

Mesures de teneurs en gaz carbonique de petits échantillons d'atmosphère du sol

PH. HIOLLE*, J.-L. DUMONT*, A. ZVENIGOROSKY**

SOMMAIRE

Une sonde de pénétration permettant de mesurer les teneurs en gaz carbonique dans des sols, sur une profondeur d'environ un mètre, est testée en laboratoire. Les différents contrôles auxquels elle a été soumise ont révélé les qualités suivantes :

- le volume total du gaz consommé à chaque mesure est faible (1 ml) ;
- le temps de réponse est court (de l'ordre de 5 mn) ;
- l'atmosphère du milieu considéré est peu perturbé par la mise en place de la sonde ;
- la précision de la mesure est de l'ordre de 5 %.

I. INTRODUCTION

Les techniques de mesures des teneurs en gaz carbonique dans les sols ont déjà fait l'objet de nombreux travaux de recherche depuis le début des siècles . MIOTKE (1974), dans son ouvrage, en donne une excellente rétrospective.

Les méthodes décrites, utilisant de trop grands volumes de gaz, sont en général destructives et ne permettent pas de répéter les mesures en un même point ni en des points voisins.

Pour pallier cet inconvénient, l'appareil proposé utilise le principe de l'électrode P_{CO_2} .

Pour rendre possible son introduction dans le sol, cette électrode a été placée dans une sonde permettant sa pénétration dans les milieux à mesurer.

Les conditions d'emploi du dispositif de mesure sont précisées en contrôlant successivement, 1°, la réponse de l'électrode seule avec des gaz et des solutions aqueuses de CO_2 , 2°, le pouvoir de résolution de l'électrode seule placée dans un milieu poreux, 3°, la réponse de la sonde complète dans un milieu poreux où la pression partielle de CO_2 est connue théoriquement à chaque instant et en chaque point.

II. MÉTHODES

1. BREF RAPPEL DU PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE L'ÉLECTRODE P_{CO_2} (fig. 1).

Le principe de mesure de la pression partielle de CO_2 (notée P_{CO_2}) repose sur la mesure de pH d'une solution de bicarbonate (3) qui est en équilibre chimique avec l'échantillon de solution ou de gaz à mesurer (4), par l'intermédiaire d'une membrane semi-perméable (5) (SCHOLANDER P.F. et EVANS H.J., 1947).

* Centre de Géomorphologie du C.N.R.S., Caen

** Groupe d'Etudes et de Recherches en Sciences de l'Ingénieur, Université, Caen.

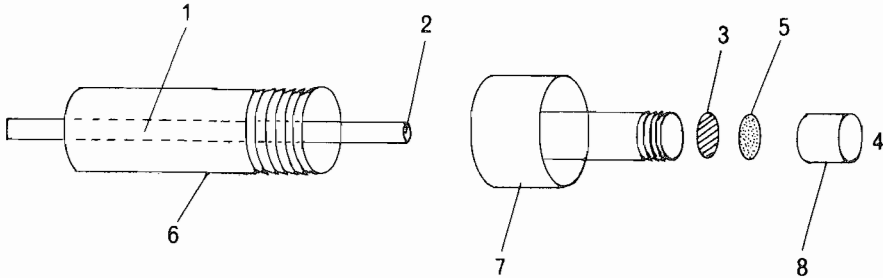


FIGURE 1. *Vue éclatée de l'électrode Pco₂ : 1. ensemble compact combinant l'électrode de verre et l'électrode de référence. 2. paroi de verre de l'électrode de pH. 3. disque de nylon baigné de solution de bicarbonate de Sodium. 4. gaz ou liquide à mesurer. 5. disque poreux en silicone ne laissant diffuser vers 3 que le gaz contenu dans le milieu 4. 6,7,8. manchons filetés maintenant le contact de 2, 3 et 5.*

FIGURE 1 : Pco₂ electrode displaying its different parts : 1. Combined glass and reference pH electrode. 2. Sensitive part of the pH electrode. 3. Nylon disk impregnated with sodium bicarbonate solution. 4. Gas or liquid to be measured. 5. Porous silicon disk letting only the gas in 4 to diffuse to 3. 6,7,8. Screw couplings maintaining tight contact between 2, 3 and 5.

Pour une solution de bicarbonate définie par son activité, à la température T, le logarithme de Pco₂ doit varier linéairement avec le pH, avec une pente de 1.

La société RADIOMETER commercialise l'électrode décrite par NICHOLS et GARLAND (1972) sous l'appellation « E5036 Pco₂ Electrode ». Les avantages retenus pour cette dernière sont les suivants : 1°, très faible volume d'échantillon (0,07 ml), 2°, large gamme de mesure (310⁻⁴atm < Pco₂ < 1atm), 3°, temps de réponse faible (1 à 2 mn).

Nous avons utilisé cette électrode et avons constaté expérimentalement que la linéarité entre pH et Pco₂ était bien vérifiée entre 3,2 10⁻³ et 1atm.

