (cette infiltration reste totale dans la noue de filtration, comme pour l'alimentation en tête). Pour la noue de

filtration, l'alimentation latérale est également associée à un temps caractéristique de drainage plus grand que l'alimentation en tête, ce qui contribue également à favoriser les performances épuratoires de cet ouvrage.

II.5 Travaux en cours & perspectives

J'ai récemment co-encadré avec Marie-Christine Gromaire (Leesu, ENPC) et Damien Tedoldi (DEEP, INSA de Lyon) le stage de Master 2 de Sarah Tabaja (Université libanaise, Beyrouth), dans le cadre d'une action financée par l'Office français de la biodiversité relative à l'infiltration et au devenir de substances hydrophiles dissoutes (biocides) dans des ouvrages alternatifs de gestion des eaux pluviales. Certaines études ont mis en évidence l'augmentation de la concentration en pesticides dans les eaux souterraines en aval de bassins d'infiltration centralisés [App93 ; FCB03 ; Mar+13]; en revanche, le risque que font peser ces substances sur la contamination des nappes reste encore peu documenté lorsque l'infiltration de l'eau est diffuse, comme dans le cas où les eaux pluviales sont gérées de façon décentralisée. Le but du stage était d'étudier numériquement, à l'aide du logiciel Hydrus-1D, le transport réactif de biocides, en tenant compte des processus d'adsorption et de biodégradation affectant ces derniers, dans différents types de sols, en utilisant des chroniques de pluie et d'évapotranspiration potentielle fournies par Météo-France. Il est possible que ce travail se poursuive, sans doute à une échelle spatiale plus importante, dans le cadre d'un projet soumis fin 2022 dans le cadre de l'appel à projets du PEPR OneWater.

J'ai également commencé à simuler numériquement le fonctionnement hydraulique des deux noues du dispositif pilote, en couplant les équations de Barré de Saint-Venant pour l'écoulement de surface avec le modèle d'infiltration de Green-Ampt pour l'écoulement souterrain. J'ai utilisé pour ce faire le code libre FullSWOF2D [Del+17], que j'ai adapté de façon à pouvoir suivre le drainage des eaux infiltrées et à alimenter les noues de façon variable dans l'espace. Les résultats obtenus, qui font l'objet du rapport de recherche [R2], montrent que le modèle reproduit convenablement les hydrogrammes mesurés à la sortie de la noue de filtration, même si on a dû retenir pour les simulations une valeur de la conductivité hydraulique à saturation du sable sensiblement supérieure à celle mesurée par infiltrométrie. La comparaison entre simulations et expériences est pour le moment moins probante pour la noue de filtration, probablement en raison de la présence d'écoulements préférentiels au sein de cette noue pilote, que le modèle de Green-Ampt ne prend pas en compte.

*
* *

À plus long terme, je plaide pour une approche des petits pas pour modéliser le fonctionnement d'ouvrages décentralisés de gestion des eaux pluviales, en commençant par utiliser des modèles à base physique simplifiés (comme par exemple celui de Green-Ampt pour l'écoulement de subsurface) et en cherchant à reproduire à grands traits les comportements hydraulique voire géochimique observés. Avant d'envisager d'utiliser un modèle plus complexe, la philosophie de la démarche que je propose consisterait à identifier les phénomènes qui ne peuvent pas être reproduits par un modèle simple donné, même en explorant toute l'étendue de l'espace des paramètres physiquement admissibles. J'éprouve en effet une certaine méfiance à l'égard de la tendance actuelle consistant à modéliser ce type d'ouvrages avec un degré de raffinement toujours croissant, en prenant en compte les détails de la géométrie du système et surtout – en tout

cas concernant le fonctionnement hydraulique – en simulant le transfert de l'eau dans le sol via l'équation de Richards. Cette approche, étroitement liée aux possibilités de calcul numérique disponibles depuis quelques années, me semble avoir atteint ses limites pour trois raisons : i) le grand nombre de paramètres requis, pas toujours facilement mesurables, pour alimenter ce type de modèles ; ii) l'hétérogénéité des sols réels, voire des écoulements, dont l'occurrence et l'impact est difficile à prévoir ; iii) et plus fondamentalement le fait que l'équation de Richards n'est pas l' α et l' ω pour modéliser le transfert d'eau en milieu poreux : il s'agit d'une approximation commode, dont les limites de validité ne sont pas très précisément cernées, et qui est souvent utilisée sans réflexion préalable quant à son applicabilité. Les études menées sur de « simples » lysimètres montrent en outre qu'il est généralement difficile de concilier ce qui se passe à l'intérieur (valeurs du potentiel matriciel ou de la teneur en eau) et sur les bords (débit sortant) du système lorsqu'on les modélise à l'aide de l'équation de Richards [Sel+11 ; Ste+17]. Les chercheurs sont aussi parfois conduits à retenir des paramètres difficiles à expliquer d'un point de vue physique pour ajuster les résultats numériques aux données expérimentales et invoquent fréquemment l'existence possible d'écoulements préférentiels.

Une approche plus modeste, basée sur un modèle comportant moins de paramètres, fournira bien entendu des résultats moins précis que ceux obtenus à l'aide d'un modèle plus sophistiqué dans un cas donné, mais aura peut-être – c'est en tout cas l'espoir que je fonde – le mérite d'être plus robuste, capable de représenter le comportement de l'ouvrage même dans une gamme de fonctionnement éloignée de celle pour laquelle un calage a été effectué, et donc plus facilement transférable.

III *Infra*

Aspects fondamentaux de l'analyse de nanoparticules individuelles par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse est une technique analytique fréquemment utilisée compte tenu de sa sensibilité, de l'étendue de sa gamme dynamique et de son universalité, liée à sa sensibilité au seul rapport masse sur charge (m/z) des ions produits par la source d'ionisation, qu'ils soient moléculaires (pour des sources d'ionisation douces de type MALDI ou par électronebulisation par exemple) ou atomiques (comme c'est le cas pour les ions produits par un plasma à couplage inductif ICP). Les ions formés sont séparés en fonction de leur rapport m/z par un ou parfois même plusieurs analyseurs de masse. Plusieurs types d'analyseurs, reposant sur des principes de fonctionnement différents, sont utilisés : on peut notamment mentionner les analyseurs de masse quadripolaires, à secteur magnétique, à temps de vol ou encore ceux comprenant un piège ionique. Un système de détection (généralement un multiplicateur d'électrons, parfois des cylindres de Faraday ou encore des détecteurs de Daly) placé en aval de l'analyseur est ensuite utilisé pour compter les ions et amplifier le signal obtenu, qui est finalement traité numériquement.

Dans le domaine des sciences de l'environnement, la spectrométrie de masse atomique est dominée depuis maintenant une trentaine d'années par les sources à plasma inductif ICP [Hoe+19 ; Tho13], couplées à différents analyseurs de masse, quadripolaires en général, mais également parfois à secteur magnétique ou à temps de vol. Les analyseurs quadripolaires présentent l'avantage d'être robustes, peu onéreux et adaptés à de nombreuses situations pour lesquelles les interférences isobariques et la lenteur de balayage en m/z ne constituent pas un obstacle majeur.

Une méthode qui relève de la spectrométrie de masse atomique, connue sous l'acronyme sp-ICP-MS (pour *single particle inductively coupled plasma-mass spectrometry*), et qui permet de mesurer la densité particulaire (nombre de nanoparticules par unité de volume), et sous certaines hypothèses, la taille et la composition chimique de nanoparticules en solution (trois caractéristiques très importantes pour évaluer par exemple leur toxicité) suscite un vif intérêt et connaît un essor considérable depuis une dizaine d'années [Mon+16]. Les prémices de cette technique remontent à 1986, en lien avec la caractérisation des aérosols [KFM86]. Elle a connu regain d'intérêt à partir de 2003 sous l'impulsion de Degueldre et de ses collaborateurs dans le contexte de l'analyse des dispersions colloïdales [DF03], avant de véritablement prendre son envol au tout début des années 2010¹.

Le principe d'une analyse sp-ICP-MS est le suivant. L'échantillon, une fois introduit dans l'appareil sous forme de gouttelettes de taille micrométrique, est désolvaté puis ionisé au moyen d'une torche plasma, les ions monoatomiques produits sont ensuite dirigés vers l'analyseur de masse qui ne laisse passer que ceux correspondant à un isotope donné d'un élément chimique préalablement sélectionné, de rapport m/z bien défini, et les ions ayant franchi l'analyseur sont finalement comptés par un détecteur, comme en ICP-MS classique [Tho13]. La spécificité de la sp-ICP-MS repose sur l'analyse du signal

1. Les nanoparticules sont en effet omniprésentes dans l'environnement [Hoc+19] : elles peuvent bien entendu être d'origine naturelle (action de l'érosion, fumées volcaniques, feux de brousse ou de forêt, embruns marins, etc.), mais aussi d'origine anthropique, qu'elles soient produites de manière fortuite (lorsqu'elles constituent un sous-produit involontaire d'une activité humaine – industrie, agriculture, secteur des transports...) ou synthétisées à dessein afin de conférer des propriétés spécifiques (mécaniques, thermiques, électriques, optiques) à un matériau ou à un produit comme c'est de plus en plus le cas dans de nombreux secteurs industriels (médical, cosmétique, électronique, agro-alimentaire, pneumatiques) [Kel+13].

temporel mesuré : lorsque le nombre de nanoparticules par unité de volume présent dans l'échantillon n'est pas trop important, statistiquement, la plupart des volumes de solution analysés pendant la durée d'intégration de la mesure ne comportent aucune nanoparticule ; seule une petite proportion en compte une et une proportion encore bien plus modeste en compte deux ou plus [OG12]. Le signal produit par l'appareil est donc constitué d'une succession de pics intenses et brefs (de durée typiquement inférieure à 1 ms), appelés événements particuliers, correspondant chacun avec une probabilité proche de 1 à une nanoparticule (cf. figure III.1). Le nombre de ces pics et leur intensité permettent de remonter à la densité particulière des nanoparticules et à leur distribution en taille [Mon+16].

Lorsque la densité particulière de la dispersion analysée augmente, certains événements particuliers peuvent se chevaucher et donner naissance à des pics composites, résultant de la superposition de deux événements particuliers ou plus. Ce phénomène de chevauchement est à l'origine d'un biais de comptage, c'est-à-dire d'un écart entre le nombre de particules entrées dans le plasma de l'instrument et le nombre de pics détectables dans le signal temporel mesuré, qui affecte la détermination de la densité particulière de la dispersion. Ce biais de comptage déforme également la distribution de taille effective obtenue par sp-ICP-MS. Caractériser ce biais et comprendre les informations qu'on peut tirer du signal temporel sp-ICP-MS, même lorsqu'il n'est pas négligeable, revêt donc une importance certaine pour contribuer à faire progresser la technique.

J'ai développé ces dernières années une approche théorique novatrice afin de caractériser un signal résolu en temps mesuré par sp-ICP-MS, qui repose sur des considérations probabilistes relevant de la théorie des processus de Poisson et des processus de renouvellement [Kin93 ; Smi57]. En dépit du caractère inusuel en chimie analytique des concepts mobilisés, cette approche m'a permis d'étendre considérablement la gamme dynamique de la méthode sur laquelle des informations pertinentes concernant la dispersion nanoparticulaire analysée peuvent être obtenues à partir du signal mesuré, en termes de densité particulière et de taille des particules dans une dispersion nanoparticulaire de concentration a priori quelconque. Les résultats théoriques obtenus sont en excellent accord avec des simulations Monte-Carlo et ont été validés expérimentalement par le biais de mesures sp-ICP-MS effectuées sur des dispersions de nanoparticules d'or de synthèse.

*
* *

La réflexion autour de ces travaux a démarré à la fin de la thèse de Jérôme Raimbault, suite à des expériences sp-ICP-MS préliminaires menées par Jérôme sur des dispersions de nanoparticules d'argent et de dioxyde de titane. Ce travail a été effectué avec le soutien technique de Martin Guillon pour la partie expérimentale. Je me suis pour ma part chargé des développements théoriques et des simulations numériques. Mentionnons pour l'anecdote que même si ces résultats s'inscrivent dans le cadre du projet ANR INFILTRON et que le développement de cet axe de recherche faisait partie des perspectives mises en avant lors de l'évaluation HCÉRES de mon laboratoire en 2019, je n'avais à l'époque absolument pas anticipé la nature des développements effectués depuis.

*
* *

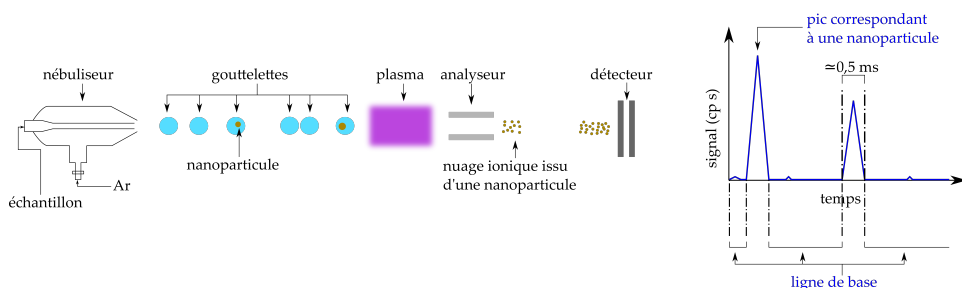


FIGURE III.1 – Principe de la sp-ICP-MS : l'échantillon contenant des nanoparticules est introduit sous forme liquide dans le nébuliseur et est fractionné sous forme de gouttelettes ; une partie des gouttelettes produites est retenue dans la chambre de nébulisation (non représentée), tandis que les autres pénètrent dans le plasma : sous l'effet de la température intense y régnant, les nanoparticules présentes dans ces gouttelettes sont alors désolvatées, atomisées puis ionisées ; chaque nanoparticule produit donc un nuage d'ions dont une fraction franchit le skimmer et une sous-fraction l'analyseur de masse, réglé pour ne laisser passer que les ions de rapport m/z bien défini ; ces ions arrivent ensuite au droit du détecteur, ce qui provoque l'apparition d'un pic dans le signal résolu en temps.

La première partie de ce chapitre est dédiée à la mise en évidence de la structure mathématique probabiliste sous-jacente à n'importe quel signal résolu en temps issu d'une analyse sp-ICP-MS, de façon à la fois théorique et expérimentale (section III.1). Cette théorie est ensuite mise à profit pour établir l'expression analytique du nombre moyen de pics discernables dans un signal sp-ICP-MS en fonction du nombre de nanoparticules entrées dans le plasma de l'instrument, la différence entre ces deux nombres étant le biais de comptage évoqué plus haut (section III.2). Les propriétés statistiques des pics individuels d'un signal sp-ICP-MS résolu en temps (nombre moyen de particules contribuant à l'apparition d'un pic unique, durée moyenne d'un pic) sont ensuite abordées (section III.3). L'avant-dernière section est consacrée à l'étude numérique de l'impact du chevauchement des événements particulières sur la distribution de taille effectivement mesurée par sp-ICP-MS et sur la forme limite qu'admet cette distribution – une fois correctement normalisée – lorsque le biais de comptage devient très important (section III.4). Ce chapitre se termine enfin avec les travaux en cours et les perspectives que j'entrevois pour les années qui viennent (section III.5).

III.1 Omniprésence du processus de Poisson

Plusieurs résultats théoriques en sp-ICP-MS (gamme de mesure dynamique [OG12], incertitudes statistiques affectant le nombre de nanoparticules détectées [Lab+13], biais de comptage lié au chevauchement d'événements particulières associés à des nanoparticules distinctes [Aba+16]) reposent sur le postulat suivant : la probabilité pour que la valeur du signal obtenu pendant une durée d'intégration donnée (*dwell time*) résulte du passage simultané au droit du détecteur de n nuages ioniques issus d'autant de nanoparticules distinctes obéit à une loi de Poisson [OG12]. La validité de ce postulat n'avait jamais été vérifiée, ni théoriquement, ni expérimentalement. Il repose sur le fait que moyennant des hypothèses très générales, le nombre d'objets individuels (par exemple des particules, des cellules ou encore des molécules) dans un

volume donné est une variable aléatoire qui suit une loi de Poisson² [Cha43; LL80]. Ce résultat est connu depuis au moins la fin du XIX^e siècle et le travail d'Ernst Abbe relatif au comptage du nombre de globules rouges dans une zone bien délimitée. Le fait que la loi de Poisson régit le nombre d'objets dans un volume donné est d'ailleurs fréquemment utilisé en chimie analytique ; c'est par exemple le cas en spectroscopie de molécules uniques [Kne+97] ou encore en PCR digitale [Kle+15; Syk+92]. Plus proche du contexte qui nous intéresse, des expériences ICP-OES ont confirmé que le nombre de particules micrométriques dans des gouttelettes toutes identiques de $50\ \mu\text{m}$ de diamètre produites à partir d'une dispersion de nanoparticules peu concentrée suit une loi de Poisson [MGN10].

On peut donc légitimement penser qu'il en est de même à l'entrée du plasma d'un ICP-MS, même lorsque les gouttelettes issues du nébuliseur présentent une dispersion en taille, comme c'est le cas avec un nébuliseur concentrique. Néanmoins, plusieurs processus complexes (désolvatation, vaporisation, diffusion, ionisation et extraction d'ions), pouvant interagir avec différents phénomènes physiques (écoulement gazeux dans la torche, effet de charge d'espace, perturbations locales du plasma liée à l'entrée de gouttelettes), sont susceptibles d'affecter l'analyte entre l'entrée du plasma et le détecteur [BA17; Bor+14a; SO99; CH16]. À titre d'exemple, des nanoparticules contenues dans des gouttelettes ayant pénétré dans le plasma à deux distances différentes de l'axe de la torche n'ont pas le même temps de résidence dans le plasma [Bor+14a].

Il n'est donc pas dit que le comportement poissonnien observé à l'entrée du plasma soit encore de mise au niveau du détecteur et donc du signal résolu en temps mesuré par l'instrument. L'objectif de cette partie est de montrer à la fois théoriquement et expérimentalement qu'il en est pourtant bien ainsi.

Théorie

Considérons une dispersion de nanoparticules en suspension dans un liquide dont la densité particulaire est notée ρ , introduite à un débit Q_0 dans le nébuliseur de l'instrument. Une partie des gouttelettes produites par le nébuliseur est retenue au droit de la chambre de nébulisation et un débit Q inférieur à Q_0 atteint *in fine* le plasma. La probabilité de présence d'une nanoparticule dans un volume arbitrairement faible dV est égale à ρdV . D'autre part, compte tenu du phénomène d'exclusion stérique, la probabilité que deux nanoparticules ou plus soient simultanément présentes dans ce petit volume est égale à zéro si dV est suffisamment petit. Enfin, du fait de l'agitation thermique, les nombres de nanoparticules dans des volumes disjoints et de tailles finies sont des variables aléatoires indépendantes [Cha43]. Il s'ensuit que le nombre cumulé $N(v)$ de nanoparticules ayant atteint le plasma suite à l'introduction d'un volume v de l'échantillon est la réalisation d'un processus de Poisson homogène d'intensité ρ [Kin93]. En supposant en outre que le débit d'entrée dans le plasma Q est constant, pour une expérience sp-ICP-MS donnée, le nombre de nanoparticules $N(t)$ ayant atteint le plasma entre 0 et le temps t est également un processus de Poisson homogène, d'intensité $\rho Q \equiv \lambda$.

