

Étude du relargage des métaux dans les eaux d'infiltration d'un champ d'épandage par construction d'un plan d'expériences D-optimal pondéré

P. Giamarchi¹, G. Joncour¹, P. Appriou¹ et J. Martinez²

¹UMR 6521, Département de chimie, Faculté des Sciences, 6 Av. Le Gorgeu, 29285 Brest Cedex, France

²Cemagref, 17 Av. de Cucillé, 35044 Rennes Cedex, France

This study aimed to determine the climatic factors influencing metal solubilization in the percolation waters from a field that had received intensive pig slurry applications. We first set up a D-optimal experimental design specially fitted to this study. The experimental design allowed to take into account some specific conditions in relation with the experimental domain under study. On the one hand, these conditions consisted of constraints corresponding to parts of the domain which cannot be studied, and on the other hand, of difficulties in achieving some levels of factors. Carrying out *in vitro* experiments enabled to evidence that temperature and volume of rainfalls were the most important factors acting on metal solubilization.

Depuis un certain nombre d'années l'agriculture utilise des méthodes de fertilisation intensives telles que les épandages de lisiers qui ont entraîné une forte augmentation des teneurs en nitrate dans les cours d'eau et dans les nappes phréatiques. Les problèmes posés par ces fortes teneurs en nitrates sont connus aussi bien sur le plan écologique que sur le plan de la contamination des eaux de boisson [1]. Cependant, les lisiers contiennent également de fortes teneurs en métaux, tels que le cuivre, le zinc, le cobalt ou le manganèse, dont le devenir après épandage est encore mal connu. Leur accumulation dans les sols pourrait à long

terme avoir des conséquences tant sur l'écosystème que sur les eaux souterraines et les nappes phréatiques.

Depuis cinq ans le Cemagref (Centre d'Étude du Machinisme Agricole et des Eaux et Forêts), étudie sur le site de Plouvorn (Finistère), un champ expérimental entièrement drainé (dispositif Solépur), qui a reçu des épandages intensifs de lisiers [2,3], représentant environ 50 années de fertilisation selon la norme maximale autorisée pour un champ standard. Les études menées sur ce sol permettent donc d'estimer les problèmes de pollution qui pourraient apparaître dans les prochaines années. L'analyse des eaux d'infiltration montre des variations importantes des teneurs en métaux au cours de l'année sans qu'elles soient clairement explicables [4]. Le champ étant naturellement soumis aux variations climatiques, notre objectif est de déterminer l'influence sur le passage en solution des métaux de cinq facteurs climatiques : la température, le volume des précipitations, le pH et la salinité de l'eau de pluie, ainsi que la durée de contact entre la terre et l'eau.

Pour étudier ces facteurs il est nécessaire d'en maîtriser la valeur ; l'étude sera donc réalisée *in vitro* au laboratoire sur des échantillons de terre représentatifs du champ. Les réponses expérimentales qui seront suivies sont les teneurs en manganèse, en cobalt et en cuivre. Pour étudier l'influence des cinq facteurs expérimentaux, nous utiliserons une approche méthodologique basée sur l'utilisation de plans d'expériences. Cependant la présence de certaines contraintes sur le domaine d'étude ne permettant pas d'utiliser les plans d'expériences classiques, nous construirons un plan d'expériences D-optimal spécialement adapté à notre étude. De plus, la pondération des expériences lors de la

construction du plan permettra de prendre en compte l'existence de certaines difficultés opératoires. Il sera ainsi possible de faciliter le travail expérimental en minimisant le nombre de niveaux expérimentaux pris par certains facteurs, ou le nombre de certaines conditions expérimentales.

Enfin, l'obtention d'un modèle devrait permettre de prévoir l'évolution des teneurs en métaux dans les eaux de drainage en fonction des facteurs climatiques influents.

Partie expérimentale

Le champ expérimental du dispositif « Solépur » permet de faire la distinction entre trois horizons de sol de différentes profondeurs. Notre étude porte sur l'horizon 1 (0 – 20 cm de profondeur), qui est le plus chargé en métaux. Les échantillons de terre sont prélevés de manière représentative par une série de forages répartis aléatoirement dans le champ 20 grammes d'échantillon, sont introduits dans un flacon auquel est ajouté un volume d'eau de pH et de salinité indiqués par le plan d'expériences. L'échantillon est ensuite placé dans un bain thermostaté à une température et pour une durée indiquées également par le plan d'expériences. Les flacons sont régulièrement agités. La salinité est fixée à l'aide d'un sel unique, le chlorure de sodium, aucun autre sel n'ayant été utilisé par crainte de formation de complexes ou d'interaction avec les métaux.