2. DÉTERMINATION DES CARACTÉRISTIQUES DE L'ÉLECTRODE PROPREMENT DITE.

Dans sa version commercialisée, la partie sensible de l'électrode est placée, de manière étanche, dans une chambre thermostatée destinée à recevoir les liquides ou gaz à mesurer injectés en général par une seringue. Les tests suivants avec des gaz et des solutions aqueuses ont été réalisés dans les conditions prévues par le constructeur :

— 1° Contrôle avec des gaz étalons : Evaluation des temps et volume minima de réponse pour avoir une indication constante du pH mètre selon le mode d'introduction des gaz.

— 2° Contrôle avec des solutions : Influence de la concentration saline sur la réponse de l'électrode Pco₂.

3. RÉPONSE DE L'ÉLECTRODE SEULE PLACÉE EN ATMOSPHÈRE CONTRÔLÉE DANS UN MILIEU POREUX.

Avant d'étudier l'ensemble sonde-électrode, il a paru nécessaire d'examiner d'abord la réponse de l'électrode seule placée dans les conditions d'utilisation, c'est-à-dire dans un milieu poreux. Dans cette intention, l'électrode seule a été placée dans une colonne garnie de sable de Fontainebleau sec où Pco₂ est prévu à chaque instant et en chaque point par les lois de diffusion gazeuse en supposant, a, que la loi de FICK (1855) peut s'appliquer, b, que le phénomène est unidimensionnel et c, que le coefficient de diffusion apparent est constant.

Dans ces conditions, en régime transitoire, la loi de diffusion dans un milieu de longueur finie, 1, est décrite par l'équation de propagation suivante :

$$(1) \frac{\partial c}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Dans laquelle $C = C(x,t)$, concentration de CO₂ dans la phase gazeuse, est fonction de l'abscisse x et du temps t . Si on assimile CO₂ à un gaz parfait, C est proportionnel à P_{CO₂} quand la pression totale, P et la température T sont constants. P_{CO₂} peut, dans ce cas, être remplacé par C .

D_a peu être obtenu par la relation (2) de MAXWELL (citée par LEFUR 1973) par la connaissance de D , coefficient de diffusion de CO₂ dans l'air à 20° C, $D = 0,159 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (KREITH 1967), ainsi que par la connaissance de la porosité volumique, ϵ , obtenue expérimentalement.

$$(2) D_a = \frac{2\epsilon}{3 - \epsilon} D$$

Des essais de mesure directe de D_a en fonction de ϵ , sur le même sable sec selon la méthode décrite par SHEARER et al. (1966), ont montré que (2) était utilisable (HIOLLE 1981).

La solution de l'équation (1), compte tenu des conditions aux limites suivantes,

$$\begin{array}{lll} C = C_0 & x = 0 & t \geq 0 \\ C = C_t & x = l & t > 0 \\ C = C_0 & x \geq 0 & t = 0 \end{array}$$

fournit (3) qui est tirée de l'ouvrage de CRANK (1967) :

$$(3) \frac{C - C_t}{C_0 - C_t} = 1 - \frac{x}{l} + 2 \sum_{p=1}^{\infty} \frac{e^{-\frac{p^2 \pi^2 D_a}{l^2} t}}{p\pi} \sin p\pi \left(1 - \frac{x}{l}\right)$$

La comparaison des valeurs théoriques ainsi obtenues avec celles mesurées, au même instant et à la même abscisse, permettra d'apprécier entre autres qualités, le pouvoir de résolution de l'électrode.

4. CONTRÔLE DU SYSTÈME COMPLET : ELECTRODE ENGAGÉE DANS LA SONDE.

a) Diamètre utile de la sonde.

Compte tenu du volume gazeux consommé par une mesure (de l'ordre de 1 ml), de la porosité du milieu poreux utilisé, supposé sec, il est possible de connaître facilement le rayon R de la sphère de sol centrée sur l'extrémité de la sonde en supposant que cette zone soit seule perturbée. En conséquence, les dimensions transversales de la sonde n'ont pas besoin d'être inférieures à $2R$.

Pour des porosités de 0,2 à 0,4 la valeur de $2R$ reste inférieure à 1 cm. C'est cette dernière valeur qui a été retenue pour le diamètre transversal de la sonde.

b) Description de la sonde (figure 2)*.

La sonde contenant l'électrode (a) a la forme d'un pieu cylindroconique (b). A sa base, deux orifices (d) communiquent avec une chambre (c) de volume intérieur 0,5 ml dans laquelle s'établira l'équilibre entre l'électrolyte et le fluide à mesurer.

c) Contrôle de la sonde.

La sonde entièrement équipée a été testée dans des milieux poreux définis et connus, voisins de ceux que l'on rencontrera dans la pratique.

Du sable de Fontainebleau sec ou imbibé d'eau sera utilisé pour ces contrôles. On sait que ce sable est approximativement homométrique et qu'il est possible de le compacter de manière

* Brevet C.N.R.S.