Si chaque nanoparticule contient une masse suffisante de l'isotope d'intérêt, une partie du nuage d'ions issu du passage de chaque nanoparticule au sein du plasma atteindra le détecteur et induira l'apparition d'un pic individuel – appelé événement particulaire – dans le signal résolu en temps. La littérature montre que le devenir d'une

2. Mathématiquement, ce résultat peut être démontré à l'aide d'un passage à la limite dans l'expression de la loi binomiale qui régit cette variable aléatoire [LL80].

gouttelette dans le plasma de l'instrument dépend de nombreux paramètres (diamètre, distance entre la gouttelette et l'axe de la torche, etc.) [OG12; BA17; Bor+14a; Ole97; Lin+11; Guo+19; Ho+13; MGN12]. Le temps de résidence d'une nanoparticule puis du nuage ionique associé dans l'instrument est donc une variable aléatoire qui suit une loi de probabilité n'ayant à ma connaissance jamais été caractérisée et qui dépend vraisemblablement de l'appareil et de ses paramètres de fonctionnement.

En dépit des fluctuations affectant le temps de résidence des nuages ioniques dans l'instrument, un résultat mathématique, connu dans la littérature probabiliste consacrée aux processus de Poisson sous le nom de théorème du déplacement (*displacement theorem*) [Kin93], montre que le processus stochastique obtenu à la sortie du plasma demeure un processus de Poisson homogène d'intensité λ . Pour une expérience donnée, le nombre de nuages ioniques atteignant le détecteur entre 0 et t est donc la réalisation d'un processus identique à celui régissant le nombre de nanoparticules arrivant dans le plasma, en dépit de la complexité des processus à l'œuvre au sein de l'instrument. Cette invariance entre l'entrée et la sortie, qui constitue l'une des particularités du processus de Poisson, est l'un des résultats fondamentaux de la théorie.

Tous les événements particuliers associés aux différents nuages ioniques ne sont pas nécessairement discernables dans le signal résolu en temps, puisque chacun dure de l'ordre de quelques centaines de microsecondes [OG12; Bor+14b; Fuc+18]. Deux événements particuliers séparés par un écart temporel supérieur à τ_p , durée typique d'un tel événement, apparaîtront donc comme deux pics distincts si la durée d'intégration τ_{dw} de la mesure est suffisamment petite; dans le cas contraire, ces deux événements particuliers appartiendront au même pic, qui sera donc composite. Puisque les spectromètres de masse ICP-MS commercialisés à l'heure actuelle permettent de sélectionner une durée d'intégration inférieure au dixième de milliseconde, la résolution temporelle de la sp-ICP-MS est régie en dernier ressort par la valeur de τ_{dw} . Nous reviendrons en détail sur ces questions relatives à résolution temporelle de la technique un peu plus loin (section III.2).

Dans la limite très diluée ($\lambda \tau_{dw} \ll 1$ et $\lambda \tau_p \ll 1$, c'est-à-dire lorsque le nombre moyen d'événements particuliers pendant la durée d'intégration de la mesure est très petit devant 1 et que la probabilité de chevauchement entre événements particuliers est très faible) dans laquelle les expériences sp-ICP-MS sont réalisées en pratique [OG12; Aba+16], et avec la génération actuelle d'instruments qui permettent de choisir des durées d'intégration inférieures à la milliseconde, le nombre de pics visibles dans le signal résolu en temps est très proche du nombre de nanoparticules entrées dans le plasma puisque l'écart entre ces deux nombres tend vers zéro lorsque $\lambda \tau_p \rightarrow 0$ [Aba+16]. Dans ce cas, compte tenu des propriétés que satisfont les processus de Poisson homogènes [Kin93], on s'attend à ce que le nombre N_s de pics discernables dans le signal résolu en temps acquis pendant une durée τ (l'indice s désigne le mot *spike*, qui signifie « pic » en anglais) suive une loi de Poisson de paramètre $\lambda \tau$ et que la durée \mathcal{T}_s entre le début de deux pics consécutifs suive une loi exponentielle de paramètre λ ,

$$P(N_s = k) = \frac{(\lambda \tau)^k}{k!} e^{-\lambda \tau} \quad \text{pour } k \geq 1, \quad (\text{III.1})$$

$$P(\mathcal{T}_s \leq t) = 1 - e^{-\lambda t} \quad \text{pour } t \geq 0. \quad (\text{III.2})$$

Vérification expérimentale

Nous allons maintenant nous appuyer sur des données sp-ICP-MS expérimentales, obtenues à partir d'une dispersion de nanoparticules d'or de synthèse, pour montrer que les prédictions matérialisées par les équations III.1 et III.2 sont effectivement très bien vérifiées. Cette dispersion a été préparée par ultrasonication pendant 1 min, suivie d'une dilution ultérieure au 250 000^e, d'une dispersion mère de nanoparticules d'or de 60 nm stabilisées dans une solution tampon de citrate de sodium présentant une densité particulaire approximativement égale à $1,9 \times 10^{10} \text{ mL}^{-1}$ (Sigma-Aldrich). La dispersion diluée ainsi préparée a ensuite été analysée à l'aide d'un ICP-MS Agilent 8900 en mode *single particle*, en suivant l'isotope ^{197}Au pendant $\tau_{\text{obs}} = 60 \text{ s}$, avec une durée d'intégration de la mesure valant $\tau_{\text{dw}} = 100 \mu\text{s}$.

Les pics ont été extraits du signal sp-ICP-MS résolu en temps [Pac+11]. Compte tenu de la valeur de la durée d'intégration (100 μs), un événement particulaire est associé à plusieurs valeurs consécutives non nulles dans le signal résolu en temps [OG12]. Le temps associé à la première valeur non nulle liée à l'événement particulaire est celui que l'on attribue au pic.

D'après la théorie des processus de Poisson [Kin93], le rapport $N(\tau)/\tau$ entre le nombre de points de discontinuité d'une réalisation d'un processus de Poisson homogène d'intensité λ pendant une durée τ et la durée τ tend vers l'intensité λ du processus lorsque τ tend vers $+\infty$. De plus, on peut montrer grâce à la formule de Campbell que cet estimateur est non biaisé, c'est-à-dire que son espérance vaut λ/τ [Kin93]. Pour une expérience sp-ICP-MS menée pendant une durée τ_{obs} , le rapport $N_s(\tau_{\text{obs}})/\tau_{\text{obs}}$ est donc la quantité la plus appropriée pour estimer λ . Dans l'expérience que nous avons menée, 942 pics ont été détectés en l'espace de 60 s, d'où une intensité estimée $\lambda = 15,7 \pm 0,5 \text{ s}^{-1}$.

La figure III.2 témoigne de l'excellent accord entre la fonction de répartition empirique obtenue à partir des données expérimentales [Vaa00] et la fonction de répartition d'une distribution exponentielle, qui est celle attendue théoriquement (cf. équation III.2), avec pour paramètre $15,7 \text{ s}^{-1}$, valeur inférée à partir du nombre de pics détectés dans le signal résolu en temps. Le test de Kolmogorov-Smirnov confirme l'excellent accord entre les distributions expérimentale et théorique [PG21].

Enfin, dans le but de vérifier la validité de l'équation III.1, plutôt que de répéter maintes fois la même expérience sp-ICP-MS durant 60 s, nous avons subdivisé le signal sp-ICP-MS résolu en temps en sous-parties non chevauchantes et contiguës. Cette procédure revient à considérer le signal complet comme la concaténation de sous-signaux sp-ICP-MS. Le signal complet a été subdivisé en 6000, 600 ou 60 sous-parties et nous avons calculé dans chaque cas la distribution empirique du nombre de pics dans chaque sous-signal. Cette distribution empirique est représentée sur la figure III.3, avec la distribution de Poisson théorique prédite par l'équation III.1. Visuellement, l'accord entre théorie et expérience est encore une fois excellent, ce que confirme un test du χ^2 [PG21].

On peut enfin noter que dans le cadre de notre expérience, la durée moyenne entre deux pics consécutifs est égale à $1/(15,7 \pm 0,5 \text{ s}^{-1}) = 63,7 \pm 2,1 \text{ ms}$, soit de l'ordre d'une centaine de fois la durée moyenne d'un pic. Les résultats expérimentaux ont donc bien été obtenus dans la limite très diluée qui est classiquement utilisée pour réaliser des mesures sp-ICP-MS afin que la différence entre le nombre de nanoparticules et le nombre de pics soit négligeable.

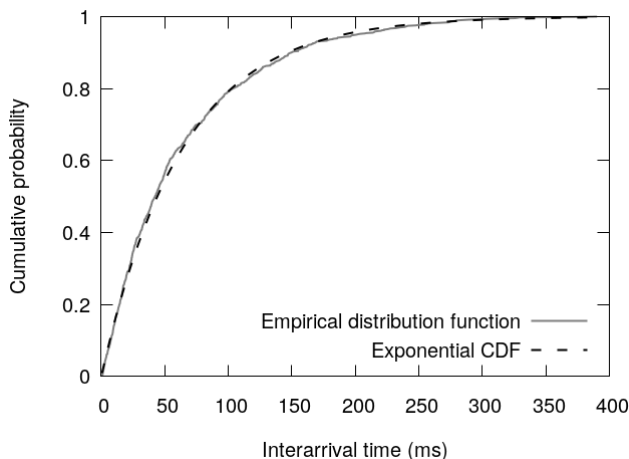


FIGURE III.2 – Fonction de répartition empirique de l'intervalle temporel entre deux pics consécutifs et fonction de répartition d'une distribution exponentielle de paramètre $15,7\text{ s}^{-1}$.

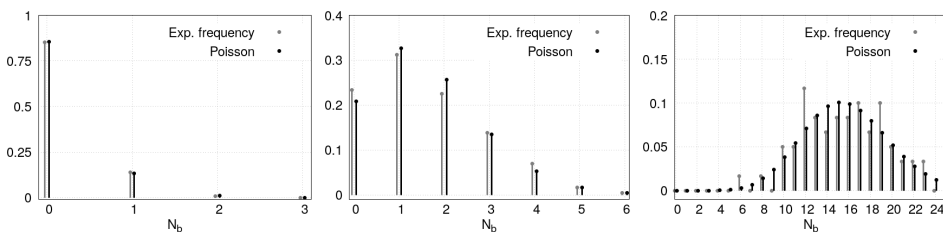


FIGURE III.3 – Fréquence empirique du nombre de pics dans les sous-signaux et loi de Poisson théorique correspondante. À gauche : le signal résolu en temps a été subdivisé en 6000 parties contiguës de 10 ms et le paramètre de Poisson théorique vaut 0,157. Au centre : le signal résolu en temps a été subdivisé en 600 parties contiguës de 100 ms et le paramètre de Poisson théorique vaut 1,57. À droite : le signal résolu en temps a été subdivisé en 60 parties contiguës de 1 s et le paramètre de Poisson théorique vaut 15,7.

Conclusion intermédiaire. La théorie proposée, qui a été confirmée expérimentalement, montre qu'il existe une correspondance univoque entre les temps auxquels les événements particuliers apparaissent dans un signal temporel sp-ICP-MS mesuré expérimentalement et les points de discontinuité d'une réalisation d'un processus de Poisson unidimensionnel et homogène, confirmant une intuition formulée çà et là dans la littérature spécialisée ces douze dernières années, mais qui n'avait jusqu'à présent jamais été mise à l'épreuve des faits, tout en l'inscrivant dans un cadre théorique plus vaste qui va être mis à profit dans la suite de ce chapitre.

III.2 Nombre moyen de pics

Comme évoqué dans la partie précédente, dans la limite très diluée, le signal résolu en temps mesuré par sp-ICP-MS est constitué d'une succession de pics, en nombre

quasiment égal au nombre de nanoparticules entrées dans le plasma [OG12; Aba+16]. La différence entre le nombre de nanoparticules et le nombre de pics détectables dans le plasma est appelée biais de comptage. Lorsque la densité particulaire de la dispersion analysée augmente, ce biais de comptage croît de manière fortement non linéaire : la probabilité de chevauchement des événements particuliers liés à plus de deux nanoparticules devient en effet de moins en moins négligeable. Nous allons maintenant mettre à profit la théorie établie dans la précédente section pour caractériser analytiquement ce biais de comptage. Précisons d'emblée que dans le cadre de notre théorie, un pic est défini comme une suite de valeurs strictement positives successives dans le signal résolu en temps. Par définition, chaque pic est donc précédé et suivi d'une valeur nulle dans le signal temporel. Le nombre de pics dans un signal expérimental correspond donc au nombre de blocs contigus de valeurs strictement positives. Notons que cette méthode de comptage est à la fois très simple et générique puisque chaque valeur est considérée uniquement à travers le prisme de son éventuelle nullité ; nous n'avons donc été amenés à faire aucune hypothèse quant à la forme, l'intensité ou encore la durée des pics.

Théorie

Nous avons montré dans la partie précédente que la durée entre deux événements particuliers successifs suit une loi exponentielle de paramètre λ , dont la densité de probabilité est égale à $\lambda e^{-\lambda t}$ pour $t \geq 0$. Pour simplifier l'analyse, nous allons commencer par supposer que la durée d'un événement particulière est constante et égale à τ_p et que le signal résolu en temps est mesuré continûment, ce qui revient à considérer que τ_{dw} est nul. Dans ce cas, deux événements particuliers successifs dont le début est séparé d'une durée supérieure à τ_p appartiennent à deux pics distincts ; dans le cas contraire, ils appartiennent au même pic. La probabilité pour que la durée entre deux pics consécutifs soit supérieure à τ_p est égale à $\int_{\tau_p}^{+\infty} \lambda e^{-\lambda t} dt = e^{-\lambda \tau_p}$. Chaque nanoparticule est donc détectable avec probabilité $e^{-\lambda \tau_p}$. Une explication graphique apparaît dans la partie gauche de la figure III.4. Le nombre moyen de nanoparticules par unité de temps pénétrant dans le plasma étant égal à λ , le nombre moyen de pics $\langle N_s \rangle$ discernables dans le signal résolu en temps vaut

$$\langle N_s \rangle = \lambda e^{-\lambda \tau_p} \tau_{\text{obs}}. \quad (\text{III.3})$$

Supposons maintenant que le signal résolu en temps est toujours continûment mesuré, mais que la durée d'un événement particulière n'est plus nécessairement constante. Cette durée peut fluctuer d'un événement particulière à l'autre, et être modélisée comme une variable aléatoire à valeurs positives. De manière peut-être assez surprenante, il s'avère que l'équation III.3 reste valable à condition de remplacer la constante τ_p par la valeur moyenne de la variable aléatoire τ , notée $\langle \tau \rangle$. Ainsi, quelle que soit la densité de probabilité f de τ ,

$$\langle N_s \rangle = \lambda e^{-\lambda \langle \tau \rangle} \tau_{\text{obs}}. \quad (\text{III.4})$$

Cette dépendance de $\langle N_s \rangle$ uniquement en la valeur moyenne de la durée d'un événement particulière, indépendamment de toute autre caractéristique de la densité de probabilité f , constitue l'un des résultats fondamentaux de la théorie. À ma connaissance, il n'existe pas de preuve élémentaire de l'équation III.4. La démonstration la plus directe de ce résultat repose sur des considérations liées à la théorie des processus de renouvellement (voir par exemple la référence [Smi57]).

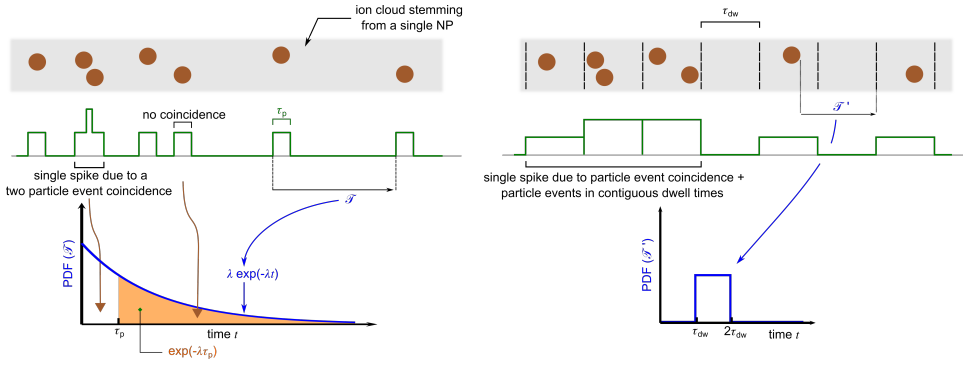


FIGURE III.4 – Moitié gauche de la figure : cas où τ_{dw} est supposé nul. Chaque événement particulaire laisse sa marque dans le signal résolu en temps pendant une durée τ_p , supposée ici constante. L'allure des événements particuliers est uniquement schématisée dans cette figure. Puisque la durée \mathcal{T} entre deux événements particuliers successifs suit une loi exponentielle de paramètre λ , la probabilité pour que deux événements particuliers n'appartiennent pas au même pic vaut $e^{-\lambda \tau_p}$. Dans cette partie de la figure, il y a 7 nanoparticules mais seulement 6 pics visibles dans le signal, du fait du chevauchement des deuxième et troisième événements particuliers. Moitié droite de la figure : lorsque la durée d'intégration de la mesure τ_{dw} est strictement positive, le signal résolu en temps est discrétisé et constitué d'une succession de valeurs strictement positives ou nulles. Dans ce cas, même lorsque le début de deux événements particuliers successifs est séparé d'une durée supérieure à τ_p , ces deux événements peuvent tout de même appartenir au même pic s'ils ne sont pas séparés par au moins une valeur nulle. Pour qu'un nuage ionique soit le dernier à contribuer à un pic donné, il faut qu'aucun autre événement particulaire ne commence entre la fin de l'événement particulaire associé au nuage ionique et la fin de l'intervalle d'intégration de la mesure qui suit. Cette écart temporel \mathcal{T}' suit une loi uniforme sur $[\tau_{dw}; 2\tau_{dw}]$. Dans cette partie de la figure, il y a 7 nanoparticules mais seulement 3 pics visibles dans le signal, du fait du chevauchement ou de la contiguïté des cinq premiers événements particuliers.