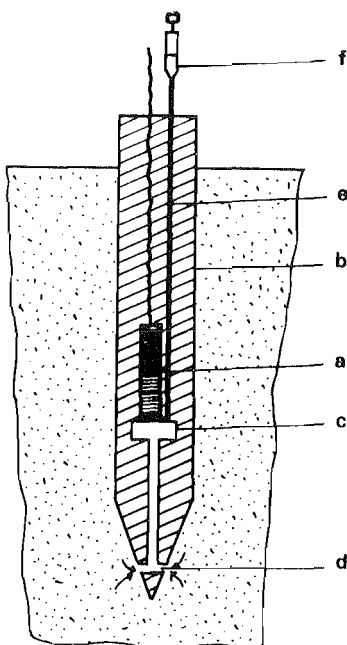


FIGURE 2

Les prélèvements sont effectués en adaptant une seringue (f) sur le tuyau en plastique (e) relié à la chambre de prélèvement.

Pour éviter l'entrée de matière dans les arrivées de gaz, un dispositif amovible obture ces orifices pendant l'enfoncement de la sonde dans le sol.

homogène dans une colonne. Par la suite, cela permet d'appliquer directement les lois de diffusion à ces milieux simples, pour vérifier par le calcul les résultats expérimentaux.

III. RÉSULTATS

Les résultats obtenus au cours des différents contrôles effectués avec l'électrode seule puis avec la sonde, selon les méthodes décrites plus haut, sont maintenant présentés en détail.

1. CARACTÉRISTIQUES DE L'ÉLECTRODE SELON LE MODE DE PRÉLÈVEMENT CHOISI.

a) Volume minimum de fluide consommé par la mesure et temps de réponse.

Pour déterminer ces deux caractéristiques, on introduit 0,2 ml d'une fluide (gaz ou solution) directement au contact du disque poreux (5) de la figure 1 (durée de l'introduction voisine de 1 seconde) en utilisant la cellule thermostatée (§ II 2). Après quelques secondes, l'indication du pH mètre se stabilise puis dérive tant que l'on n'introduit plus de nouvelle quantité de fluide. Ce renouvellement (0,1 ml) conduit à une stabilisation du pH suivie d'une nouvelle dérive et ainsi de suite. L'opération est poursuivie jusqu'à ce que deux injections consécutives conduisent à des valeurs stabilisées pratiquement identiques (tendance asymptotique vers l'équilibre).

Le temps de réponse correspond à la durée totale de cette opération. **Le volume minimum** de fluide consommé est celui introduit au total pendant cette durée.

Dans le tableau I, sont présentés les résultats obtenus en introduisant chaque fois 0,1 ml, soit de gaz étalon à la pression atmosphérique, soit d'eau saturée de ce même gaz toujours à la pression atmosphérique. Entre deux mesures consécutives sur deux fluides de concentrations différentes, on purge le milieu avec de l'air.

Le tableau I montre : a) que le volume du prélèvement doit être d'autant plus élevé que la teneur en CO₂ du gaz est plus faible, b) que le temps de réponse est d'autant plus fort que la teneur en CO₂ du gaz est plus faible.

Ce tableau sera donc utile lors de prélèvements afin d'avoir une idée sur le volume à prélever et le temps de réalisation d'une mesure.

b) Réponse de l'électrode avec des solutions.

Après étalonnage habituel de l'électrode avec deux gaz étalon, des mesures de P_{CO2} ont été effectuées successivement sur de l'eau bipermutée, trois solutions d'un sel à réaction neutre (NaCl) de concentration variable, une solution à réaction acido-basique (mélange tampon de solution molaire d'acétate d'ammonium).

Ces liquides ont été ensuite saturés de CO₂, en les soumettant successivement à un barbotage de quatre mélanges gazeux étalon.

Les résultats consignés au tableau II montrent que la réponse avec des solutions est indépendante de la nature et de la concentration des sels. Toutefois la réponse avec des solutions est toujours plus élevée que celle obtenue avec le mélange gazeux correspondant. Cet écart devient pratiquement négligeable pour P_{CO2} supérieur à 10⁻²atm. Cette erreur systématique est donc due uniquement à la nature des phases présentes (gaz ou liquide), et non des solutés. Une étude complémentaire s'impose pour établir, le cas échéant, une table de correction lorsqu'on sera amené à utiliser la sonde en terrain humide.

TABLEAU I : Temps de réponse et volume de fluide consommé.

V = volume total, en ml, de fluide injecté.

P_{CO2} = pression partielle de CO₂, en milliatmosphère, du mélange étalon.

t = temps au bout duquel la réponse est constante. G, fluide gazeux. L, fluide liquide.

(TABLE I) : Response time and volume of fluid used.

V = total volume of injected fluid.

P_{CO2} = partial pressure of CO₂ of the standard gas mixture in milliatmosphere.

t = response time.

G, gaseous fluid.

L, liquid fluid.

pCO ₂ imposée (atm) X 10 ⁻³		t (mn)	v (ml)
3.2	G	8	1.2
	L	4	0.4
9.2	G	6	0.6
	L	3	0.3
100	G	4	0.4
	L	3	0.3
1000	G	2	0.2

2. TESTS DE L'ÉLECTRODE SEULE EN MILIEU POREUX SEC.

a) Principe et mode opératoire (figure 3)

L'électrode (C') étant fixée de manière étanche dans la colonne (D) à l'abscisse choisie x, (D) est garnie de sable jusqu'à l'abscisse ℓ. Elle est ensuite purgée de l'air par le mélange CO₂ - Azote dans A, de concentration C₀, jusqu'à ce que P_{CO2}, indiqués par C' et une autre électrode F, à la sortie de la colonne, soient identiques. Les robinets R₁, R₂, R'₁, R'₂ sont alors ouverts. Après l'ouverture de R₂, le deuxième gaz étalon de A', fixant C₀ balaie l'extrémité de la colonne. R₃ est alors fermé. Ainsi pendant toute l'opération, deux concentrations sont fixées à chaque extrémité de la colonne selon les conditions aux limites prévues (§ II 3). On peut estimer que la présence des deux grilles placées en x = 0 et x = ℓ, destinées à maintenir le sable dans la colonne, a une incidence négligeable sur C mesuré,

TABLEAU II : Contrôle de l'électrode pCO_2 avec des solutions

TABLE II : Testing Pco_2 electrode with solutions.

Pco_2 imposée par le gaz étalon ($\times 10^{-3}$ atm)	pCO_2 (atm.) mesurée dans les solutions de NaCl (mol. $\times l^{-1}$)				acétate d'ammonium molaire	Ecart relatif maximum pCO_2 mesurée - pCO_2 imposée en %
	0	0.02	0.2	2		
	0.56		0.65			
3.225	3.5	3.5	3.5	3.8	3.6	20
9.2		9.2		9.5		3
100	98	100	100	100	101	0

TABLEAU III : Concentrations théoriques C_{th} à divers instants de l'expérience. Longueur de la colonne = 40 cm. $C_1 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ atm.

TABLE III : Theoretical concentrations (C_{th}) computed at various moments of the experience. Length of the column = 40 cm. $C_1 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ atm.

x cm	$C_0 = 100 \cdot 10^{-3}$ atm.					$C_0 = 9,20 \cdot 10^{-3}$ atm.				
	0	5	20	35	40	0	5	20	35	40
0	100	100	100	100	100	9,20	9,20	9,20	9,20	9,20
10	100	99,99	99,00	51,00	3,2	9,20	9,17	9,11	6,15	3,2
20	100	99,90	94,00	38,00	3,2	9,20	9,17	8,80	5,35	3,2
40	100	98,30	82,00	28,00	3,2	9,20	9,07	8,06	4,73	3,2
80	100	94,09	67,00	20,98	3,2	9,20	8,81	7,14	4,30	3,2
160	100	89,29	55,00	16,98	3,2	9,20	8,51	6,40	4,05	3,2
360	100	87,94	51,71	15,34	3,2	9,20	8,43	6,19	3,95	3,2
∞	100	87,90	51,60	15,3	3,2	9,20	8,43	6,19	3,95	3,2

comme l'ont montré les mesures expérimentales de D_a effectuées pour plusieurs épaisseurs de sable, en présence de la même grille (HIOLLE 1981) selon la méthode décrite par SHEARER et al. (1966). Toutes les dix minutes, Pco_2 est mesurée par (C'). Les résultats expérimentaux sont comparés aux valeurs théoriques de la loi de diffusion donnée par la relation (3).

b) Données de l'expérience, résultats obtenus.

Six séries de mesures sont effectuées en combinant deux mélanges gazeux à $x = 0$ ($C_0 = 100 \cdot 10^{-3}$ atm et $9,2 \cdot 10^{-3}$ atm) avec trois positions de l'électrode (C') ($x = 5, 20, 35$ cm), le mélange à $x = l = 40$ cm restant inchangé.

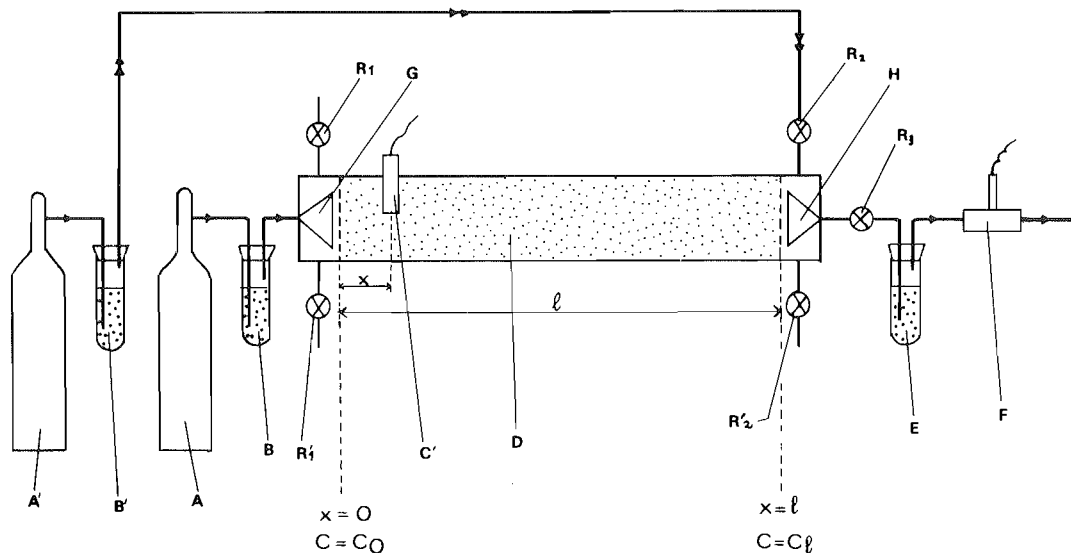


FIGURE 3. Test de l'électrode seule implantée dans un milieu poreux sec
 A. bouteille de mélange gazeux étalon fixant C_0 - A'.
 bouteille de mélange gazeux étalon fixant C_1 - B, B' et E. compte-bulles - C'.
 électrode pCO_2 implantée in situ - D. milieu poreux - F.
 électrode pCO_2 de contrôle - G et H. chicanes.