Expérimentalement, la durée d'intégration de la mesure τ_{dw} ne peut pas être strictement nulle. Le signal produit par le détecteur est donc discrétisé et constitué d'une suite de valeurs strictement positives (lorsqu'un ion passe au droit du détecteur ou éventuellement en présence de bruit) ou nulles. Lorsque $\tau_{dw} > 0$, un facteur multiplicatif supplémentaire apparaît dans l'expression de $\langle N_s \rangle$: la probabilité pour qu'il n'y ait aucun événement particulaire pendant une durée $(2 - u)\tau_{dw}$, u étant compris entre 0 et 1, en faisant l'hypothèse que l'intervalle d'intégration courant contient la fin de l'événement particulaire associé à un nuage ionique et correspond donc à une valeur non nulle du signal résolu en temps. Cette probabilité vaut $\mathcal{P} = e^{-(2-u)\tau_{dw}}$; lorsque le bruit affectant la mesure est inexistant ou négligeable, la valeur suivante du signal est donc nulle avec probabilité \mathcal{P} et l'événement particulaire qui suit peut donc être distingué du précédent. La quantité u est elle-même une variable aléatoire uniformément distribuée sur $[0;1]$: en effet, d'après la théorie des processus de Poisson, la loi de probabilité d'une discontinuité durant un intervalle temporel donné, conditionnellement au fait qu'une telle discontinuité est survenue pendant le laps de temps afférent, est uniforme sur l'intervalle en question [Kin93]. Une explication graphique apparaît dans la partie

droite de la figure III.4. La valeur moyenne de \mathcal{P} est donc égale à

$$\mathcal{R}(\lambda, \tau_{\text{dw}}) = \int_0^1 e^{-(2-u)\tau_{\text{dw}}} \text{d}u = e^{-2\lambda\tau_{\text{dw}}} (e^{\lambda\tau_{\text{dw}}} - 1) / (\lambda\tau_{\text{dw}}). \quad (\text{III.5})$$

En multipliant le membre de droite de l'équation III.4 par ce facteur (les deux sources de biais que sont le biais de chevauchement des événements particulières et le biais d'échantillonnage lié à la non-nullité de τ_{dw} sont en effet indépendantes), on obtient

$$\langle N_s \rangle = e^{-2\lambda\tau_{\text{dw}}} (e^{\lambda\tau_{\text{dw}}} - 1) e^{-\lambda\langle\tau\rangle} \tau_{\text{obs}} / \tau_{\text{dw}}. \quad (\text{III.6})$$

L'équation III.6 constitue l'un des résultats clés de la théorie. Comme l'équation III.4, cette expression présente un caractère universel puisque le nombre moyen de pics dépend de la valeur moyenne de τ , et de rien d'autre relatif à cette variable aléatoire. Enfin, puisque par définition de λ , le nombre moyen de nanoparticules $\langle N_p \rangle$ pénétrant dans le plasma pendant une durée τ_{obs} vaut $\lambda\tau_{\text{obs}}$, l'équation III.6 peut se réécrire

$$\langle N_s \rangle = e^{-2\lambda\tau_{\text{dw}}} \frac{e^{\lambda\tau_{\text{dw}}} - 1}{\lambda\tau_{\text{dw}}} e^{-\lambda\langle\tau\rangle} \langle N_p \rangle. \quad (\text{III.7})$$

Le biais de comptage inhérent à la sp-ICP-MS apparaît clairement dans cette dernière expression. Il dépend de trois paramètres : la fréquence λ à laquelle les nanoparticules pénètrent dans le plasma de l'instrument, la durée moyenne $\langle\tau\rangle$ d'un événement particulière et la durée d'intégration de la mesure τ_{dw} . Plus précisément, ce biais de comptage résulte de l'effet conjugué du biais de chevauchement (facteur $e^{-\lambda\langle\tau\rangle}$) et du biais d'échantillonnage (facteur \mathcal{R} défini dans l'équation III.5).

L'évolution de $\langle N_s \rangle$ en fonction de λ pour une expérience sp-ICP-MS durant $\tau_{\text{obs}} = 60\text{s}$ est représentée sur la figure III.5, lorsque $\langle\tau\rangle$ vaut 300 ou 1000ms, à chaque fois pour une durée d'intégration nulle ou de 100 μs . Les valeurs minimale et maximale choisies pour $\langle\tau\rangle$ l'ont été dans un souci de cohérence avec celles mentionnées dans la littérature [Fuc+18]. Lorsque $\lambda < 100\text{s}^{-1}$, $\langle N_s \rangle$ croît quasi linéairement, mais la courbe devient ensuite rapidement concave, jusqu'à atteindre une valeur maximum lorsque la fréquence des nanoparticules entrant dans le plasma devient égale à $\lambda_{\text{max}} = \frac{1}{\tau_{\text{dw}}} \ln\left(1 + \frac{\tau_{\text{dw}}}{\langle\tau\rangle + \tau_{\text{dw}}}\right)$. Après avoir atteint sa valeur maximale qui est une fonction décroissante de $\langle\tau\rangle$, $\langle N_s \rangle$ décroît et finit par tendre vers zéro : en effet, lorsque λ est suffisamment grand, toutes les valeurs constituant le signal résolu en temps sont strictement positives et il n'y a plus aucun pic détectable. La figure III.5 montre de surcroît que lorsque λ est suffisamment grand, $\langle N_s \rangle$ dépend significativement à la fois de $\langle\tau\rangle$ et de τ_{dw} . Enfin, la figure montre l'excellent accord entre le nombre moyen de pics prédit théoriquement par l'équation III.6 et les résultats obtenus numériquement par simulation Monte-Carlo en procédant à chaque fois à 10000 simulations³.

Nous nous sommes jusqu'à présent concentrés sur le nombre de pics, qui possède une propriété remarquable que nous signalons à nouveau, à savoir son universalité. Il n'en demeure pas moins qu'expérimentalement, le nombre de pics détectables dans un signal résolu en temps est susceptible de fluctuer d'une expérience à l'autre. D'après la théorie des processus de renouvellement [Smi57], lorsque $\lambda\tau_{\text{obs}} \gg 1$, bien que N_s soit une variable aléatoire discrète, elle peut être considérée en très bonne approximation comme gaussienne. Une telle variable aléatoire est caractérisée par deux paramètres : sa

3. Le programme utilisé est publiquement accessible sur GitHub : https://github.com/peyneau/publications/blob/main/Peyneau_JAnalAtSpectrom_2021/synthetic_spICPMS___JAAS2021.py

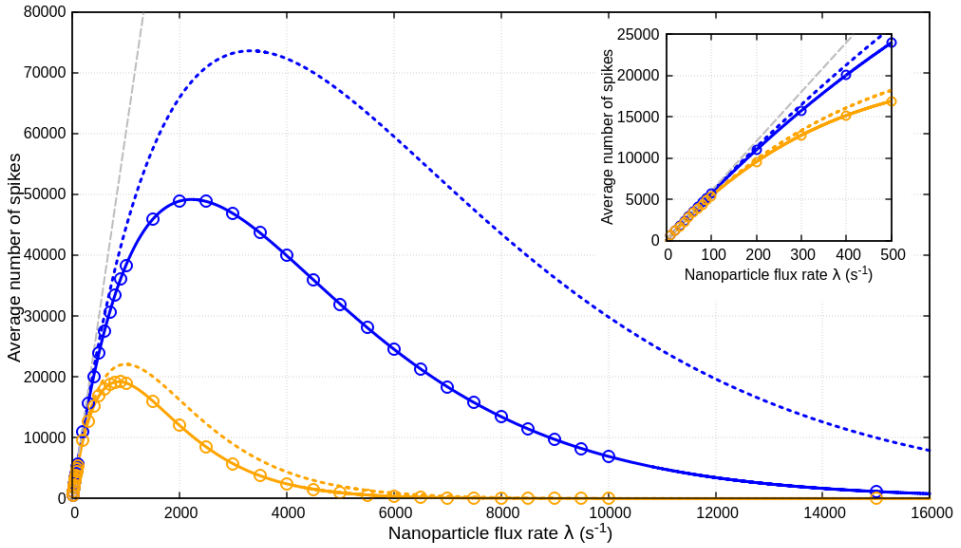


FIGURE III.5 – Nombre moyen de pics $\langle N_s \rangle$ prédit par la théorie (équations III.4 et III.6) pendant une expérience de durée $\tau_{obs} = 60 s$ en fonction de la fréquence λ à laquelle les nanoparticules entrent dans le plasma de l'instrument, avec $\langle \tau \rangle = 1000 \mu s$ (courbes orange) et $\langle \tau \rangle = 300 \mu s$ (courbes bleues), pour une durée d'intégration $\tau_{dw} = 100 \mu s$ (traits pleins) ou lorsque le signal est acquis en continu (pointillés). La ligne grise tiretée représente le nombre moyen de nanoparticules ayant pénétré dans le plasma ; pour une valeur de λ donnée, l'écart entre la ligne grise et l'une des courbes colorées correspond donc au biais de comptage. La figure insérée est un zoom sur l'intervalle $\lambda < 500 s^{-1}$. Les cercles représentés sur la figure sont issus des résultats obtenus par simulation Monte-Carlo avec 10 000 réalisations : ils illustrent l'excellent accord entre théorie et simulations numériques.

valeur moyenne $\langle N_s \rangle$, dont l'expression nous est déjà connue puisque donnée par l'équation III.6, et son écart-type $\sigma(N_s)$. Les simulations numériques effectuées montrent que, contrairement à $\langle N_s \rangle$, l'expression de $\sigma(N_s)$ n'est pas universelle, c'est-à-dire qu'elle ne dépend pas uniquement de la valeur moyenne de τ , mais également d'autres quantités numériques relatives à la loi de probabilité régissant cette variable aléatoire.

La théorie des processus de renouvellement permet de calculer l'expression de $\sigma(N_s)$ lorsque la durée d'intégration de la mesure est non nulle et la durée d'un événement particulière est constante et égale à τ_p [Smi57]. Dans ce cas, on peut montrer que

$$\sigma^2(N_s) = s^2(\lambda, \tau_p, \tau_{dw}) \tau_{obs}, \quad (III.8)$$

avec

$$\begin{aligned} s^2(\lambda, \tau_p, \tau_{dw}) = & e^{-2\lambda \tau_{dw}} \frac{e^{\lambda \tau_{dw}} - 1}{\lambda \tau_{dw}} \lambda e^{-\lambda \tau_p} - 2\lambda^2 \tau_p e^{-2\lambda \tau_p} e^{-4\lambda \tau_{dw}} \frac{e^{2\lambda \tau_{dw}} - 1}{2\lambda \tau_{dw}} \\ & - 2\lambda^2 \tau_{dw} e^{-2\lambda \tau_p} \left[\left(\frac{1}{2\lambda \tau_{dw}} + \frac{1}{4\lambda^2 \tau_{dw}^2} \right) e^{-2\lambda \tau_{dw}} \right. \\ & \left. - \left(\frac{1}{\lambda \tau_{dw}} + \frac{1}{4\lambda^2 \tau_{dw}^2} \right) e^{-4\lambda \tau_{dw}} \right]. \end{aligned} \quad (III.9)$$

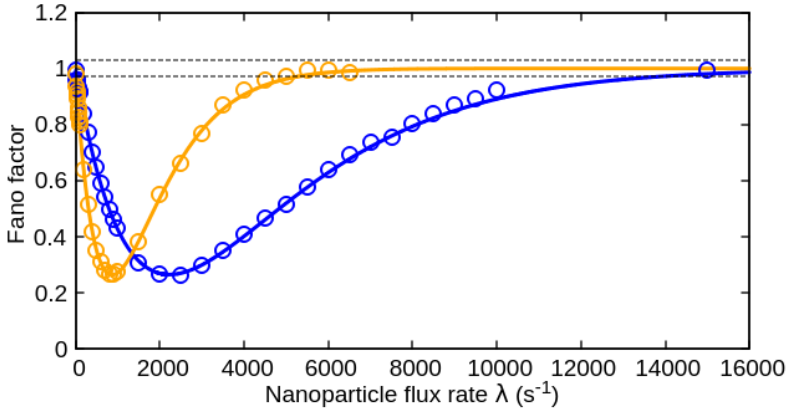


FIGURE III.6 – Facteurs de Fano calculés par simulation Monte-Carlo (10000 simulations pour chaque point) et ajustement à l’aide de la relation théorique (équations III.8 et III.9). Les cercles correspondent aux données obtenues par simulation Monte-Carlo, tandis que les courbes sont les prédictions de la théorie lorsque la durée des événements particuliers est constante, égale à $\tau_p = 300 \mu\text{s}$ en bleu, et à $\tau_p = 1000 \mu\text{s}$ en orange.

Les équations III.8 et III.9 fournissent une borne inférieure pour l’écart-type de N_s lorsque la densité de probabilité f régissant la durée des événements particuliers est inconnue. Les simulations Monte-Carlo du signal sp-ICP-MS résolu en temps montrent en effet que cette borne est atteinte lorsque la durée d’un événement particulier est constante; en revanche, lorsque la variable aléatoire τ présente une variance non nulle, l’écart-type $\sigma(N_s)$ obtenu numériquement est systématiquement supérieur à l’expression résultant de la combinaison des équations III.8 et III.9 en remplaçant τ_p par $\langle \tau \rangle$ dans l’expression III.9. La variable aléatoire N_s présente donc une sur-dispersion lorsque la durée d’un événement particulier est fluctuante.

Sachant que le nombre de pics détectables dans un signal sp-ICP-MS suit une loi de Poisson dans la limite très diluée (voir section III.1), nous avons choisi de représenter le facteur de Fano de N_s dans la figure III.6, c’est-à-dire la variance de N_s divisée par sa moyenne $\langle N_s \rangle$ [Fan47]. Comme attendu compte tenu des résultats exposés dans la section III.1, puisque le facteur de Fano d’une variable aléatoire suivant une loi de Poisson est égal à 1, les simulations montrent que ce facteur tend vers 1 lorsque le taux de nanoparticules λ entrant dans le plasma tend vers 0. Il commence par décroître lorsque λ croît, atteint un minimum, puis augmente et, résultat a priori surprenant, finit par tendre à nouveau vers 1 lorsque $\lambda \rightarrow +\infty$, ce qui suggère l’existence d’un comportement poissonnien sous-jacent dans la limite très concentrée. Il s’avère que ce comportement est en fait lié au petit nombre de valeurs nulles présentes dans le signal lorsque λ est suffisamment grand, qui suit une loi de Poisson.

En tout état de cause, compte tenu de la définition du facteur de Fano, $\sigma(N_s) = \sqrt{F \langle N_s \rangle}$. Or, puisque $F \leq 1$ quelle que soit la valeur de λ , la coefficient de variation de N_s , $\sigma(N_s)/\langle N_s \rangle$, est systématiquement inférieur à $\langle N_s \rangle^{-1/2}$. La loi de probabilité suivie par N_s est donc relativement « piquée » : à titre d’exemple, $\sigma(N_s)/\langle N_s \rangle \leq 0,1$ dès que $\langle N_s \rangle \geq 100$.

Vérification expérimentale

Nous avons mené le même type d'expériences que dans la section III.1, avec la même dispersion mère de nanoparticules d'or, à ceci près que nous avons analysé 17 dispersions filles qui différaient par le facteur de dilution utilisé pour les préparer : 250000, 7500, 3750, 2500, 1875, 1500, 1250, 1071, 938, 833, 750, 682, 625, 577, 536, 500 et 250. Chaque dispersion a été analysée à trois reprises par sp-ICP-MS pendant $\tau_{\text{obs}} = 60\text{s}$, pour deux durées d'intégration des mesures différentes (100 et 300 μs).

Les pics ont été extraits des signaux résolus en temps mesurés à l'aide d'un programme spécialement écrit à cet effet⁴ [PG21]. Le nombre de pics a été déterminé à l'aide du programme susmentionné pour tous les signaux sp-ICP-MS expérimentaux. La mesure ayant été répétée trois fois pour chaque dispersion fille, nous avons ensuite calculé le nombre moyen de pics pour chacune. La fréquence avec laquelle les nanoparticules entraient dans le plasma a ensuite été estimée à l'aide de la dispersion la plus diluée (250000^e). Compte tenu de la densité particulaire de la dispersion mère et des réglages de l'instrument, cette mesure sp-ICP-MS a été réalisée en régime très dilué, dans lequel le biais de comptage est négligeable : le nombre de pics est dans ce cas très proche du nombre de nanoparticules ayant pénétré dans le plasma de l'instrument. Nous avons ainsi pu estimer la fréquence λ_{250000} avec laquelle les nanoparticules entraient dans le plasma pour la dispersion la plus diluée, préparée avec le facteur de dilution $d_f = 250000$. À partir de cette valeur, et en considérant que l'efficacité de transport était la même quelle que soit la valeur de d_f , nous avons pu déterminer la fréquence d'entrée des nanoparticules dans le plasma pour les 16 autres dispersions, à l'aide de la relation $\lambda_{d_f} = \lambda_{250000} \times 250000/d_f$.

Cette estimation n'est néanmoins pas très précise en raison des fluctuations statistiques qui affectent le nombre de pics d'une part, et de l'existence d'un biais de comptage d'autre part qui, bien que modeste, n'est pas rigoureusement nul. Dans la limite très diluée, le facteur de Fano de N_s est très proche de 1, ce qui implique que le coefficient de variation de N_s vaut alors $\langle N_s \rangle^{-1/2}$. Notre programme a détecté environ un millier de pics pour la dispersion diluée au 250000^e : l'incertitude relative affectant λ_{250000} est donc comprise entre 0,905 et 1,095 avec un intervalle de confiance de 99,7%. Ce niveau d'incertitude, quoiqu'en apparence modeste, constitue en réalité un problème pour comparer les résultats expérimentaux avec la théorie en raison de l'importance que peut prendre le facteur multiplicatif $250000/d_f$ (pouvant valoir jusqu'à 1000 pour $d_f = 250$) qui figure dans l'expression de λ_{d_f} .

Nous avons contourné ce problème en considérant λ_{250000} comme une première estimation nécessitant d'être affinée. Pour ce faire, nous avons ajusté à l'aide de l'algorithme de Levenberg-Marquardt le nombre moyen de pics détectés dans les signaux résolus en temps expérimentaux à la fonction objectif à deux paramètres qui suit [Pre+07], $f_{\text{obj}} : (\langle \tau \rangle, \delta) \mapsto e^{-2\delta\lambda\tau_{\text{dw}}} (e^{\delta\lambda\tau_{\text{dw}}} - 1) e^{-\delta\lambda\langle \tau \rangle} \tau_{\text{obs}}/\tau_{\text{dw}}$. La raison d'être du paramètre δ est de compenser l'incertitude affectant λ_{250000} que nous avons évoquée juste avant.

La minimisation de la somme des carrés résiduels a fourni $\delta = 1,091$ et $\langle \tau \rangle = 803,4\mu\text{s}$ pour les signaux mesurés avec $\tau_{\text{dw}} = 100\mu\text{s}$, et $\delta = 1,027$ et $\langle \tau \rangle = 807,7\mu\text{s}$ pour ceux mesurés avec $\tau_{\text{dw}} = 300\mu\text{s}$. Comme attendu pour des raisons statistiques, les deux valeurs de δ obtenues appartiennent à l'intervalle $[0,905; 1,095]$. Les valeurs de $\langle \tau \rangle$ obtenues pour $\tau_{\text{dw}} = 100\mu\text{s}$ d'une part, et $\tau_{\text{dw}} = 300\mu\text{s}$ d'autre part, sont très proches (803,4 et 807,7 μs), ce qui confirme de façon manifeste la validité de la théorie. La figure III.7 représente le nombre moyen de pics issu des signaux résolus en temps

4. Le programme utilisé est publiquement accessible sur GitHub : https://github.com/peyneau/publications/blob/main/Peyneau_JAnalAtSpectrom_2021/sp_read_bool___JAAS2021.py

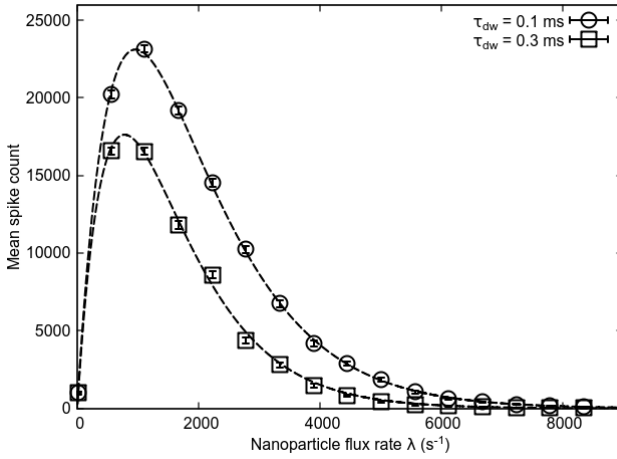


FIGURE III.7 – Nombre moyen de pics détectés dans les signaux résolus en temps mesurés pour $\tau_{dw} = 100 \mu\text{s}$ (cercles) et $\tau_{dw} = 300 \mu\text{s}$ (carrés). Les lignes pointillées correspondent aux ajustements à l'expression théorique (équation. III.6), avec une unique valeur pour la durée moyenne d'un événement particulière, $\langle \tau \rangle = 805,5 \mu\text{s}$. Les barres d'erreur associées à chaque symbole correspondent à 3 écarts-types (équations III.8 et III.9).

mesurés en fonction de la fréquence d'entrée des nanoparticules dans le plasma λ , corrigée du facteur δ obtenu grâce à l'étape d'optimisation. Nous avons utilisé la valeur moyenne $\langle \tau \rangle = 805,5 \mu\text{s}$ pour les deux ajustements, qui sont d'excellente facture en dépit de la forte non-linéarité de l'expression théorique III.6 du nombre moyen de pics $\langle N_s \rangle$.