FIGURE 3 : Testing the electrode proper fixed into a dry porous medium :

- A. gaseous mixture for the C_0 concentration.
- A'. gaseous mixture for the C_1 concentration.
- B, B', E. bubbling flasks.
- C' pCO_2 electrode fixed into the sand.
- D. Porous medium.
- F. outled pCO_2 electrode.
- G, H. staggered deflectors.

TABLEAU IV : Essai de diffusion de CO_2 dans le sable sec.
 Comparaison entre concentrations calculées et mesurées

* espacées toutes les 10 minutes.

** moyenne arithmétique sur l'ensemble des écarts relatifs de chaque série.

TABLE IV: Diffusion of CO_2 through dry sand.

Comparisons between computed and measured concentrations.

* Frequency of measurements : 10 mn.

**Arithmetic mean on all relative deviation in each set.

N° série	Nombre de mesures successives *	C_0 x 10^{-3} atm.	C_1 x 10^{-3} atm.	x cm	$\frac{C_{th} - C_{exp.}}{C_{th}}$ ** %	Ecart relatif maximum	Durée de l'expérience (mn)
1	24	100	3.2	5	1.9	4.5	240
2	21	100	3.2	20	1.9	3.2	210
3	18	100	3.2	35	5.6	10.5	180
4	18	9.20	3.2	5	0.7	2.2	180
5	21	9.20	3.2	20	1.6	4.7	210
6	18	9.20	3.2	35	2.8	6.6	180

Lors de chaque remplissage de la colonne par le sable la porosité mesurée sur l'ensemble de la colonne a été de 0,39; en conséquence, D_a donnée par la relation (2) est de $4,72 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

A titre indicatif quelques valeurs théoriques de C, (C_{Th}) calculées d'après la relation (3) sont consignées au tableau III. On y voit que le régime permanent est pratiquement atteint pour $t > 6 \text{ h}$.

Le tableau IV résume six séries de mesures effectuées en régime transitoire, de dix minutes en dix minutes, en indiquant seulement les écarts relatifs entre les valeurs théoriques et expérimentales, C_{Th} et C_{exp} .

Les différentes séries de mesure ont montré que les écarts entre valeurs mesurées et calculées sont d'abord plus importants que le gradient de P_{CO_2} , d'une part, et que la variation de P_{CO_2} avec le temps, d'autre part, sont plus élevés. Cela se produit le plus fréquemment lorsque l'électrode est implantée à $x > 20 \text{ cm}$ ainsi que dans les premiers instants de la mesure. L'écart relatif observé peut atteindre 10 % (tableau IV). Le temps de réponse de l'électrode ainsi que son pouvoir de résolution lié à son diamètre peuvent être mis en cause.

Autrement dit, pour que les mesures, dans la colonne aient une signification, il faut que les variations de C avec x et t restent inférieures à un seuil de valeur fixé par l'incertitude de mesure de l'électrode, soit 5 %. Compte tenu des caractéristiques de celle-ci, un temps moyen de réponse de 5 mn et un diamètre utile d'environ un centimètre, on peut déduire que C ne doit pas varier de plus de 5 % en 5 mn et le gradient de C rester inférieur à $5 \cdot 10^{-2} \times C$ (en atm cm^{-1}), C étant la valeur de P_{CO_2} au point de mesure.

Au tableau IV, on vérifie que l'écart relatif, entre valeur théorique et mesurée, ne dépasse pas 5 % pour $x < 30 \text{ cm}$ où les gradients de C restent inférieurs à $5 \cdot 10^{-3} \text{ atm cm}^{-1}$, variations assez improbables dans les sols naturels.

Remarque : Si en plus du flux de diffusion se superpose un flux de convection dû à une différence de pression entre les deux extrémités du tube, non parfaitement symétrique, ce flux doit s'inverser (en gardant même valeur absolue) après échange des gaz d'entrée et de sortie, C adoptant une trop forte valeur dans un cas et trop faible dans l'autre. Cette situation, réalisée quand (C') est implanté successivement à 5 puis 35 cm, montre que cette convection, si elle existe, ne peut faire varier C que de 10 % au plus.

En conclusion, on peut affirmer que l'électrode permet d'enregistrer des variations de P_{CO_2} , dans des limites raisonnables, avec une imprécision inférieure à 5 %, pendant une durée supérieure à 5 h.

Il faut souligner, en outre, que cette méthode de mesure peut être avantageusement utilisée au laboratoire, pour déterminer les coefficients de diffusion apparents de CO_2 dans divers échantillons.

3. TESTS DE LA SONDE

Ces tests ont pour but de connaître la validité de la réponse de l'ensemble sonde-électrode, en enfonçant celle-ci dans du sable, à une certaine profondeur en un point où la pression partielle de gaz carbonique est connue d'avance.

a) Principe des Tests fig. 4 et 5

1° Une colonne en PVC (D) est garnie du sable de Fontainebleau, décrit plus haut, (F), sur une hauteur de 43 cm, son diamètre intérieur étant de 25 cm. Latéralement ont été prévus sept orifices espacés entre eux de 5 cm le long de la génératrice du cylindre pour placer, au niveau prévu, une électrode P_{CO_2} , (E), mise en place avant remplissage du sable, les autres orifices latéraux étant bouchés hermétiquement.

2° Les concentrations en CO_2 sont fixées à chaque extrémité de la colonne en y faisant circuler de l'azote pur au sommet ($P_{CO_2} = 0$) et CO_2 pur à la base ($P_{CO_2} = 1$), la pression totale de chaque gaz étant toujours celle de l'atmosphère ambiante.

3° La sonde (A) est alors introduite dans le milieu et des mesures sont effectuées à différentes profondeurs.

4° Pour vérifier que l'action d'enfoncer la sonde ne modifie pas la répartition du gaz carbonique dans la colonne, les réponses de la sonde (A) et de l'électrode en place (E) sont comparées.

Deux types d'essais sont réalisés :

— dans le sable sec : on effectue alors une vérification supplémentaire en comparant les résultats donnés par la sonde avec ceux que l'on déduit des lois de la diffusion en régime permanent ;

— dans le sable humide : le sol étant toujours plus ou moins humide, il est intéressant d'effectuer ce type de test.

b) Résultat en milieu poreux sec

Après avoir introduit les gaz prévus au sommet et à la base de la colonne, on attend 5 h environ afin que le régime permanent s'établisse dans la colonne (cf. tableau III).

Le tableau V présente les résultats obtenus. Dans la deuxième colonne sont portées les abscisses x des orifices où on implante successivement l'électrode témoin (E). Les résultats obtenus avec cette électrode au cours des sept essais indépendants qui ont été réalisés, sont portés dans la 4^e colonne. Les autres colonnes donnent les valeurs de PCO_2 obtenues avec la sonde enfoncée à différentes profondeurs. Ainsi, dans l'essai n° 3, l'électrode témoin E est placée à $x=15$ cm et l'on effectue sept déterminations de PCO_2 avec la sonde à des profondeurs différentes : 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35 cm.

L'ensemble des résultats suivants prouve que l'introduction de la sonde dans le milieu ne modifie pas celui-ci de manière sensible :

1° En comparant les colonnes 3 et 4, on vérifie que les mesures ont bien été effectuées en régime permanent.

2° Les résultats donnés par l'électrode (E) à une profondeur donnée sont très voisins de ceux de la sonde enfoncée à la même profondeur (valeurs soulignées).

3° Enfin pour un essai donné, les mesures successives effectuées avec la sonde à différentes profondeurs sont très voisines de l'ensemble de celles obtenues au cours des sept essais avec l'électrode témoin.

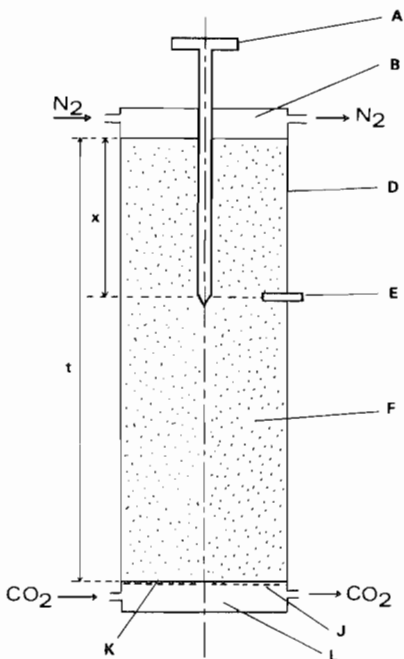


FIGURE 4. Essai en milieu poreux sec.

FIGURE 4 : Test in dry porous medium.

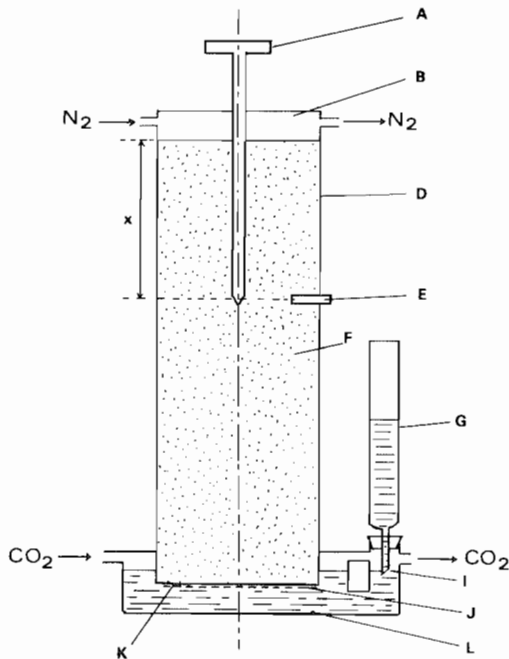


FIGURE 5. Essai en milieu poreux humide

FIGURE 5 : Test in wet porous medium.