Conclusion intermédiaire. La théorie présentée dans cette section a permis d'établir la relation entre le nombre moyen de pics dans un signal sp-ICP-MS résolu en temps et le nombre moyen de nanoparticules ayant pénétré dans le plasma de l'instrument. Fait notable, cette relation fortement non linéaire ne dépend pas de la forme de la distribution de la durée d'un événement particulière, mais seulement de sa moyenne, ainsi que du flux de nanoparticules entrant dans le plasma et de la durée d'intégration de la mesure. Des simulations numériques Monte-Carlo et des mesures sp-ICP-MS effectuées avec des dispersions de nanoparticules d'or sont en excellent accord avec la théorie, et ce sur trois ordres de grandeur pour le flux de nanoparticules entrant dans le plasma. La théorie permet également de quantifier très précisément le biais de comptage affectant les mesures sp-ICP-MS. Ce biais est présent quelle que soit la dispersion analysée et n'avait jamais été quantifié. Enfin, d'un point de vue analytique, la théorie pourrait permettre de déterminer la densité particulaire d'une dispersion nanoparticulaire, même concentrée, par inversion de la relation $\lambda \mapsto \langle N_s \rangle$.

III.3 Propriétés statistiques des pics individuels

Théorie

Nous allons maintenant nous intéresser aux propriétés statistiques des pics individuels présents dans le signal sp-ICP-MS résolu en temps. Nous allons notamment calculer le nombre moyen \mathcal{N} de particules associées à un pic et montrer que comme pour le nombre moyen de pics, il s'agit d'une caractéristique universelle. Il en est de même pour la durée moyenne d'un pic $\langle \tau_s \rangle$, quantité pour laquelle nous allons établir une expression analytique approchée. Au-delà du nombre moyen de particules par pic, nous allons également étudier la distribution du nombre de particules par pic et montrer qu'elle est quasi-universelle, en un sens que nous précisons plus loin.

D'après l'équation III.7, le nombre moyen de particules par pic, $\langle N_p \rangle / \langle N_s \rangle$, est égal à

$$\mathcal{N} = \frac{e^{\lambda \langle \tau \rangle}}{\mathcal{R}(\lambda, \tau_{dw})} = e^{2\lambda \tau_{dw}} \frac{\lambda \tau_{dw}}{e^{\lambda \tau_{dw}} - 1} e^{\lambda \langle \tau \rangle}, \quad (\text{III.10})$$

quelle que soit la loi de probabilité de la durée τ d'un événement particulaire. Cette prédiction théorique et le caractère universel de \mathcal{N} sont en excellent accord avec les résultats numériques obtenus par simulation Monte-Carlo⁵, comme en témoigne la figure III.8.

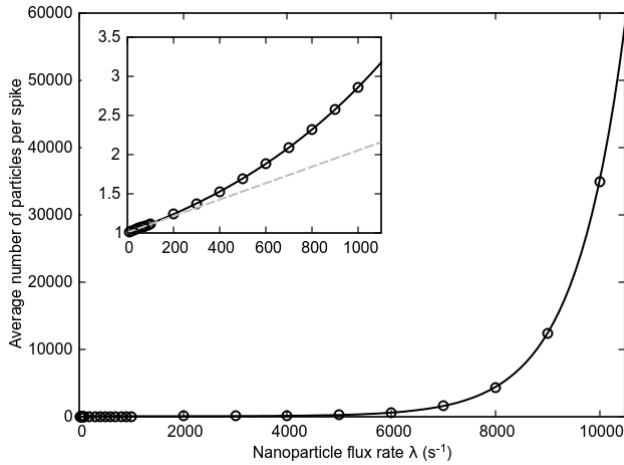


FIGURE III.8 – Nombre moyen \mathcal{N} d'événements particulaires composant chaque pic dans le signal sp-ICP-MS résolu en temps : simulations Monte-Carlo (cercles) et valeurs de \mathcal{N} d'après l'expression théorique III.10 (courbe noire), pour une durée moyenne des événements particulaires $\langle \tau \rangle = 0,9$ ms et une durée d'intégration de la mesure $\tau_{dw} = 0,1$ ms. Figure insérée : zoom sur l'intervalle $\lambda < 1100 s^{-1}$; la ligne grise tiretée correspond à l'approximation linéaire de \mathcal{N} en fonction de λ , $\mathcal{N} = 1 + (\langle \tau \rangle + \frac{3}{2} \tau_{dw}) \lambda + \mathcal{O}(\lambda^2)$.

Lorsque la durée d'intégration de la mesure tend vers zéro, $\mathcal{R}(\lambda, \tau_{dw})$ tend vers 1 d'après l'équation III.10, et \mathcal{N} devient égal à $\mathcal{N}^{DT=0} = e^{\lambda \langle \tau \rangle}$. De plus, en faisant

5. Le programme utilisé est publiquement accessible sur GitHub : https://github.com/peyneau/publications/blob/main/Peyneau_JAnalAtSpectrom_2022/synthetic_spICPMS___JAAS2022.py

l'hypothèse supplémentaire que la durée d'un événement particulière est constante et égale à τ_p , le nombre moyen de particules par pic vaut alors $e^{\lambda \tau_p}$.

Nous allons maintenant nous intéresser non plus à la moyenne du nombre de particules par pic, mais à la loi de probabilité de ce nombre, en procédant par étapes pour rendre l'analyse plus digeste. Commençons par considérer le cas le plus simple, lorsque le signal résolu en temps est continûment mesuré (durée d'intégration de la mesure nulle) et la durée des événements particuliers constante, égale à τ_p . Dans le cadre de ces hypothèses, le nombre de particules par pic suit une loi géométrique de paramètre $e^{-\lambda \tau_p}$. Voici comment établir ce résultat. Premièrement, chaque événement particulière produit un signal non nul pendant une durée τ_p . Compte tenu du caractère exponentiel de l'écart temporel entre deux événements particuliers consécutifs [Pey21], la probabilité qu'un autre événement particulière démarre pendant ce laps de temps τ_p est égale à $1 - e^{-\lambda \tau_p}$. Deuxièmement, à la lumière de la façon dont un pic est défini dans le cadre de notre théorie, la probabilité qu'un pic résulte de l'effet combiné d'exactlyment $k \geq 1$ nanoparticules est égale à $e^{-\lambda \tau_p} (1 - e^{-\lambda \tau_p})^{k-1}$: il s'agit là de l'expression de la loi géométrique de paramètre $e^{-\lambda \tau_p}$. La valeur moyenne d'une distribution géométrique étant égale à l'inverse de son paramètre, on retrouve le résultat établi au paragraphe précédent, à savoir que le nombre moyen de particules par pic est égal à $e^{\lambda \tau_p}$ lorsque les événements particuliers ont tous même durée τ_p et que le signal résolu en temps est continûment mesuré.

Lorsque la durée d'un événement particulière est fluctuante, le nombre de particules dans un pic ne peut plus être distribué géométriquement *stricto sensu*. En effet, dans le cas où τ n'est pas constant, le processus stochastique associé à l'occurrence de pics n'est plus sans mémoire. La probabilité qu'un pic résulte du chevauchement de $k \geq 1$ événements particuliers distincts dépend dans ce cas de toute l'histoire du processus : par exemple, un événement particulière noté #1 peut s'achever après un autre événement particulière #2 qui a lui-même commencé après #1. Un pic composite de cette nature est impossible lorsque tous les événements particuliers ont même durée. La loi géométrique étant la seule loi discrète sans mémoire, elle ne peut donc pas régir exactement le nombre de particules par pic lorsque la durée des événements particuliers est aléatoire.

Des simulations Monte-Carlo montrent néanmoins que la loi géométrique de paramètre $e^{-2\lambda \tau_{dw}} \frac{e^{\lambda \tau_{dw}} - 1}{\lambda \tau_{dw}} e^{-\lambda \langle \tau \rangle}$ constitue une bonne approximation des distributions obtenues numériquement lorsque le coefficient de variation de τ est nettement plus petit que 1 et que la fréquence λ avec laquelle les nanoparticules entrent dans le plasma est suffisamment faible. Soulignons que le paramètre adéquat pour la loi géométrique approchée est nécessairement $e^{-2\lambda \tau_{dw}} \frac{e^{\lambda \tau_{dw}} - 1}{\lambda \tau_{dw}} e^{-\lambda \langle \tau \rangle}$. En effet, nous avons d'ores et déjà établi l'expression du nombre moyen \mathcal{N} de particules par pic (cf. équation III.10); or, pour qu'une loi géométrique admette cette valeur moyenne \mathcal{N} , il faut nécessairement que son paramètre soit égal à $1/\mathcal{N}$. Les simulations Monte-Carlo montrent que, d'un point de vue strictement statistique, la distribution géométrique est tout à fait apte à modéliser le nombre de particules par pic à condition que le coefficient de variation de τ soit inférieur à 0,33. Cette conclusion est basée sur un test du χ^2 et un seuil de p -valeur de 0,05 vis-à-vis du rejet de l'hypothèse nulle suivante, « la loi de probabilité empirique obtenue numériquement et la loi géométrique de paramètre $e^{-2\lambda \tau_{dw}} \frac{e^{\lambda \tau_{dw}} - 1}{\lambda \tau_{dw}} e^{-\lambda \langle \tau \rangle}$ sont différentes ».

Pour finir, la durée moyenne d'un pic $\langle \tau_s \rangle$ peut être calculée avec exactitude lorsque

la durée d'intégration de la mesure est nulle et que les événements particuliers ont tous même durée. Nous ne sommes en revanche parvenus qu'à en trouver une borne supérieure lorsque la durée d'intégration est non nulle et que la durée des événements particuliers fluctue. Nous verrons que cette borne supérieure constitue néanmoins une bonne approximation de la valeur réelle de $\langle \tau_s \rangle$, quelle que soit la fréquence λ avec laquelle les nanoparticules entrent dans le plasma.

Lorsque le signal est mesuré de façon continue et que la durée τ de chaque événement particulière est constante et égale à τ_p , on s'attend à ce que $\langle \tau_s \rangle = (e^{\lambda \tau_p} - 1)E(t | t \leq \tau_p) + \tau_p$. $E(t | t \leq \tau_p)$ est la valeur moyenne de t sachant de $t \leq \tau_p$. D'autre part, dans le cas dont il est question ici, le nombre moyen de particules par pic vaut $e^{\lambda \tau_p}$, ce qui implique qu'il existe en moyenne $e^{\lambda \tau_p} - 1$ écarts entre les différents événements particuliers formant le pic composite et une durée τ_p après le dernier événement particulière ayant concouru à la formation du pic dans le signal résolu en temps. Puisque l'écart temporel entre deux événements particuliers successifs suit une loi exponentielle de paramètre λ [Pey21], $E(t | t \leq \tau_p) = (1 - e^{-\lambda \tau_p})^{-1} \int_0^{\tau_p} \lambda t e^{-\lambda t} dt$ et

$$\langle \tau_s \rangle = (e^{\lambda \tau_p} - 1)(1 - (1 + \lambda \tau_p)e^{-\lambda \tau_p}) / (\lambda(1 - e^{-\lambda \tau_p})) + \tau_p. \quad (\text{III.11})$$

L'équation III.11, que nous venons d'établir heuristiquement, peut être démontrée rigoureusement en utilisant le fait que dans le cas considéré ici, le nombre de particules par pic suit exactement une loi géométrique de paramètre $e^{-\lambda \tau_p}$. Des simulations Monte-Carlo confirment son exactitude.

L'analyse se complique lorsque l'on relâche la contrainte de constance de la durée des pics. Dans le cas où τ est une variable aléatoire, le théorème de l'espérance totale indique que $\langle \tau_s \rangle = \sum_{k=1}^{+\infty} E(\tau_s | k) p_k^{\text{DT}=0}$, $E(\tau_s | k)$ étant la valeur moyenne de la durée d'un pic constitué de $k \geq 1$ événements particuliers et $p_k^{\text{DT}=0}$ la probabilité pour qu'un pic résulte de k particules. Sommer cette série est une véritable gageure : nous ne sommes en effet même pas parvenus à calculer l'expression analytique du terme général de la série. En revanche, il est possible de calculer assez facilement une borne supérieure de $\langle \tau_s \rangle$. De manière analogue au cas précédent (durée d'intégration nulle et τ constant), un pic typique résulte du chevauchement de $e^{\lambda \langle \tau \rangle}$ événements particuliers distincts. On a donc au maximum $e^{\lambda \langle \tau \rangle} - 1$ écarts entre des événements particuliers constitutifs d'un pic typique dans ce cas. D'après cette heuristique,

$$\langle \tau_s \rangle \leq (e^{\lambda \langle \tau \rangle} - 1) \mathcal{E}^{\text{DT}=0} + \langle \tau \rangle. \quad (\text{III.12})$$

$\mathcal{E}^{\text{DT}=0}$ désigne la durée moyenne entre deux événements particuliers successifs qui se chevauchent, tandis que le dernier terme apparaissant dans le membre de droite, $\langle \tau \rangle$, correspond à la durée moyenne de l'événement particulière qui se trouve à la fin du pic, qui peut être – ou pas – le dernier ayant concouru à la formation du pic. Sachant que lorsque la durée d'un événement particulière est constante, $E(t | t \leq \tau_p) = (1 - e^{-\lambda \tau_p})^{-1} \int_0^{\tau_p} \lambda t e^{-\lambda t} dt$, on a

$$\mathcal{E}^{\text{DT}=0} = \int_0^{+\infty} d\tau f(\tau) \frac{1 - (1 + \lambda \tau)e^{-\lambda \tau}}{\lambda(1 - e^{-\lambda \tau})}, \quad (\text{III.13})$$

f désignant la distribution de probabilité de la durée τ d'un événement particulière. En combinant les équations III.12 et III.13, on obtient la borne supérieure suivante pour la durée moyenne d'un pic,

$$\langle \tau_s \rangle \leq (e^{\lambda \langle \tau \rangle} - 1) \int_0^{+\infty} d\tau f(\tau) \frac{1 - (1 + \lambda \tau)e^{-\lambda \tau}}{\lambda(1 - e^{-\lambda \tau})} + \langle \tau \rangle \quad (\text{III.14})$$

Finalement, lorsque τ est une variable aléatoire à valeurs positives et que $\tau_{\text{dw}} > 0$, un raisonnement similaire à celui que nous venons de mener conduit à

$$\langle \tau_s \rangle \leq (\mathcal{N} - 1)\mathcal{E} + \langle \tau \rangle + \tau_{\text{dw}}. \quad (\text{III.15})$$

$\mathcal{N} - 1$ est la borne supérieure la plus précise qui soit pour le nombre d'écart entre événements particuliers d'un pic typique, résultant du chevauchement de \mathcal{N} événements particuliers. \mathcal{E} désigne l'espérance conditionnelle de la durée entre deux événements particuliers consécutifs qui se chevauchent dans le signal sp-ICP-MS discrétisé en temps. $\langle \tau \rangle$ est une borne supérieure pour la durée moyenne du dernier événement particulière ayant donné naissance au pic. Le dernier terme du membre de droite, τ_{dw} , est lié à la discrétisation temporelle du signal sp-ICP-MS : quelle que soit la durée intrinsèque d'un événement particulière détectable, un tel événement produit au moins une valeur non nulle dans le signal et la durée correspondante est celle de la durée d'intégration τ_{dw} de la mesure. Deux événements particuliers successifs appartiennent au même pic si l'une des deux conditions mutuellement exclusives suivantes est satisfaite : i) indépendamment de toute discrétisation temporelle, le second événement particulière commence avant la fin du premier ; ii) le second événement particulière commence après la fin du premier, mais la fin du premier et le début du second sont séparés de moins de deux intervalles temporels d'intégration de la mesure. Ainsi,

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}^{\text{DT}=0} + \int_0^{+\infty} d\tau f(\tau) \int_0^{\tau_{\text{dw}}} \frac{du}{\tau_{\text{dw}}} \int_u^{2\tau_{\text{dw}}} \frac{dv}{\tau_{\text{dw}}} (\tau + v)\lambda e^{-\lambda(\tau+v)}. \quad (\text{III.16})$$

On peut facilement calculer l'intégrale double en les variables u and v apparaissant dans l'équation précédente : avec l'équation III.13, il vient alors $\mathcal{E} = \int_0^{+\infty} d\tau f(\tau)\varepsilon(\tau, \lambda, \tau_{\text{dw}})$, ε étant la fonction

$$\begin{aligned} \varepsilon(\tau, \lambda, \tau_{\text{dw}}) &= \frac{1 - (1 + \lambda\tau)e^{-\lambda\tau}}{\lambda(1 - e^{-\lambda\tau})} \\ &+ \frac{e^{-\lambda(\tau+\tau_{\text{dw}})}}{\lambda^2 \tau_{\text{dw}}} (e^{\lambda\tau_{\text{dw}}}(\lambda\tau + 2) - \lambda(\tau + \tau_{\text{dw}}) - 2) \\ &- \frac{e^{-\lambda(\tau+2\tau_{\text{dw}})}}{\lambda} (\lambda(\tau + \tau_{\text{dw}}) + 1). \end{aligned} \quad (\text{III.17})$$

Il s'avère que cette fonction est concave. D'après l'inégalité de Jensen, $\mathcal{E} \leq \varepsilon(\langle \tau \rangle, \lambda, \tau_{\text{dw}})$, d'où la borne supérieure suivante pour la durée moyenne d'un pic,

$$\langle \tau_s \rangle \leq (\mathcal{N} - 1)\varepsilon(\langle \tau \rangle, \lambda, \tau_{\text{dw}}) + \langle \tau \rangle + \tau_{\text{dw}}, \quad (\text{III.18})$$

Des simulations Monte-Carlo mettent clairement en évidence que le membre de droite de l'équation III.18 constitue une très bonne approximation numérique de $\langle \tau_s \rangle$, quelle que soit la valeur de λ (voir la figure III.9). On constate effectivement que l'expression figurant dans le membre de droite de l'équation III.18 surestime légèrement les résultats numériques obtenus par simulation Monte-Carlo. D'un point de vue pratique, on peut néanmoins considérer que

$$\langle \tau_s \rangle \approx (\mathcal{N} - 1)\varepsilon(\langle \tau \rangle, \lambda, \tau_{\text{dw}}) + \langle \tau \rangle + \tau_{\text{dw}}. \quad (\text{III.19})$$

Les simulations numériques montrent enfin que, comme le nombre moyen de particules par pic, $\langle \tau_s \rangle$ jouit également de la propriété d'universalité : la durée moyenne d'un pic ne dépend que de λ , τ_{dw} and $\langle \tau \rangle$, et d'aucune autre quantité numérique liée à la distribution de probabilité f régissant la durée des événements particuliers.

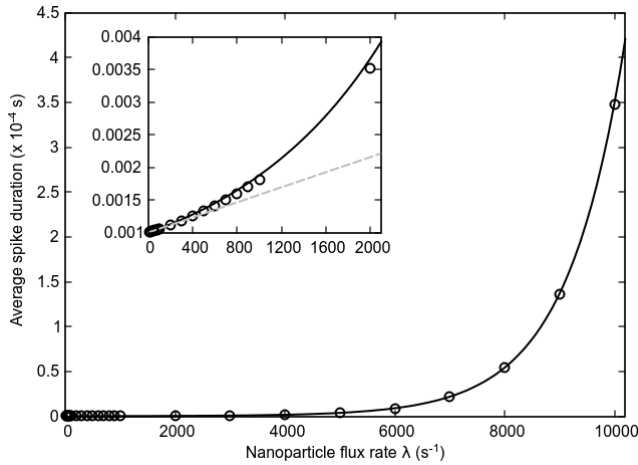


FIGURE III.9 – Durée moyenne d'un pic calculée par simulation Monte-Carlo (cercles) et estimation théorique (courbe noire) données par l'équation III.19, pour une durée moyenne des événements particulaires égale à $\langle \tau \rangle = 0,9$ ms et une durée d'intégration de la mesure $\tau_{dw} = 0,1$ ms. Figure insérée : zoom sur l'intervalle $\lambda < 2100 s^{-1}$; la droite grise tiretée correspond à l'approximation linéaire de $\langle \tau \rangle$ en fonction de λ , égale à $\langle \tau \rangle + \tau_{dw} + \frac{1}{4}(\langle \tau \rangle + 2\tau_{dw})(2\langle \tau \rangle + 3\tau_{dw})\lambda + \mathcal{O}(\lambda^2)$.

Vérification expérimentale

Nous avons effectué les mêmes expériences que dans la section III.2, avec 17 dispersions filles issues encore une fois de la même dispersion mère de nanoparticules d'or de synthèse. Chaque dispersion a été analysée à trois reprises pendant $\tau_{obs} = 60$ s, avec $\tau_{dw} = 100 \mu s$.

La validité de l'expression de \mathcal{N} figurant dans l'équation III.10 peut être vérifiée de la manière suivante. Les mesures sp-ICP-MS ont été réalisées avec des nanoparticules sphériques constituées d'or pur : on s'attend donc à ce que le diamètre moyen d'une nanoparticule soit proportionnel au nombre moyen de coups dans chaque pic détecté, divisé par \mathcal{N} , pour obtenir le nombre de coups cumulés moyens associé à une seule nanoparticule, et élevé à la puissance 1/3, afin de tenir compte du fait que pour les nanoparticules sphériques faites d'un métal pur utilisées dans ce travail, la masse d'une particule est proportionnelle au cube de son diamètre. Grâce à cette procédure, en supposant que le diamètre moyen des nanoparticules est de 60 nm et que le nombre de coups moyens associé à chaque pic correspond bien à ce diamètre pour la dispersion la plus diluée, on obtient le tableau III.1, qui montre que le diamètre moyen ainsi obtenu est toujours très proche de la valeur de référence, avec une variation relative inférieure à 4 %, pour toutes les valeurs de λ testées, même lorsque le nombre moyen de particules par pic dépasse 5600 ! Ceci confirme la validité de la théorie concernant le nombre moyen de particules par pic⁶.

Il s'avère que pour les dispersions nanoparticulaires constituées de nanoparticules ayant toutes même composition, on peut déterminer la masse moyenne d'une particule individuelle quel que soit le degré de chevauchement des événements particuliers.

6. Nous avons utilisé la valeur $\langle \tau \rangle = 803,4 \mu s$ obtenue précédemment pour ce jeu d'expériences.

TABLE III.1 – Nombre moyen \mathcal{N} de particules par pic et diamètre moyen des nanoparticules en fonction de la fréquence λ à laquelle les nanoparticules entrent dans le plasma (la fréquence la plus petite a été choisie comme référence pour la taille).

Fréquence d'entrée λ (s^{-1})	\mathcal{N}	Diamètre moyen (nm)
18,2	1,0	60,0
607	1,8	59,9
1215	3,2	59,2
1822	5,7	60,1
2429	10,1	59,6
3037	18,0	59,5
3644	32,0	60,2
4253	57,1	61,5
4856	101	59,6
5468	181	58,7
6073	321	61,2
6679	570	62,2
7288	1016	60,6
7894	1803	59,0
8498	3193	62,0
9110	5695	59,7

En effet, en vertu de la loi de l'espérance totale, le nombre moyen de coups cumulés par pic, noté $\langle I_s \rangle$, est égal au nombre moyen de coups par événement particulaire, noté $\langle I_p \rangle$, multiplié par le nombre moyen de particules par pics \mathcal{N} , $\langle I_s \rangle = \mathcal{N} \langle I_p \rangle$. Nous avons utilisé cette relation dans le cas d'une dispersion préparée en mélangeant 3/4 (en nombre) de nanoparticules d'or de synthèse de diamètre nominal égal à 60nm avec 1/4 de nanoparticules d'or de synthèse de diamètre nominal égal à 150nm. En moyennant les diamètres moyens trouvés pour différentes fréquences de nanoparticules entrant dans le plasma, allant de $\lambda = 25$ à $12300 s^{-1}$, on trouve un diamètre moyen des nanoparticules égal à 82,4nm, alors que le diamètre attendu était de 81,6nm. Cet excellent accord est cohérent avec des travaux antérieurs qui ont montré que le diamètre moyen mesuré par microscopie électronique à balayage haute résolution est en très bon accord avec celui mesuré par sp-ICP-MS [Mon+18].

La durée moyenne d'un pic a également été calculée à partir des signaux résolus en temps mesurés. Les données expérimentales et leur ajustement à l'aide de l'expression théorique III.19 sont représentés sur la figure III.10. L'accord entre théorie et expérience est une fois encore très satisfaisant, sur trois ordres de grandeur pour la valeur de λ .

Conclusion intermédiaire. Certaines propriétés statistiques des pics individuels détectables dans un signal sp-ICP-MS résolu en temps ont été caractérisées dans cette section : le nombre moyen de nanoparticules donnant naissance à un pic et une borne supérieure pour la durée moyenne des pics. Nous avons également montré que le nombre de nanoparticules par pic suit en bonne approximation une loi géométrique. Une fois encore, la théorie est en excellent accord avec les simulations numériques et les expériences sp-ICP-MS réalisées. Ce travail permet notamment d'obtenir la masse moyenne des nanoparticules d'une dispersion potentiellement multimodale, même en cas de chevauchement important des événements particuliers dans le signal sp-ICP-MS.

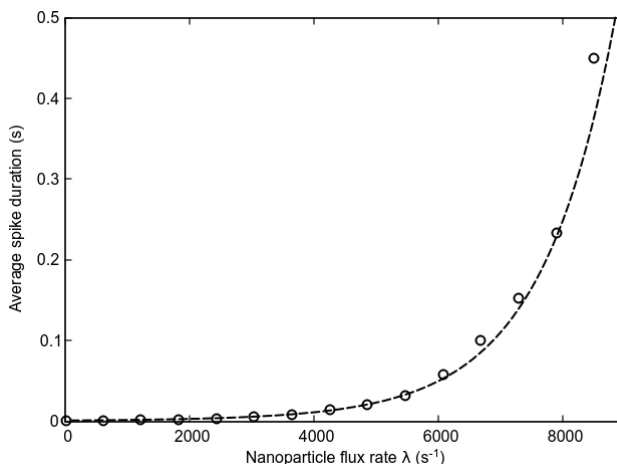


FIGURE III.10 – Durée moyenne des pics mesurée à partir des signaux sp-ICP-MS résolus en temps obtenus expérimentalement (cercles). La courbe en pointillés correspond à l’ajustement à la relation théorique III.19, avec $\langle \tau \rangle = 803,4 \mu\text{s}$ et $\tau_{\text{dw}} = 100 \mu\text{s}$.

III.4 Distribution de taille effective et forme limite

Comme nous venons de le voir, la probabilité de chevauchement d’événements particulaires, négligeable lorsque $\lambda \rightarrow 0$, croît très significativement avec la fréquence λ à laquelle les nanoparticules entrent dans le plasma. Ce phénomène de chevauchement implique que la distribution de taille obtenue à partir du signal sp-ICP-MS s’éloigne de la distribution de taille véritable des nanoparticules présentes dans la dispersion à mesure que λ croît. En effet, la probabilité qu’un pic détecté dans le signal corresponde à une seule nanoparticule est une fonction décroissante de λ . Lorsque λ est suffisamment élevé, le nombre de coups associés à un pic ne correspond donc plus nécessairement au nombre de coups associé à une nanoparticule individuelle, tout comme le diamètre correspondant, qui varie comme le nombre de coups élevé à la puissance 1/3 pour des nanoparticules supposées pures et sphériques.

Nous avons cherché à quantifier numériquement ce phénomène par le biais de simulations, en utilisant une distribution synthétique de taille des nanoparticules, parfaitement connue donc, et en calculant la distribution de taille effective qu’on obtiendrait en procédant à des expériences sp-ICP-MS pour λ valant 10, 100 et 1000 s⁻¹. Nous avons supposé que le diamètre des nanoparticules était distribué suivant une loi normale, pour quatre valeurs différentes du coefficient de variation (rapport entre l’écart-type et la moyenne), comprises dans un intervalle allant de 1 à 20%. Nous avons également supposé que l’instrument était dans sa gamme de fonctionnement linéaire, ce qui autorise une représentation des résultats numériques obtenus sous forme normalisée dans la figure III.11.

On constate que les distributions de taille synthétique et effective coïncident très bien pour $\lambda = 10 \text{ s}^{-1}$, quel que soit le coefficient de variation utilisé. La probabilité de chevauchement est en effet négligeable dans ce cas-là, lorsque la durée des événements particuliers est constante, égale à 0,9 ms, et pour une durée d’intégration de la mesure valant 0,1 ms. Visuellement, l’accord entre les deux distributions, quoiqu’un peu moins

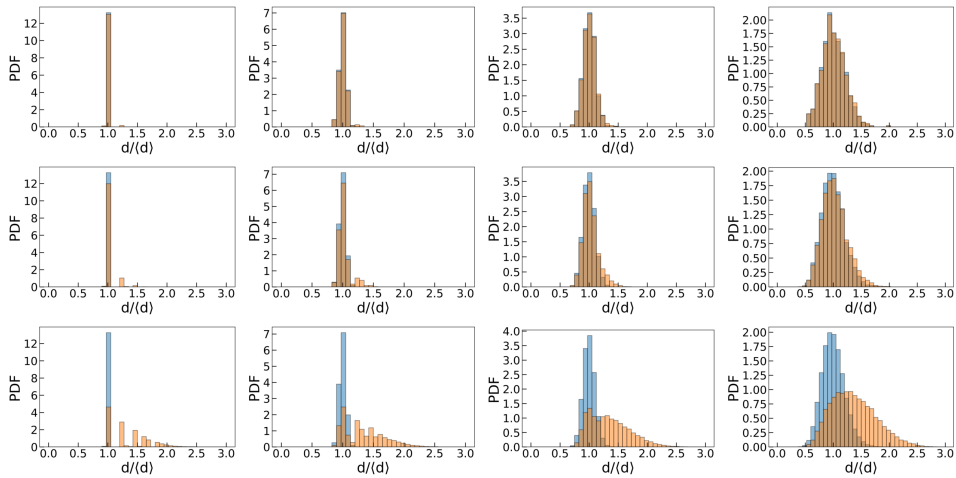


FIGURE III.11 – Distributions de taille de particules théoriques et effectives : superposition de plusieurs distributions de taille de particules synthétiques (en bleu) et des distributions de taille effective simulées mesurables par sp-ICP-MS (en orange). Les trois lignes composant la figure correspondent (de haut en bas) à un flux de nanoparticules entrant dans le plasma égal à $\lambda = 10, 100$ et 1000 s^{-1} . Les colonnes correspondent quant à elles (de gauche à droite) à un coefficient de variation de 1 %, 5 %, 10 % et 20 % pour le diamètre des nanoparticules, supposé distribué suivant une loi gaussienne. Toutes les distributions de taille de particules simulées ont été calculées en supposant la durée des événements particulaires constante, égale à 0,9 ms, et une durée d'intégration de la mesure de 0,1 ms.

bon, reste tout à fait correct lorsque $\lambda = 100 \text{ s}^{-1}$. La situation se dégrade en revanche très nettement pour la plus grande valeur de λ testée, 1000 s^{-1} . Dans ce cas, l'écart entre les distributions de taille synthétique et effective est très marqué : la distribution de taille effective est beaucoup plus étalée que la distribution de taille synthétique véritable, du fait du chevauchement entre événements particuliers qui conduit à l'apparition de nombreux pics composites.

La figure III.11 montre que, fort logiquement, pour une durée des événements particuliers et une durée d'intégration de la mesure données, les distributions de taille effective obtenues dépendent à la fois de λ et du coefficient de variation de la loi de probabilité régissant le diamètre des particules. Il se trouve néanmoins que les simulations numériques, tout comme les données sp-ICP-MS expérimentales, mettent en évidence l'apparition d'une courbe limite lorsque $\lambda \rightarrow +\infty$ pour l'histogramme des fréquences du nombre de coups dans chaque pic, à condition de choisir une normalisation appropriée. Si l'on trace en effet cet histogramme des fréquences en fonction du nombre de coups dans chaque pic divisé par le nombre moyen de coups par pic, $I/\langle I \rangle$, on constate que la fréquence empirique obtenue peut être très bien ajustée par la loi exponentielle de paramètre 1 lorsque λ devient suffisamment grand,

$$\text{Prob}(x \leq I/\langle I \rangle \leq x + dx) = e^{-x} dx \quad \text{pour } x \geq 0. \quad (\text{III.20})$$

La moitié gauche de la figure III.12 montre que lorsque $\lambda \geq 2000 \text{ s}^{-1}$, cette distribution ajuste très bien les données expérimentales obtenues avec des nanoparticules d'or

synthétiques de 60nm de diamètre. Ce résultat reste valide pour des dispersions formées d'un mélange de nanoparticules de 60 et de 150 nm.

Un changement de variable ($x \rightarrow x^3$) montre que si la fréquence du nombre de coups normalisé suit une loi exponentielle de paramètre 1, alors la fréquence du nombre de coups normalisé élevée à la puissance 1/3 suit une loi de probabilité dont la densité vaut $3x^2 \exp(-x^3)$ pour $x \geq 0$. On s'attend donc à ce que cette loi de probabilité régisse la distribution de taille effective mesurable par sp-ICP-MS d'une dispersion de nanoparticules sphériques pures lorsque $\lambda \rightarrow +\infty$,

$$\text{Prob}(x \leq d/\langle d \rangle \leq x + dx) = 3x^2 \exp(-x^3) dx \quad \text{pour } x \geq 0, \quad (\text{III.21})$$

$d/\langle d \rangle$ désignant le diamètre effectif mesurable par sp-ICP-MS divisé par sa valeur moyenne. La moitié droite de la figure III.12 confirme effectivement que, pour des valeurs de λ suffisamment importantes, cette distribution de probabilité ajuste très bien la distribution de taille effective obtenue avec des dispersions de nanoparticules d'or de synthèse. La distribution limite et la distribution empirique de diamètre normalisé commencent à coïncider entre elles par la droite (diamètres élevés), avant de progressivement devenir identiques pour toutes les tailles.

La distribution limite $x \mapsto 3x^2 \exp(-x^3)$ atteint sa valeur maximale en $x = (2/3)^{1/3} \approx 0.87358 < 1$. La valeur moyenne de cette distribution vaut $\Gamma(4/3) \approx 0.8930$ et sa variance est égale à $\Gamma(5/3) - \Gamma(4/3)^2 \approx 0.1053$ ⁷. Il est intéressant de noter que la moyenne de cette distribution n'est pas égale à 1, ce qui indique l'existence d'un biais – négatif en l'espèce – entre la distribution limite et la distribution véritable des diamètres normalisés⁸. Visuellement, cette distribution limite est très proche de la distribution gaussienne $(2\pi \times 0.1053)^{-1/2} \exp(-(x - 0.8930)^2 / (2 \times 0.1053))$. Cette proximité peut potentiellement être une source de confusion ; le diamètre des nanoparticules dans une dispersion est souvent supposée distribué selon une loi normale, mais il convient de garder à l'esprit que la distribution limite quasi-gaussienne obtenue correspond à une mesure sp-ICP-MS qui serait effectuée pour une valeur de λ très élevée et n'a a priori rien à voir avec la distribution véritable du diamètre des nanoparticules présentes dans la dispersion.

Conclusion intermédiaire. Cette section correspond à une première exploration, qui n'a pas encore fait l'objet d'une publication, de l'effet du chevauchement des événements particuliers sur la distribution de taille effective des nanoparticules mesurable par sp-ICP-MS. Les simulations mettent en évidence l'importance du biais entre les distributions de taille véritable et effective lorsque λ dépasse quelques centaines de s^{-1} , pour des valeurs typiques de la durée des événements particuliers et de la durée d'intégration de la mesure. Expérimentalement et numériquement, on constate l'apparition d'un phénomène intéressant lorsque $\lambda \rightarrow +\infty$, puisque la fréquence du nombre de coups et la distribution de taille, une fois normalisées, tendent vers deux courbes limites qui peuvent se déduire l'une de l'autre⁹. Je ne pense pas que ce résultat soit directement exploitable du point de vue de la chimie analytique ; il illustre néanmoins le fait qu'il convient de rester vigilant quant à l'interprétation de la queue de la distribution de taille des nanoparticules mesurée par sp-ICP-MS, qui tend plus rapidement que le

7. Γ désigne la fonction gamma d'Euler, définie comme $\Gamma(x) = \int_0^{+\infty} t^{x-1} e^{-t} dt$ pour $x \geq 0$.

8. Notons qu'un tel biais concernant les valeurs moyennes n'existe pas pour le nombre de coups par pic normalisé puisque l'espérance de la loi exponentielle de paramètre 1 est égale à 1.

9. Ce résultat découle probablement d'un phénomène probabiliste concernant la somme d'un grand nombre aléatoire de variables aléatoires indépendantes et identiquement distribuées.