General legend: A. Measuring probe - B. Chamber with pure nitrogen - D. PVC column - E. Check P_{CO_2} electrode - F. Fontainebleau sand - G. Mariotte flask - I. Water saturated with carbon dioxide - J. Holes at the bottom of the column - K. Nylon tissue - L. Chamber with carbon dioxide.

Légende commune aux deux figures : A. Sonde de mesure - B. Réservoir avec atmosphère d'azote pur - D. Colonne en PVC - E. Électrode P_{CO_2} de contrôle - F. Sable de Fontainebleau - G. Flacon de Mariotte - I. Nappe : eau saturée de gaz carbonique - J. Orifices à la base de la colonne - K. Tissu de nylon à la base de la colonne - L. Réservoir avec atmosphère de gaz carbonique.

TABLEAU V : Essai en milieu poreux sec

Les chiffres sont soulignés lorsque la sonde est enfoncée à la même profondeur que l'électrode témoin (E)

TABLE V : Experiment with dry porous medium.

Values are underlined when the probe (A) was at the same depth as the check electrode (E).

N° de l'essai	ELECTRODE TEMOIN (E)			SONDE (A)						
	Localisation (cm)	pCO ₂ théorique (atm.)	pCO ₂ mesurée (atm.)	pCO ₂ (atm.) mesurée aux profondeurs						
				5 cm	10 cm	15 cm	20 cm	25 cm	30 cm	35 cm
1	5	0.116	0.10	<u>0.11</u>	0.23	0.33	0.45	0.59	0.73	0.83
2	10	0.233	0.25	0.12	<u>0.22</u>	0.35	0.46	0.60	0.73	0.84
3	15	0.349	0.34	0.10	0.24	<u>0.33</u>	0.46	0.61	0.74	0.84
4	20	0.465	0.45	0.11	0.23	0.34	<u>0.48</u>	0.61	0.72	0.85
5	25	0.581	0.56	0.10	0.22	0.35	0.47	<u>0.60</u>	0.71	0.81
6	30	0.698	0.73	0.11	0.24	0.34	0.47	0.60	<u>0.72</u>	0.80
7	35	0.814	0.85	0.12	0.25	0.35	0.46	0.59	0.71	<u>0.81</u>

c) En milieu poreux humide

Il existe maintenant un gradient d'humidité dans le milieu poreux. La valeur théorique des Pco₂ à chaque niveau n'a pas été calculée car le phénomène de diffusion est beaucoup plus complexe, la concentration ne variant plus linéairement dans le milieu (DUMONT, 1983).

Le contrôle de Pco₂ est simplement effectué au moyen de l'électrode Pco₂ (E) comme dans le cas précédent.

La même colonne en PVC, toujours garnie du même sable de Fontainebleau est utilisée (figure 5). Le protocole est identique excepté la mise en eau préalable de la colonne.

— De l'eau est d'abord chargée de gaz carbonique pur à la pression atmosphérique ambiante et à la température de la pièce : 20 ± 1° C.

— La colonne est ensuite baignée dans la nappe (I) placée dans un récipient étanche et maintenue à saturation par un balayage de gaz carbonique. La solution pénètre dans la colonne par les orifices (J) de sa base ; le mouvement capillaire ascendant qui en résulte est enretenu par évaporation en surface par un courant d'azote pur. La nappe est maintenue à niveau constant grâce à un « Flaçon de MARIOTTE » gradué (G).

— On attend que l'imbibition soit complète (environ 60 heures).

— Après s'être assuré par l'intermédiaire de l'électrode implantée in situ (E) que Pco₂ n'évolue plus de manière significative, la sonde de mesure (A) est enfoncée comme précédemment.

— L'électrode Pco₂ (E) étant placée à 5 cm de profondeur, la colonne est sondée successivement aux profondeurs 5, 10, 15, 20, 25, 30 et 35 cm. Puis les opérations sont répétées en plaçant l'électrode Pco₂ (E) aux profondeurs 10, 15, 20, 25, 30 et 35 cm.

Les valeurs ont été consignées au Tableau VI.

En milieu humide comme en milieu sec, les résultats montrent que l'introduction de la sonde ne perturbe pas le milieu car les valeurs obtenues sont encore très voisines de celles données par l'électrode témoin.

TABLEAU VI : Essai en milieu poreux humide
TABLE VI : Experiment with wet porous medium.