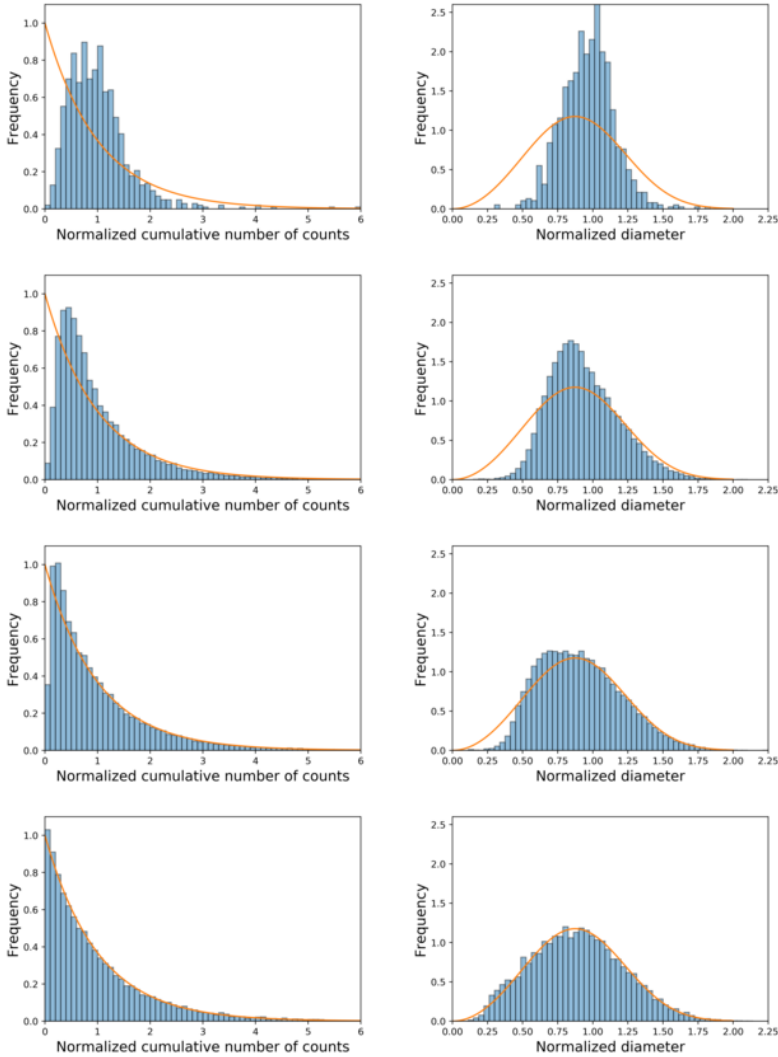


FIGURE III.12 – Fréquences empiriques du nombre de coups normalisé (moitié gauche de la figure) et du diamètre effectif normalisé correspondant (moitié droite de la figure) obtenues expérimentalement pour des nanoparticules d'or de synthèse de 60 nm. Les distributions limites théoriques sont tracées en orange (cf. l'équation III.20 pour celle relative au nombre de coups normalisé et l'équation III.21 pour celle du diamètre normalisé). Chaque ligne correspond à une fréquence de nanoparticules entrant dans le plasma donnée ; du haut vers le bas : $\lambda = 17, 1,1 \times 10^3, 2,2 \times 10^3$ et $5,0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$.

reste de la distribution vers la courbe limite universelle donnée par l'équation III.21, alors que cette dernière n'a rien à voir avec la distribution véritable. La distribution des courbes limites montre enfin qu'il vaut mieux travailler avec le nombre de coups qu'avec les diamètres effectifs, les seconds étant biaisés, contrairement aux premiers : ceci justifie également la façon dont nous avons procédé dans la section précédente pour déterminer le diamètre moyen des nanoparticules, même pour un nombre moyen

de particules par pic très supérieur à 1.

III.5 Travaux en cours & perspectives

Dans la continuité des travaux dont j'ai fait état dans la précédente section, je compte prochainement proposer une méthode permettant d'associer une incertitude en chaque point de la distribution de taille effective mesurée par sp-ICP-MS, quelle que soit l'intensité du biais de chevauchement des événements particulaires, afin de préciser le degré de fiabilité des informations que contient cette distribution. Plus modestement, au-delà de la valeur moyenne de la masse des nanoparticules, il serait également intéressant de savoir si d'autres moments – la variance par exemple – de la véritable distribution de masse des nanoparticules peuvent être inférés de manière fiable à partir de la distribution de taille effective mesurée, indépendamment du niveau de chevauchement des événements particulaires. J'ai développé à cette fin une version plus aboutie de la théorie correspondante et je collabore actuellement avec Lukas Schlatt, de la société Nu Instruments, afin de comparer la théorie à des données expérimentales obtenues avec un spectromètre muni d'un analyseur de masse TOF (analyseur à temps de vol, ou *time of flight* en anglais), technologie permettant de réaliser des analyses multi-élémentaires simultanées temporellement résolues.

J'ai également écrit un programme simulant un signal temporel sp-ICP-MS réaliste. Le but poursuivi est de disposer d'un outil permettant de tester numériquement l'efficacité de différents algorithmes de détection des pics utilisés en sp-ICP-MS, de pouvoir les comparer entre eux et éventuellement d'en proposer un dont les performances seraient supérieures à l'état de l'art. À ma connaissance, aucune méthode proposée dans la littérature spécialisée n'a jamais été testée sur des signaux synthétiques, d'allure réaliste mais parfaitement maîtrisés. Je dispose déjà d'un programme pour simuler le signal produit par une dispersion nanoparticulaire polydisperse, mais deux ingrédients importants pour représenter des signaux réels manquent encore : l'existence possible d'une ligne de base non nulle en premier lieu (liée à la présence d'un fond ionique ou de nanoparticules trop petites pour être convenablement détectées) et la forme des pics en second lieu, qui dépend du type de spectromètre de masse utilisé.

Le dernier sujet en cours que je souhaite mentionner concerne des travaux relatifs à l'analyse de nanoparticules individuelles dans des échantillons d'eau pluviales par sp-ICP-MS, engagés depuis fin 2021 à travers la thèse de Malak Dia (intitulée « Nanoparticules et matière organique en infiltration des eaux pluviales »), co-encadrée avec Béatrice Béchet et Denis Courtier-Murias et financée par le CNRS dans le cadre d'une collaboration avec l'Université de Toronto (groupe du professeur Andre Simpson). Nous projetons notamment de caractériser la fraction nanoparticulaire contenue dans des eaux ayant ruisselé sur des chaussées fortement circulées (pont de Cheviré, sur la portion ouest du périphérique nantais, emprunté par environ 90 000 véhicules par jour), en nous focalisant sur les nanoparticules contenant du titane, du cuivre ou du platine. Nous avons d'ores et déjà obtenu des premiers résultats encourageants concernant le titane, que nous nous attendions effectivement à retrouver dans les eaux ruisselées sous forme nanoparticulaire, compte tenu de la présence de nanoparticules de TiO₂ dans les panneaux de signalisation et les peintures de bord de route, qui confèrent à ces éléments leurs propriétés réfléchissantes.

À plus long terme, une fois le problème « direct » (structure du signal, distribution effective de la taille des particules, etc., connaissant la fréquence avec laquelle les nanoparticules entrent dans le plasma) bien compris et l'influence du bruit sur les résultats minutieusement étudiée, j'aimerais m'attaquer au problème « inverse » : étant donné un signal obtenu expérimentalement à partir d'une dispersion nanoparticulaire, que peut-on dire de sa densité particulaire et de la distribution en taille des nanoparticules en régime dilué (incertitudes affectant les résultats), mais également en régime concentré, lorsque la probabilité de chevauchement des événements particuliers n'est pas négligeable ? En l'absence de bruit, ou lorsque le rapport signal sur bruit est très favorable, on peut sans doute, en mesurant le nombre de pics apparaissant dans le signal, assez aisément remonter à la fréquence avec laquelle les particules pénètrent dans le plasma, en dépit de la non-injectivité de la fonction $\lambda \mapsto \langle N_s \rangle$. Le signal résolu en temps a en effet une allure sensiblement différente en régime dilué (avant la valeur de λ correspondant au maximum de $\langle N_s \rangle$) et en régime concentré (après cette valeur de λ), dont il est sans doute possible de tirer parti pour lever l'indétermination quant à la valeur de λ connaissant $\langle N_s \rangle$. En revanche, au-delà de la valeur moyenne de la masse ou de la taille des particules, les informations qu'on peut tirer de la distribution de taille mesurée constituent encore un problème ouvert. Enfin, et ce sera sans le plus déterminant quant à la faisabilité d'une approche inverse, l'influence exercée par le bruit susceptible d'affecter la ligne de base, qui pourrait être majeure, reste à examiner.

D'un point de vue technique et par souci de pragmatisme, il pourrait être très intéressant de développer cette méthode inverse sous la forme d'un programme *open source* facilement accessible à n'importe quel utilisateur, idéalement via une interface web. Je pense qu'une telle approche permettrait d'établir un standard *de facto*. La situation qui prévaut actuellement est en effet loin d'être satisfaisante : différentes méthodes de traitement ont été proposées par des chercheurs [Pet+15; Tha21; LGC21], mais aucune ne semble s'être imposée et chaque constructeur d'ICP-MS a développé sa solution propriétaire de traitement dont il ne souhaite pas dévoiler les détails. Cette situation complique malheureusement les études comparatives et la standardisation de la méthode. Sachant qu'aucun langage de programmation ne semble s'être imposé de fait en chimie analytique, un programme de traitement tournant sur un navigateur web pourrait minimiser la « friction » associée à l'adoption de n'importe quel nouvel outil. Différents *frameworks* pourraient probablement faire l'affaire, comme Shiny dans l'écosystème R¹⁰, ou encore Dash¹¹ ou Tornado¹² dans l'écosystème Python. Une autre possibilité serait de compiler le programme que nous souhaitons développer en WebAssembly avec Emscripten.

Le travail sur des échantillons réels d'eaux pluviales va se poursuivre durant les deux prochaines années dans le cadre de la thèse de Malak Dia. Très peu d'études ont été jusqu'ici consacrées à la fraction nanoparticulaire dans les eaux pluviales et aucune ne concerne à ma connaissance les eaux de ruissellement de chaussée. Au-delà de cette caractérisation qui présente un intérêt propre, plusieurs perspectives sont envisageables. La première est d'utiliser la cellule de collision-réaction dont dispose l'ICP-MS de mon laboratoire pour augmenter le temps de résidence des nuages ioniques dans l'instrument, ce qui permettrait de mesurer deux rapport m/z différents pour un même nuage ionique [Bol+19; CLL22], et ainsi envisager de caractériser l'association éventuelle de certaines particules métalliques avec de la matière organique. Une

10. <https://shiny.rstudio.com>

11. <https://dash.plotly.com>

12. <https://www.tornadoweb.org>

alternative possible serait de nouer une collaboration avec un laboratoire disposant d'un spectromètre muni d'un analyseur de masse TOF ou avec un constructeur en proposant un dans son catalogue. La seconde perspective consisterait à coupler des mesures sp-ICP-MS sur échantillons réels (eaux pluviales) avec d'autres techniques, comme la LIBD (*laser induced breakdown detection*) ou la SAXS (*small angle X-ray scattering*). Des contacts récemment établis avec Subatech (Anne Piscitelli) et le CEA de Saclay (Valérie Geertsen) permettent d'envisager d'explorer ces différentes pistes.

Enfin, je serais curieux de tester la théorie stochastique développée pour la sp-ICP-MS sur d'autres techniques analytiques « single object », comme la RPS (*resistive pulse sensing*) par exemple. La théorie proposée repose en effet sur des considérations probabilistes et ne fait pas intervenir de physique. Elle est donc vraisemblablement applicable à des situations toutes autres que celles qui ont motivé son développement ¹³.

13. Cette théorie entretient notamment des liens étroits avec un problème de géométrie aléatoire unidimensionnelle [Cal19], la disposition aléatoire de segments – pouvant eux-mêmes être de longueur aléatoire – sur la droite réelle ou le cercle unité [Dom47; Dom50; Ham53].

Conclusion

Comme exposé dans la synthèse de mes activités scientifiques, mes travaux de recherche, qui font pour la plupart appel à la modélisation numérique, à des considérations théoriques et à des collaborations avec des expérimentateurs, ont reposé sur les trois axes de recherche suivants : 1. transport en milieu poreux ; 2. fonctionnement hydraulique et épuratoire d'ouvrages décentralisés de gestion des eaux pluviales ; 3. analyse de nanoparticules individuelles par spectrométrie de masse.

J'ambitionne de continuer à travailler sur ces trois axes qui structurent mon activité de recherche depuis maintenant quelques années. Compte tenu de mes compétences, de mes goûts et des responsabilités administratives que j'exerce désormais au sein de mon laboratoire, j'envisage néanmoins d'adopter un positionnement différent en fonction des axes : en première ligne, potentiellement comme porteur de projet, pour les axes 1 et 3, et dans une posture d'accompagnement, en tant que participant à des actions de recherche initiées par d'autres, pour l'axe 2.

Au-delà des thèses déjà engagées et des projets de recherche qui s'esquissent, j'aimerais étoffer dans les années qui viennent mon réseau de collaborations pour me frotter à une plus grande pluralité de compétences, de points de vue et de façons de travailler. À cet égard, l'analyse de nanoparticules individuelles par spectrométrie de masse, tout comme le couplage entre réactivité des contaminants et hétérogénéité du milieu, me semblent être des sujets recelant encore un potentiel de développement très important, et pour lesquels j'entrevois la possibilité de nouer de nouvelles collaborations à l'échelle nationale, voire internationale. Je compte donc consacrer une fraction substantielle de mon temps dédié à la recherche à ces deux sujets dans les années qui viennent.

Bibliographie

- [Aba+16] I. ABAD-ÁLVARO, E. PEÑA-VÁZQUEZ, E. BOLEA, P. BERMEJO-BARRERA, J.R. CASTILLO et F. LABORDA. “Evaluation of Number Concentration Quantification by Single-Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry : Microsecond vs. Millisecond Dwell Times”. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408 (19) (2016), p. 5089-5097.
- [AH57] J.S. ARONOFSKY et J.P. HELLER. “A Diffusion Model to Explain Mixing of Flowing Miscible Fluids in Porous Media”. *Transactions of the AIME* 210 (01) (1957), p. 345-349.
- [App93] S.J. APPELYARD. “Impact of stormwater infiltration basins on groundwater quality, Perth metropolitan region, Western Australia”. *Environmental Geology* 21 (4) (1993), p. 227-236.
- [Ari56] R. ARIS. “On the Dispersion of a Solute in a Fluid Flowing through a Tube”. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 235 (1200) (1956), p. 67-77.
- [ART09] J.K. ARTHUR, D.W. RUTH et M.F. TACHIE. “PIV measurements of flow through a model porous medium with varying boundary conditions”. *Journal of Fluid Mechanics* 629 (2009), p. 343-374.
- [BA17] A. BOGAERTS et M. AGHAEI. “Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry : Insights through Computer Modeling”. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32 (2) (2017), p. 233-261.
- [Bal07] R. BALIAN. *From Microphysics to Macrophysics : Methods and Applications of Statistical Physics. Volume II*. Springer, 2007.
- [Bar99] S. BARLES. *La ville délétère : médecins et ingénieurs dans l'espace urbain, XVIII^e-XIX^e siècle*. Éditions Champ Vallon, 1999.
- [Bat+19] S. BATANY, P.-E. PEYNEAU, L. LASSABATÈRE, B. BÉCHET, P. FAURE et P. DANGLA. “Interplay between molecular diffusion and advection during solute transport in macroporous media”. *Vadose Zone Journal* 18 (1) (2019), p. 1-15.
- [Bat16] Stéphane BATANY. “Influence d’un macropore sur l’écoulement et le transport de solutés en milieu poreux : expérimentations sur sol modèle macroporé et simulations numériques”. Thèse de Doctorat. Université Paris–Est, 2016.
- [BB06] B. BIJELJIC et M.J. BLUNT. “Pore-scale modeling and continuous time random walk analysis of dispersion in porous media”. *Water Resources Research* 42 (1) (2006).
- [Bea89] J. BEAR. *Dynamics of Fluids in Porous Media*. Dover, 1989.
- [Ber+06] B. BERKOWITZ, A. CORTIS, M. DENTZ et H. SCHER. “Modeling non-Fickian transport in geological formations as a continuous time random walk”. *Reviews of Geophysics* 44 (2) (2006).
- [Ber89] B. BERKOWITZ. “Boundary conditions along permeable fracture walls: Influence on flow and conductivity”. *Water Resources Research* 25 (8) (1989), p. 1919-1922.

- [BES08] B. BERKOWITZ, S. EMMANUEL et H. SCHER. "Non-Fickian transport and multiple-rate mass transfer in porous media". *Water Resources Research* 44 (3) (2008).
- [BHA07] M. BROMLY, C. HINZ et L.A.G. AYLMOORE. "Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns". *European Journal of Soil Science* 58 (1) (2007), p. 293-301.
- [BJ67] G.S. BEAVERS et D.D. JOSEPH. "Boundary conditions at a naturally permeable wall". *Journal of Fluid Mechanics* 30 (1) (1967), p. 197-207.
- [BKW88] J.E. BAUR, E.W. KRISTENSEN et R.M. WIGHTMAN. "Radial dispersion from commercial high-performance liquid chromatography columns investigated with microvoltammetric electrodes". *Analytical Chemistry* 60 (21) (1988), p. 2334-2338.
- [Blu+13] M.J. BLUNT, B. BIJELJIC, H. DONG, O. GHARBI, S. IGLAUER, P. MOSTAGHIMI, A. PALUSZNY et C. PENTLAND. "Pore-Scale Imaging and Modelling". *Advances in Water Resources* 51 (2013), p. 197-216.
- [Blü00] B. BLÜMICH. *NMR imaging of materials*. Oxford University Press, 2000.
- [Bol+19] E. BOLEA-FERNANDEZ, D. LEITE, A. RUA-IBARZ, T. LIU, G. WOODS, M. ARAMENDIA, M. RESANO et F. VANHAECKE. "On the Effect of Using Collision/Reaction Cell (CRC) Technology in Single-Particle ICP-mass Spectrometry (SP-ICP-MS)". *Analytica Chimica Acta* 1077 (2019), p. 95-106.
- [Bor+14a] O. BOROVINSKAYA, M. AGHAEI, L. FLAMIGNI, B. HATTENDORF, M. TANNER, A. BOGAERTS et D. GÜNTHER. "Diffusion- and Velocity-Driven Spatial Separation of Analytes from Single Droplets Entering an ICP off-Axis". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 29 (2) (2014), p. 262-271.
- [Bor+14b] O. BOROVINSKAYA, S. GSCHWIND, B. HATTENDORF, M. TANNER et D. GÜNTHER. "Simultaneous Mass Quantification of Nanoparticles of Different Composition in a Mixture by Microdroplet Generator-ICPTOFMS". *Analytical Chemistry* 86 (16) (2014), p. 8142-8148.
- [BR98] J.O.M. BOCKRIS et A.K.N. REDDY. *Volume 1 : Modern Electrochemistry : Ionics*. Springer, 1998.
- [Bre10] Adèle BRESSY. "Flux de micropolluants dans les eaux de ruissellement urbaines : effets de différents modes de gestion à l'amont". Thèse de Doctorat. Université Paris-Est, 2010.
- [BRR94] M.S. BELLO, R. REZZONICO et P.G. RIGHETTI. "Use of Taylor-Aris Dispersion for Measurement of a Solute Diffusion Coefficient in Thin Capillaries". *Science* 266 (5186) (1994), p. 773-776.
- [Bru07] H. BRUUS. *Theoretical Microfluidics*. Oxford University Press, 2007.
- [Bru93] M.L. BRUSSEAU. "The Influence of Solute Size, Pore Water Velocity, and Intraparticle Porosity on Solute Dispersion and Transport in Soil". *Water Resources Research* 29 (4) (1993), p. 1071-1080.
- [BS09] B. BERKOWITZ et H. SCHER. "Exploring the nature of non-Fickian transport in laboratory experiments". *Advances in Water Resources* 32 (5) (2009), p. 750-755.