N° de l'essai	ELECTRODE TEMOIN (E)			SONDE (A)						
	Localisation (cm)	pCO ₂ mesurée (atm.)	Humidité du milieu poreux + % de sable sec	pCO ₂ (atm.) mesurée aux profondeurs						
				5 cm	10 cm	15 cm	20 cm	25 cm	30 cm	35 cm
1	5	3.8 10 ⁻³	5.7	3.3 10 ⁻³	2.0 10 ⁻²	5.4 10 ⁻²	1.8 10 ⁻¹	4.8 10 ⁻¹	7.1 10 ⁻¹	9.0 10 ⁻¹
2	10	1.8 10 ⁻²	7.4	3.2 10 ⁻³	1.6 10 ⁻²	5.4 10 ⁻²	1.9 10 ⁻¹	4.8 10 ⁻¹	7.3 10 ⁻¹	9.4 10 ⁻¹
3	15	5.7 10 ⁻²	12.5	3.3 10 ⁻³	1.4 10 ⁻²	5.6 10 ⁻²	1.8 10 ⁻¹	4.5 10 ⁻¹	7.3 10 ⁻¹	9.3 10 ⁻¹
4	20	2.0 10 ⁻¹	23.3	3.3 10 ⁻³	1.3 10 ⁻²	5.6 10 ⁻²	1.9 10 ⁻¹	4.3 10 ⁻¹	7.6 10 ⁻¹	9.5 10 ⁻¹
5	25	5.0 10 ⁻¹	24.9	3.1 10 ⁻³	1.3 10 ⁻²	5.3 10 ⁻²	2.0 10 ⁻¹	4.4 10 ⁻¹	7.4 10 ⁻¹	9.5 10 ⁻¹
6	30	7.8 10 ⁻¹	24.9	3.3 10 ⁻³	1.3 10 ⁻²	5.3 10 ⁻²	1.9 10 ⁻¹	4.7 10 ⁻¹	7.0 10 ⁻¹	9.3 10 ⁻¹
7	35	9.6 10 ⁻¹	24.9	3.4 10 ⁻³	1.2 10 ⁻²	1.8 10 ⁻¹	1.8 10 ⁻¹	4.6 10 ⁻¹	7.1 10 ⁻¹	9.0 10 ⁻¹

VI. CONCLUSION

L'électrode Pco₂ est bien adaptée à la mesure de teneurs en gaz carbonique dans un sol. La mesure peut être effectuée indifféremment sur des gaz ou des solutions.

Cette électrode n'était auparavant utilisée que pour des mesures biologiques (Pco₂ sanguine). Nous avons dû l'adapter au problème posé en concevant une sonde permettant sa pénétration sans dommages pour l'électrode et sans perturbations du milieu.

L'appareil a été testé en simulant le milieu poreux naturel par du sable. Deux types de tests ont été effectués : le premier en milieu sec, le second en milieu humide. Ils montrent que la sonde est d'un intérêt indéniable pour la mesure des Pco₂ dans les conditions réelles d'exploitation.

Reçu pour publication : mars 1983.

SUMMARY

A boring device used for measuring carbon dioxide concentrations in soils down to about one meter depth has been tested in the laboratory.

Various tests are performed with it :

1° Response of the electrode alone (fig. 1).

a) The response time increased from 2 up to 8 mn with Pco₂ varying from 3,2.10⁻³ to 100.10⁻³atm.

b) The volume of fluid (gas or liquid) used for each measurement increased from 0,2 to 1,2 ml with Pco₂ varying from 3,2.10⁻³ to 100.10⁻³atm (table I).

c) The electrode response was tested with CO₂ solutions with several ionic strengths. The Pco₂ response did not depend on the nature and concentration of the dissolved salts (table II).

2° Before testing the whole probe (fig. 2), the response of the electrode proper was tested in the conditions of utilization, i.e. in a dry sand column (fig. 3), Pco₂ being known at every moment and at every point in the column according to a gaseous diffusion law. The deviation with the theory was of the order of 5 % (tables III and IV).

3° Tests with the whole probe in the conditions of utilization : The probe provided with the electrode was introduced in a dry sand and then in a wet sand column with Pco₂ gradients (fig. 4 and 5), the response being compared with a check electrode fixed in situ. The results proved that the introduction of the probe into the medium did not alter it appreciably (tables V and VI) with a mean relative deviation less than 5 %.

Bibliographie

- CRANK J. (1967) - The mathematics of diffusion, Oxford University Press, London, p. 47
- DUMONT J.-L. (1983) - Etude expérimentale de la précipitation de carbonate de calcium dans du sable. Revue de l'I.F.P., 38, (1) 35-61
- FICK A. (1855) - Ann. Phys. Lpz, 170, 59
- HIOLE P. (1981) - Contribution à la mesure des teneurs en CO₂ dans l'atmosphère d'un sol humide reconstitué. Mémoire C.N.A.M. Caen. 71 pp
- KREITH F. (1967) - Transmission de la chaleur et thermodynamique, Masson Paris, p. 583
- LEFUR M.B. (1973) - Ecoulements isothermes dans les milieux poreux. Institut français des Combustibles et de l'Energie.
- MOTKE F.D. (1974) - Carbon dioxide and the soil atmosphere. Abhandlugen zur Karst- und Höhlenkunde Reihe A., Hefte 9, München, p. 28-29
- NICHOLS D.G. and GARLAND P.B. (1972) - Electrode measurements of carbon dioxide. Methods in microbiology, London, Norris, John R., p. 55-63.
- SCHOLANDER F.F. and EVANS H.J. (1947) - Microanalysis of fractions of a cubic millimeter of gas. J. Biol. Chem., 169, p. 551-560
- SHEARER (R.C.), MILLINGTON (R.J.) QUIRK (J.P.) (1966) - Soil Science vol 101 n° 5 361-365.