- [BS21] J.M. BARAKAT et T.M. SQUIRES. "Capillary Force on an 'Inert' Colloid: A Physical Analogy to Dielectrophoresis". *Soft Matter* 17 (12) (2021), p. 3417-3442.
- [BSG99] B.S. BROYLES, R.A. SHALLIKER et G. GUIOCHON. "Visualization of sample introduction in liquid chromatography columns: the effect of the frit diameter". *Journal of Chromatography A* 855 (2) (1999), p. 367-382.
- [BZG18] G. BALESTRA, L. ZHU et F. GALLAIRE. "Viscous Taylor droplets in axisymmetric and planar tubes: from Bretherton's theory to empirical models". *Microfluidics and Nanofluidics* 22 (6) (2018).
- [Cal19] P. CALKA. "Some Classical Problems in Random Geometry". In : *Stochastic geometry*. T. 2237. Lecture Notes in Mathematics. Springer, 2019, p. 1-43.
- [Cal93] P.T. CALLAGHAN. *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*. Oxford University Press, 1993.
- [CH16] G.C.-Y. CHAN et G.M. HIEFTJE. "Local Cooling, Plasma Reheating and Thermal Pinching Induced by Single Aerosol Droplets Injected into an Inductively Coupled Plasma". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 121 (2016), p. 55-66.
- [Cha43] S. CHANDRASEKHAR. "Stochastic Problems in Physics and Astronomy". *Reviews of Modern Physics* 15 (1) (1943), p. 1-89.
- [Che+21] Y. CHEN, H. STEEB, H. ERFANI, N.K. KARADIMITRIOU, M.S. WALCZAK, M. RUF, D. LEE, S. AN, S. HASAN, T. CONNOLLEY, N.T. VO et V. NIASAR. "Nonuniqueness of hydrodynamic dispersion revealed using fast 4D synchrotron X-ray imaging". *Science Advances* 7 (52) (2021), eabj0960.
- [Che08] N.-S. CHENG. "Formula for the viscosity of a glycerol-water mixture". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 47 (9) (2008), p. 3285-3288.
- [CHF92] G.F. CZAPAR, R. HORTON et R.S. FAWCETT. "Herbicide and Tracer Movement in Soil Columns Containing an Artificial Macropore". *Journal of Environmental Quality* 21 (1) (1992), p. 110-115.
- [Cho97] B. CHOCAT. "Aménagement urbain et hydrologie". *La Houille Blanche* (7) (1997), p. 12-19.
- [CLL22] K.-H. CHUN, J.T.-S. LUM et K.S.-Y. LEUNG. "Dual-elemental analysis of single particles using quadrupole-based inductively coupled plasma-mass spectrometry". *Analytica Chimica Acta* 1192 (2022), p. 339389.
- [Cot+07] H. COTTET, M. MARTIN, A. PAPILLAUD, E. SOUAÏD, H. COLLET et A. COMMEYRAS. "Determination of dendrigraft poly-L-lysine diffusion coefficients by Taylor dispersion analysis". *Biomacromolecules* 8 (10) (2007), p. 3235-3243.
- [CS64] K.H. COATS et B.D. SMITH. "Dead-end pore volume and dispersion in porous media". *Society of Petroleum Engineers Journal* 4 (01) (1964), p. 73-84.
- [Dat13] Sujit Sankar DATTA. "Getting Out Of A Tight Spot: Physics Of Flow Through Porous Materials". Thèse de Doctorat. Harvard University, 2013.
- [Dau+21] T. DAUXOIS, T. PEACOCK, P. BAUER, C.P. CAULFIELD, C. CENEDESE, C. GORLÉ, G. HALLER, G.N. IVEY, P.F. LINDEN, E. MEIBURG, N. PINARDI, N.M. VRIEND et A.W. WOODS. "Confronting Grand Challenges in Environmental Fluid Mechanics". *Physical Review Fluids* 6 (2) (2021), p. 020501.

- [de +13] P. DE ANNA, T. LE BORGNE, M. DENTZ, A.M. TARTAKOVSKY, D. BOLSTER et P. DAVY. "Flow Intermittency, Dispersion, and Correlated Continuous Time Random Walks in Porous Media". *Physical Review Letters* 110 (18 2013), p. 184502.
- [Dea63] H.A. DEANS. "A mathematical model for dispersion in the direction of flow in porous media". *Society of Petroleum Engineers Journal* 3 (01) (1963), p. 49-52.
- [Del+17] O. DELESTRE, F. DARBOUX, F. JAMES, C. LUCAS, C. LAGUERRE et S. CORDIER. "FullSWOF : Full Shallow-Water equations for overland flow". *Journal of Open Source Software* 2 (20) (2017), p. 448.
- [Del07] J.M.P.Q. DELGADO. "Longitudinal and Transverse Dispersion in Porous Media". *Chemical Engineering Research and Design* 85 (9) (2007), p. 1245-1252.
- [Deu+04] M. DEURER, I. VOGELER, B.E. CLOTHIER et D.R. SCOTTER. "Magnetic resonance imaging of hydrodynamic dispersion in a saturated porous medium". *Transport in Porous Media* 54 (2) (2004), p. 145-166.
- [DF03] C. DEGUELDRE et P.-Y. FAVARGER. "Colloid analysis by single particle inductively coupled plasma-mass spectroscopy: A feasibility study". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 217 (2003), p. 137-142.
- [DIH18] M. DENTZ, M. ICARDI et J.J. HIDALGO. "Mechanisms of dispersion in a porous medium". *Journal of Fluid Mechanics* 841 (2018), p. 851-882.
- [Dom47] C. DOMB. "The problem of random intervals on a line". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 43 (3) (1947), p. 329-341.
- [Dom50] C. DOMB. "Some probability distributions connected with recording apparatus. II". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 46 (3) (1950), p. 429-435.
- [DRC03] L. DI PIETRO, S. RUY et Y. CAPOWIEZ. "Predicting preferential water flow in soils by traveling-dispersive waves". *Journal of Hydrology* 278 (1-4) (2003), p. 64-75.
- [dVG08] F. D'ORLYÉ, A. VARENNE et P. GAREIL. "Determination of nanoparticle diffusion coefficients by Taylor dispersion analysis using a capillary electrophoresis instrument". *Journal of Chromatography A* 1204 (2) (2008), p. 226-232.
- [DW14] K.W. DESMOND et E.R. WEEKS. "Influence of particle size distribution on random close packing of spheres". *Physical Review E* 90 (2) (2014), p. 022204.
- [Fan47] U. FANO. "Ionization Yield of Radiations. II. The Fluctuations of the Number of Ions". *Physical Review* 72 (1) (1947), p. 26-29.
- [Far+19a] A. FARDEL, P.-E. PEYNEAU, B. BÉCHET, A. LAKEL et F. RODRIGUEZ. "Analysis of swale factors implicated in pollutant removal efficiency using a swale database". *Environmental Science and Pollution Research* 26 (2) (2019), p. 1287-1302.

- [Far+19b] A. FARDEL, P.-E. PEYNEAU, B. BÉCHET, A. LAKEL et F. RODRIGUEZ. "Evaluation de la reproductibilité des réponses hydraulique et épuratoire de deux noues pilotes". *La Houille Blanche* (2) (2019), p. 27-34.
- [Far19] Alexandre FARDEL. "Fonctionnement hydraulique et propriétés épuratoires de techniques alternatives de gestion des eaux pluviales – cas des noues". Thèse de Doctorat. École centrale de Nantes, 2019.
- [FC71] J.J. FRIED et M.A. COMBARNOUS. "Dispersion in Porous Media". In : *Advances in Hydroscience*. Sous la dir. de V.T. CHOW. T. 7. Elsevier, 1971, p. 169-282.
- [FCB03] D. FISCHER, E.G. CHARLES et A.L. BAEHR. "Effects of stormwater infiltration on quality of groundwater beneath retention and detention basins". *Journal of Environmental Engineering* 129 (5) (2003), p. 464-471.
- [FCG94] T. FARKAS, J.Q. CHAMBERS et G. GUIOCHON. "Column efficiency and radial homogeneity in liquid chromatography". *Journal of Chromatography A* 679 (2) (1994), p. 231-245.
- [FG09] R.S. FARR et R.D. GROOT. "Close packing density of polydisperse hard spheres". *The Journal of Chemical Physics* 131 (24) (2009), p. 244104.
- [FHP86] U. FRISCH, B. HASSLACHER et Y. POMEAU. "Lattice-Gas Automata for the Navier-Stokes Equation". *Physical Review Letters* 56 (14) (1986), p. 1505-1508.
- [FLS11] R.P. FEYNMAN, R.B. LEIGHTON et M. SANDS. *The Feynman Lectures on Physics, Vol. II : The New Millennium Edition : Mainly Electromagnetism and Matter*. New York : Basic Books, 2011.
- [FSG97] T. FARKAS, M.J. SEPANIAC et G. GUIOCHON. "Radial distribution of the flow velocity, efficiency and concentration in a wide HPLC column". *AIChE Journal* 43 (8) (1997), p. 1964-1974.
- [Fuc+18] J. FUCHS, M. AGHAEI, T.D. SCHACHEL, M. SPERLING, A. BOGAERTS et U. KARST. "Impact of the Particle Diameter on Ion Cloud Formation from Gold Nanoparticles in ICPMS". *Analytical Chemistry* 90 (17) (2018), p. 10271-10278.
- [FYJ99] M. FLURY, M.V. YATES et W.A. JURY. "Numerical analysis of the effect of the lower boundary condition on solute transport in lysimeters". *Soil Science Society of America Journal* 63 (6) (1999), p. 1493-1499.
- [Gas+14] J. GASPERI et al. "Micropollutants in urban stormwater: occurrence, concentrations, and atmospheric contributions for a wide range of contaminants in three French catchments". *Environmental Science and Pollution Research* 21 (8) (2014), p. 5267-5281.
- [GB83] V.K. GUPTA et R.N BHATTACHARYA. "A new derivation of the Taylor-Aris theory of solute dispersion in a capillary". *Water Resources Research* 19 (4) (1983), p. 945-951.
- [GBP98] J.W. GRIFFIOEN, D.A. BARRY et J.-Y. PARLANGE. "Interpretation of two-region model parameters". *Water Resources Research* 34 (3) (1998), p. 373-384.

- [GBS88] C. GAUTHIER, J.-C. BORGOTTI et A. SAOUDI. "Sur les distributions de temps de séjour d'un fluide dans des empilements de billes de verre de deux tailles : importance de la mise en place". *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre* 306 (19) (1988), p. 1309-1312.
- [GCC99] M. GHODRATI, M. CHENDORAIN et Y.J. CHANG. "Characterization of Macropore Flow Mechanisms in Soil by Means of a Split Macropore Column". *Soil Science Society of America Journal* 63 (5) (1999), p. 1093-1101.
- [Ger+19] G. GERBER, M. BENSOUDA, D.A. WEITZ et P. COUSSOT. "Self-Limited Accumulation of Colloids in Porous Media". *Physical Review Letters* 123 (15) (2019), p. 158005.
- [Ger06] H.H. GERKE. "Preferential flow descriptions for structured soils". *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 169 (3) (2006), p. 382-400.
- [GG19] F. GRITTI et M. GILAR. "Impact of frit dispersion on gradient performance in high-throughput liquid chromatography". *Journal of Chromatography A* 1591 (2019), p. 110-119.
- [GHP12] E. GUYON, J.-P. HULIN et L. PETIT. *Hydrodynamique physique*. 3ème édition. CNRS/EDP Sciences, 2012.
- [Gid02] J.C. GIDDINGS. *Dynamics of chromatography : Principles and theory*. CRC Press, 2002.
- [Gis+90] G.A. GIST, A.H. THOMPSON, A.J. KATZ et R.L. HIGGINS. "Hydrodynamic dispersion and pore geometry in consolidated rock". *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics* 2 (9) (1990), p. 1533-1544.
- [Gre+97] A. GREINER, W. SCHREIBER, G. BRIX et W. KINZELBACH. "Magnetic resonance imaging of paramagnetic tracers in porous media : Quantification of flow and transport parameters". *Water Resources Research* 33 (6) (1997), p. 1461-1473.
- [Gui06] G. GUIOCHON. "The limits of the separation power of unidimensional column liquid chromatography". *Journal of Chromatography A* 1126 (1-2) (2006), p. 6-49.
- [Guo+19] X. GUO, S. ALAVI, E. DALIR, J. DAI et J. MOSTAGHIMI. "Time-resolved particle image velocimetry and 3D simulations of single particles in the new conical ICP torch". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 34 (3) (2019), p. 469-479.
- [GW76] M.T. van GENUCHTEN et P.J. WIERENGA. "Mass transfer studies in sorbing porous media I. Analytical solutions". *Soil Science Society of America Journal* 40 (4) (1976), p. 473-480.
- [GWB92] J.C. GIDDINGS, P.S. WILLIAMS et M.A. BENINCASA. "Rapid Break-through Measurement of Void Volume for Field-Flow Fractionation Channels". *Journal of Chromatography A* 627 (1) (1992), p. 23-35.
- [Ham53] J.M. HAMMERSLEY. "On counters with random dead time. I". *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 49 (4) (1953), p. 623-637.
- [HB94] Q. HU et M.L. BRUSSEAU. "The effect of solute size on diffusive-dispersive transport in porous media". *Journal of Hydrology* 158 (3-4) (1994), p. 305-317.

- [HB95] Q. HU et M.L. BRUSSEAU. "Effect of solute size on transport in structured porous media". *Water Resources Research* 31 (7) (1995), p. 1637-1646.
- [HKK18] G. HALLER, D. KARRASCH et F. KOGELBAUER. "Material Barriers to Diffusive and Stochastic Transport". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115 (37) (2018), p. 9074-9079.
- [HLB21] J. HEYMAN, D.R. LESTER et T. Le BORGNE. "Scalar Signatures of Chaotic Mixing in Porous Media". *Physical Review Letters* 126 (3) (2021).
- [Ho+13] K.-S. HO, K.-O. LUI, K.-H. LEE et W.-T. CHAN. "Considerations of Particle Vaporization and Analyte Diffusion in Single-Particle Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 89 (2013), p. 30-39.
- [Hoc+19] M.F. HOCELLA JR., D.W. MOGK, J. RANVILLE, I.C. ALLEN, G.W. LUTHER, L.C. MARR, B.P. McGRIL, M. MURAYAMA, N.P. QAFOKU, K.M. ROSSO, N. SAHAI, P.A. SCHROEDER, P. VIKESLAND, P. WESTERHOFF et Y. YANG. "Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system". *Science* 363 (6434) (2019), eaau8299.
- [Hoe+19] E.D. HOEGG, S. GODIN, J. SZPUNAR, R. LOBINSKI, D.W. KOPPENAL et R.K. MARCUS. "Coupling of an atmospheric pressure microplasma ionization source with an Orbitrap Fusion Lumos Tribrid 1M mass analyzer for ultra-high resolution isotopic analysis of uranium". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 34 (7) (2019), p. 1387-1395.
- [HP89] J.-P. HULIN et T.J. PLONA. "'Echo" Tracer Dispersion in Porous Media". *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics* 1 (8) (1989), p. 1341-1347.
- [HVP17] S. HABER-POHLMIEIER, J. VANDERBORGH et A. POHLMIEIER. "Quantitative mapping of solute accumulation in a soil-root system by magnetic resonance imaging". *Water Resources Research* 53 (8) (2017), p. 7469-7480.
- [IJM11] S.T. INGVERTSEN, M.B. JENSEN et J. MAGID. "A minimum data set of water quality parameters to assess and compare treatment efficiency of stormwater facilities". *Journal of Environmental Quality* 40 (5) (2011), p. 1488-1502.
- [JR72] R.V. JAMES et J. RUBIN. "Accounting for apparatus-induced dispersion in analyses of miscible displacement experiments". *Water Resources Research* 8 (3) (1972), p. 717-721.
- [KB85] D.L. KOCH et J.F. BRADY. "Dispersion in Fixed Beds". *Journal of Fluid Mechanics* 154 (1985), p. 399-427.
- [Kel+13] A.A. KELLER, S. McFERRAN, A. LAZAREVA et S. SUH. "Global life cycle releases of engineered nanomaterials". *Journal of Nanoparticle Research* 15 (6) (2013).
- [KFM86] H. KAWAGUCHI, N. FUKASAWA et A. MIZUIKE. "Investigation of airborne particles by inductively coupled plasma emission spectrometry calibrated with monodisperse aerosols". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 41 (12) (1986), p. 1277-1286.
- [Kin93] J.F.C. KINGMAN. *Poisson Processes*. 1st edition. Clarendon Press, 1993.
- [KK05] S. KIM et S.J. KARRILA. *Microhydrodynamics : Principles And Selected Applications*. Dover Publications, 2005.

- [KKŠ09] J.M. KÖHNE, S. KÖHNE et J. ŠIMNEK. "A review of model applications for structured soils: a) Water flow and tracer transport". *Journal of Contaminant Hydrology* 104 (1-4) (2009), p. 4-35.
- [KL14] J. KOESTEL et M. LARSBO. "Imaging and quantification of preferential solute transport in soil macropores". *Water Resources Research* 50 (5) (2014), p. 4357-4378.
- [Kle+15] A.M. KLEIN, L. MAZUTIS, I. AKARTUNA, N. TALLAPRAGADA, A. VERES, V. LI, L. PESHKIN, D.A. WEITZ et M.W. KIRSCHNER. "Droplet Barcoding for Single-Cell Transcriptomics Applied to Embryonic Stem Cells". *Cell* 161 (5) (2015), p. 1187-1201.
- [Kne+97] K. KNEIPP, Y. WANG, H. KNEIPP, L.T. PERELMAN, I. ITZKAN, R.R. DASARI et M.S. FELD. "Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS)". *Physical Review Letters* 78 (9) (1997), p. 1667-1670.
- [KST89] T. KORENAGA, F. SHEN et T. TAKAHASHI. "An Experimental Study of the Dispersion in Laminar Tube Flow". *AIChE Journal* 35 (8) (1989), p. 1395-1398.
- [Kub66] R. KUBO. "The fluctuation-dissipation theorem". *Reports on Progress in Physics* 29 (1) (1966), p. 255.
- [Kut+96] Y.E. KUTSOVSKY, L.E. SCRIVEN, H.T. DAVIS et B.E. HAMMER. "NMR imaging of velocity profiles and velocity distributions in bead packs". *Physics of Fluids* 8 (4) (1996), p. 863-871.
- [KV18] B. KASTLER et D. VETTER. *Comprendre l'IRM : manuel d'auto-apprentissage*. Elsevier Masson, 2018.
- [KZ78] A. KREFT et A. ZUBER. "On the Physical Meaning of the Dispersion Equation and Its Solutions for Different Initial and Boundary Conditions". *Chemical Engineering Science* 33 (11) (1978), p. 1471-1480.
- [Lab+13] F. LABORDA, J. JIMÉNEZ-LAMANA, E. BOLEA et J.R. CASTILLO. "Critical Considerations for the Determination of Nanoparticle Number Concentrations, Size and Number Size Distributions by Single Particle ICP-MS". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28 (8) (2013), p. 1220-1232.
- [Lam+09] E. LAMY, L. LASSABATÈRE, B. BÉCHET et H. ANDRIEU. "Modeling the Influence of an Artificial Macropore in Sandy Columns on Flow and Solute Transfer". *Journal of Hydrology* 376 (3) (2009), p. 392-402.
- [Lam08] Edvina LAMY. "Écoulement et transfert colloïdal dans des matrices hétérogènes et stratifiées : Application à des milieux poreux modèles". Thèse de Doctorat. École centrale de Nantes, 2008.
- [LDC08] T. LE BORGNE, M. DENTZ et J. CARRERA. "Lagrangian statistical model for transport in highly heterogeneous velocity fields". *Physical review letters* 101 (9) (2008), p. 090601.
- [Leb+96] L. LEBON, L. OGER, J. LEBLOND, J.-P. HULIN, N.S. MARTYS et L.M. SCHWARTZ. "Pulsed gradient NMR measurements and numerical simulation of flow velocity distribution in sphere packings". *Physics of Fluids* 8 (2) (1996), p. 293-301.

- [Leh+16] A.P. LEHOUX, S. RODTS, P. FAURE, E. MICHEL, D. COURTIER-MURIAS et P. COUSSOT. "Magnetic Resonance Imaging Measurements Evidence Weak Dispersion in Homogeneous Porous Media". *Physical Review E* 94 (5) (2016), p. 053107.
- [Lev98] O. LEVENSPIEL. *Chemical Reaction Engineering*. 3rd Edition. John Wiley & Sons, 1998.
- [LG97] Y. LI et M. GHODRATI. "Preferential Transport of Solute through Soil Columns Containing Constructed Macropores". *Soil Science Society of America Journal* 61 (5) (1997), p. 1308-1317.
- [LGC21] T.E. LOCKWOOD, R. GONZALEZ DE VEGA et D. CLASES. "An interactive Python-based data processing platform for single particle and single cell ICP-MS". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 36 (11) (2021), p. 2536-2544.
- [LHS97] F. LAFOLIE, C. HAYOT et D. SCHWEICH. "Experiments on Solute Transport in Aggregated Porous Media: Are Diffusions Within Aggregates and Hydrodynamic Dispersion Independent?" *Transport in Porous Media* 29 (3) (1997), p. 281-307.
- [Lin+11] H. LINDNER, A. MURTAZIN, S. GROH, K. NIEMAX et A. BOGAERTS. "Simulation and Experimental Studies on Plasma Temperature, Flow Velocity, and Injector Diameter Effects for an Inductively Coupled Plasma". *Analytical Chemistry* 83 (24) (2011), p. 9260-9266.
- [LL80] L.D. LANDAU et E.M. LIFSHITZ. *Statistical Physics*. 3ème édition. Butterworth-Heinemann Ltd, 1980.
- [LLH97] L. LEBON, J. LEBLOND et J.-P. HULIN. "Experimental measurement of dispersion processes at short times using a pulsed field gradient NMR technique". *Physics of Fluids* 9 (3) (1997), p. 481-490.
- [LW06] M. LE BARS et M.G. WORSTER. "Interfacial conditions between a pure fluid and a porous medium: implications for binary alloy solidification". *Journal of Fluid Mechanics* 550 (2006), p. 149-173.
- [Mag+93] P. MAGNICO, C. LEROY, J.-P. BOUCHAUD, C. GAUTHIER et J.-P. HULIN. "Tracer dispersion in porous media with a double porosity". *Physics of Fluids A: Fluid Dynamics* 5 (1) (1993), p. 46-57.
- [Mag90] Pierre MAGNICO. "Propriétés de transport des milieux à double porosité". Thèse de Doctorat. Université Paris 6, 1990.
- [Mar+13] P. MARMONIER, C. MAAZOUZI, A. FOULQUIER, S. NAVEL, C. FRANÇOIS, F. HERVANT, F. MERMILLOD-BLONDIN, A. VIENEY, S. BARRAUD, A. TOGOLA et C. PISCART. "The use of crustaceans as sentinel organisms to evaluate groundwater ecological quality". *Ecological Engineering* 57 (2013), p. 118-132.
- [Mas+19] J.R. MASONER, D.W. KOLPIN, I.M. COZZARELLI, L.B. BARBER, D.S. BURDEN, W.T. FOREMAN, K.J. FORSHAY, E.T. FURLONG, J.F. GROVES, M.L. HLADIK, M.E. HOPTON, J.B. JAESCHKE, S.H. KEEFFE, D.P. KRABbenhOFT, R. LOWRANCE, K.M. ROMANOK, D.L. RUS, W.R. SELBIG, B.H. WILLIAMS et P.M. BRADLEY. "Urban Stormwater: An Overlooked Pathway of Extensive Mixed Contaminants to Surface and Groundwaters in the United States". *Environmental Science & Technology* 53 (17) (2019), p. 10070-10081.

- [MGN10] A. MURTAZIN, S. GROH et K. NIEMAX. “Measurement of Element Mass Distributions in Particle Ensembles Applying ICP-OES”. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (9) (2010), p. 1395-1401.
- [MGN12] A. MURTAZIN, S. GROH et K. NIEMAX. “Investigation of Sample Introduction- and Plasma-Related Matrix Effects in Inductively Coupled Plasma Spectrometry Applying Single Analyte Droplet and Particle Injection”. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 67 (2012), p. 3-16.
- [MLT23] G. METCALFE, D. LESTER et M. TREFRY. “A Primer on the Dynamical Systems Approach to Transport in Porous Media”. *Transport in Porous Media* 146 (1-2) (2023), p. 55-84.
- [Mon+16] M.D. MONTAÑO, J.W. OLESIK, A.G. BARBER, K. CHALLIS et J.F. RANVILLE. “Single Particle ICP-MS: Advances toward routine analysis of nanomaterials”. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 408 (19) (2016), p. 5053-5074.
- [Mon+18] A.R. MONTORO BUSTOS, K.P. PURUSHOTHAM, A. POSSOLO, N. FARKAS, A.E. VLADÁR, K.E. MURPHY et M.R. WINCHESTER. “Validation of single particle ICP-MS for routine measurements of nanoparticle size and number size distribution”. *Analytical Chemistry* 90 (24) (2018), p. 14376-14386.
- [Mot+21] D. MOTTIN, F. RAZAN, F. KANOUI et M.-C. JULLIEN. “Influence of Lift Forces on Particle Capture on a Functionalized Surface”. *Microfluidics and Nanofluidics* 25 (11) (2021), p. 89.
- [MR90] G.N. MERCER et A.J. ROBERTS. “A centre manifold description of contaminant dispersion in channels with varying flow properties”. *SIAM Journal on Applied Mathematics* 50 (6) (1990), p. 1547-1565.
- [Mül+20] A. MÜLLER, H. ÖSTERLUND, J. MARSALEK et M. VIKLANDER. “The pollution conveyed by urban runoff: A review of sources”. *Science of the Total Environment* 709 (2020), p. 136125.
- [MW65] E.W. MONTROLL et G.H. WEISS. “Random walks on lattices. II”. *Journal of Mathematical Physics* 6 (2) (1965), p. 167-181.
- [Noe89] Benoît NOETINGER. “Sédimentation et transport de particules dans un fluide visqueux”. Thèse de Doctorat. Université Paris 6, 1989.
- [OG12] J.W. OLESIK et P.J. GRAY. “Considerations for Measurement of Individual Nanoparticles or Microparticles by ICP-MS: Determination of the Number of Particles and the Analyte Mass in Each Particle”. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27 (7) (2012), p. 1143-1155.
- [Ole97] J.W. OLESIK. “Investigating the Fate of Individual Sample Droplets in Inductively Coupled Plasmas”. *Applied Spectroscopy* 51 (5) (1997), 158A-175A.
- [OW95] J.A. OCHOA-TAPIA et S. WHITAKER. “Momentum transfer at the boundary between a porous medium and a homogeneous fluid—I. Theoretical development”. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 38 (14) (1995), p. 2635-2646.

- [Pac+11] H.E. PACE, N.J. ROGERS, C. JAROLIMEK, V.A. COLEMAN, C.P. HIGGINS et J.F. RANVILLE. "Determining Transport Efficiency for the Purpose of Counting and Sizing Nanoparticles via Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry". *Analytical Chemistry* 83 (24) (2011), p. 9361-9369.
- [Pet+15] R. PETERS, Z. HERRERA-RIVERA, A. UNDA, M. van der LEE, H. MARVIN, H. BOUWMEESTER et S. WEIGEL. "Single particle ICP-MS combined with a data evaluation tool as a routine technique for the analysis of nanoparticles in complex matrices". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (6) (2015), p. 1274-1285.
- [Pey21] P.-E. PEYNEAU. "Poisson process modelling of spike occurrence in single particle inductively coupled plasma mass spectrometry time scans for very dilute nanoparticle dispersions". *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 178 (2021), p. 106126.
- [Pfa63] H.O. PFANNKUCH. "Contribution à l'étude des déplacements de fluides miscibles dans un milieu poreux". *Revue de l'Institut français du pétrole* 18 (2) (1963), p. 215-270.
- [PG21] P.-E. PEYNEAU et M. GUILLON. "Number of spikes in single particle ICP-MS time scans: from the very dilute to the highly concentrated range". *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* (2021), p. 2460-2466.
- [Phi+89] R.E. PHILLIPS, J.M. ZELEZNIK, G.H. DUNN et V.L. QUISENBERRY. "Mechanism of Water Entry into Simulated Macropores". *Soil Science Society of America Journal* 53 (6) (1989), p. 1629-1635.
- [Pre+07] W.H. PRESS, S.A. TEUKOLSKY, W.T. VETTERLING et B.P. FLANNERY. *Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press, 2007.
- [Pyy15] P. PYYKKÖ. "Magically magnetic gadolinium". *Nature Chemistry* 7 (8) (2015), p. 680-680.
- [Rai+21] J. RAIMBAULT, P.-E. PEYNEAU, D. COURTIER-MURIAS, T. BIGOT, J. GIL ROCA, B. BÉCHET et L. LASSABATÈRE. "Investigating the impact of exit effects on solute transport in macroporous media". *Hydrology and Earth System Sciences* 25 (2021), pp. 671-683.
- [Rai21] Jérôme RAIMBAULT. "Polluants émergents et infiltration des eaux urbaines : processus de transfert de nanoparticules en milieu poreux hétérogène". Thèse de Doctorat. Université de Nantes, 2021.
- [Rod01] Stéphane RODTS. "Étude du passage micro-macro pour le transport par diffusion en milieu poreux. Application aux expériences de RMN-GCP". Thèse de Doctorat. École nationale des ponts et chaussées, 2001.
- [Rom12] Sophie ROMAN. "Écoulements de suspensions concentrées de globules rouges en micro-canaux : étude expérimentale". Thèse de Doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2012.
- [Rot12] K. ROTH. *Soil Physics*. Lecture Notes. 2012.
- [Sar+91] M. SARDIN, D. SCHWEICH, F.J. LEIJ et M.T. VAN GENUCHTEN. "Modeling the nonequilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: A review". *Water Resources Research* 27 (9) (1991), p. 2287-2307.

- [SBG00] R.A. SHALLIKER, B.S. BROYLES et G. GUIOCHON. "On-column visualization of sample migration in liquid chromatography". *Analytical Chemistry* 72 (2) (2000), p. 323-332.
- [Sch+99] R.C. SCHWARTZ, K.J. MCINNES, A.S.R. JUO, L.P. WILDING et D.L. REDDELL. "Boundary effects on solute transport in finite soil columns". *Water Resources Research* 35 (3) (1999), p. 671-681.
- [Sch59] A.E SCHEIDEGGER. "An evaluation of the accuracy of the diffusivity equation for describing miscible displacement in porous media". In : *Proc. Theory Fluid Flow Porous Media Conf., 2nd.* 1959, p. 101-116.
- [Sel+11] B. SELLE, B. MINASNY, M. BETHUNE, T. THAYALAKUMARAN et S. CHANDRA. "Applicability of Richards' equation models to predict deep percolation under surface irrigation". *Geoderma* 160 (3-4) (2011), p. 569-578.
- [SGF85] E.A. SUDICKY, R.W. GILLHAM et E.O. FRIND. "Experimental Investigation of Solute Transport in Stratified Porous Media: 1. The Nonreactive Case". *Water Resources Research* 21 (7) (1985), p. 1035-1041.
- [SH89] J.A. SCHONBERG et E.J. HINCH. "Inertial Migration of a Sphere in Poiseuille Flow". *Journal of Fluid Mechanics* 203 (1989), p. 517-524.
- [Smi57] W.L. SMITH. "On renewal theory, counter problems, and quasi-Poisson processes". In : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. T. 53. 1. Cambridge University Press. 1957, p. 175-193.
- [SMM08] T.M. SQUIRES, R.J. MESSINGER et S.R. MANALIS. "Making It Stick: Convection, Reaction and Diffusion in Surface-Based Biosensors". *Nature Biotechnology* 26 (4) (2008), p. 417-426.
- [SO99] I.I. STEWART et J.W. OLESIK. "Time-Resolved Measurements with Single Droplet Introduction to Investigate Space-Charge Effects in Plasma Mass Spectrometry". *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 10 (2) (1999), p. 159-174.
- [Sou+20] M. SOUZY, H. LHUISSIER, Y. MÉHEUST, T. LE BORGNE et B. METZGER. "Velocity Distributions, Dispersion and Stretching in Three-Dimensional Porous Media". *Journal of Fluid Mechanics* 891 (2020).
- [SP77] J.L. STARR et J.-Y. PARLANGE. "Plate-induced Tailing in Miscible Displacement Experiments". *Soil Science* 124 (1) (1977), p. 56-60.
- [Ste+17] R.D. STEWART, J.G. LEE, W.D. SHUSTER et R.A. DARNER. "Modelling hydrological response to a fully-monitored urban bioretention cell". *Hydrological Processes* 31 (26) (2017), p. 4626-4638.
- [Suc01] S. SUCCI. *The Lattice Boltzmann Equation: for Fluid Dynamics and Beyond*. Oxford University Press, 2001.
- [SW74] J. SKOPP et A.W. WARRICK. "A two-phase model for the miscible displacement of reactive solutes in soils". *Soil Science Society of America Journal* 38 (4) (1974), p. 545-550.
- [Syk+92] P.J. SYKES, S.H. NEOH, M.J. BRISCO, E. HUGHES, J. CONDON et A.A. MORLEY. "Quantitation of Targets for PCR by Use of Limiting Dilution". *BioTechniques* 13 (3) (1992), p. 444-449.

- [Tay53] G.I. TAYLOR. "Dispersion of Soluble Matter in Solvent Flowing Slowly through a Tube". *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* 219 (1137) (1953), p. 186-203.
- [TB16] S. TORKZABAN et S.A. BRADFORD. "Critical role of surface roughness on colloid retention and release in porous media". *Water Research* 88 (2016), p. 274-284.
- [TE04] N. TUFENKJI et M. ELIMELECH. "Deviation from the classical colloid filtration theory in the presence of repulsive DLVO interactions". *Langmuir* 20 (25) (2004), p. 10818-10828.
- [TE05] N. TUFENKJI et M. ELIMELECH. "Breakdown of colloid filtration theory: Role of the secondary energy minimum and surface charge heterogeneities". *Langmuir* 21 (3) (2005), p. 841-852.
- [TFS81] D.H. TANG, E.O. FRIND et E.A. SUDICKY. "Contaminant Transport in Fractured Porous Media: Analytical Solution for a Single Fracture". *Water Resources Research* 17 (3) (1981), p. 555-564.
- [Tha21] Mickaël THARAUD. "Vers une version 2.0 de la spICPMS pour mieux comprendre la biogéochimie des nanophases dans l'environnement." Thèse de Doctorat. Université de Paris, 2021.
- [Tho13] R. THOMAS. *Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners*. CRC Press, 2013.
- [TKS90] T. TAKAHASHI, T. KORENAGA et F. SHEN. "A numerical solution for the dispersion in laminar flow through a circular tube". *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 68 (2) (1990), p. 191-196.
- [Tur17] Régis TURUBAN. "Études numérique et expérimentales du mélange en milieux poreux 2D et 3D". Thèse de Doctorat. Université de Rennes 1, 2017.
- [Vaa00] A.W. van der VAART. *Asymptotic Statistics*. Cambridge University Press, 2000.
- [Van90] C. VAN DEN BROECK. "Taylor dispersion revisited". *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 168 (2) (1990), p. 677-696.
- [Ver05] H. VERECKEN. "Mobility and leaching of glyphosate: a review". *Pest Management Science* 61 (12) (2005), p. 1139-1151.
- [Vil19] E. VILLERMAUX. "Mixing Versus Stirring". *Annual Review of Fluid Mechanics* 51 (1) (2019), p. 245-273.
- [Vil93] J. VILLERMAUX. *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs, 2ème édition*. Tec & Doc Lavoisier, 1993.
- [vP84] M.T. VAN GENUCHTEN et J.C. PARKER. "Boundary Conditions for Displacement Experiments through Short Laboratory Soil Columns". *Soil Science Society of America Journal* 48 (4) (1984), p. 703-708.
- [vTG84] M.T. VAN GENUCHTEN, D.H. TANG et R. GUENNELON. "Some exact solutions for solute transport through soils containing large cylindrical macropores". *Water Resources Research* 20 (3) (1984), p. 335-346.
- [Wan+96] J. WAN, T.K. TOKUNAGA, C.-F. TSANG et G.S. BODVARSSON. "Improved Glass Micromodel Methods for Studies of Flow and Transport in Fractured Porous Media". *Water Resources Research* 32 (7) (1996), p. 1955-1964.

- [ZH97] Q. ZOU et X. HE. “On pressure and velocity boundary conditions for the lattice Boltzmann BGK model”. *Physics of Fluids* 9 (6) (1997), p. 1591-1598.
- [Zho+19] M. ZHOU, S. CARÉ, A. KING, D. COURTIER-MURIAS, S. RODTS, G. GERBER, P. AIMEDIEU, M. BONNET, M. BORNERT et P. COUSSOT. “Wetting enhanced by water adsorption in hygroscopic plantlike materials”. *Physical Review Research* 1 (3) (2019), p. 033190.
- [Zin+04] B. ZINN, L.C. MEIGS, C.F. HARVEY, R. HAGGERTY, W.J. PEPLINSKI et C.F. von SCHWERIN. “Experimental visualization of solute transport and mass transfer processes in two-dimensional conductivity fields with connected regions of high conductivity”. *Environmental Science & Technology* 38 (14) (2004), p. 3916-3926.