Une fois l'expérience achevée, l'échantillon est centrifugé pendant une heure à 3900 tours/min ; le surnageant est récupéré, filtré à 0,45 μm (filtres jetables Millipore), ce qui permet de retenir la matière particulaire. La matière dissoute est acidifiée pour permettre le relargage des ions. Les expériences sont toutes réalisées en double pour vérifier la reproductibilité des résultats.

Les dosages du manganèse, du cobalt et du cuivre dans les échantillons sont effectués par spectrophotométrie d'absorption atomique à four graphite : Perkin-Elmer Zeeman-3030. Chaque analyse est dupliquée pour contrôler la répétabilité des mesures.

Les dilutions, la préparation des solutions et le nettoyage du matériel ont été effectués avec de l'eau « ultra pure » provenant d'un système Millipore Milli-Q Milli-Ro (résistivité = 18 M Ω) ce qui permet d'éviter tout risque de contamination.

Enfin, l'étude des plans d'expériences, les calculs matriciels ainsi que les calculs statistiques sont réalisés à l'aide du logiciel NEMROD [5].

Domaine d'étude

Le domaine de variation des 5 facteurs expérimentaux étudiés a été choisi de façon à se rapprocher des conditions naturelles qui peuvent être rencontrées dans le champ expérimental. Le nombre de niveaux maximum toléré pour chaque facteur est de 5 pour ceux dont la valeur expérimentale est facile à maîtriser, et de 3 pour ceux dont un nombre plus élevé de valeurs expérimentales complique le protocole opératoire.

Classiquement, les différents niveaux sont exprimés dans un système de variables codées. Le niveau +1 en variable

codée correspond à la valeur naturelle la plus haute et le niveau -1 à la valeur naturelle la plus faible. La correspondance entre variables réelles en variables codées se fait à partir de l'équation suivante : $X_i = (U_i - U_{i0})/\Delta U_i$. Avec : X_i valeur du facteur i en variable codée, U_i valeur correspondante du facteur i en variable naturelle, U_{i0} valeur centrale du domaine de variation et ΔU_i pas de variation ($\Delta U_i = U_{i\text{Max}} - U_{i0}$).

Facteur X_1 : température (T en variable naturelle) : Pour couvrir un domaine d'étude proche des conditions naturelles, la température la plus faible est choisie à 5° Celsius et la plus haute à 25 °C. La valeur expérimentale de ce facteur étant facile à maîtriser, nous acceptons de réaliser au plus cinq niveaux d'étude, soit un intervalle de 5 °C entre chaque niveau.

Facteur X_2 : volume (V en variable naturelle) : Le plus faible volume d'eau additionné à la terre est choisi à 7,5 mL, un volume inférieur ne pouvant suffire à humidifier la totalité de l'échantillon de terre, le volume le plus important est fixé à 37,5 mL d'eau. Cette dernière valeur correspond au volume maximum journalier d'infiltrations qui traversent une section de 20 cm² d'un carottage standard. La valeur de ce facteur étant également facilement maîtrisable, nous avons utilisé cinq niveaux d'étude, soit un intervalle de 7,5 mL entre chaque niveau.

Facteur X_3 : durée (D en variable naturelle) : Dans les conditions réelles, la durée de contact entre la terre et l'eau est fonction de la vitesse d'infiltration. Cette condition étant difficile à retranscrire en laboratoire, nous avons arbitrairement choisi des durées de contact allant de 12 à 84 heures avec 5 niveaux d'étude possibles et un intervalle de 18 heures entre chaque niveau.

Facteur X_4 : pH (pH en variable naturelle) : Le domaine de pH de l'eau de pluie se situant d'après la littérature entre 4 et 6,5 nous avons choisi ces valeurs comme bornes du domaine d'étude de ce facteur. Nous avons choisi d'affecter à ce facteur un nombre maximal de 3 niveaux pour minimiser le nombre de solutions à préparer. L'intervalle entre chaque niveau est donc de 1,25 unité de pH.

Facteur X_5 : salinité (S en variable naturelle) : Étant donné la distance séparant le champ expérimental de la côte nord du Finistère, on peut estimer que la salinité de l'eau de pluie est au maximum environ 1000 fois inférieure à celle de l'eau de mer. Le domaine d'étude de ce facteur a donc été choisi entre 5 et 35 mg/L. Un nombre maximal de trois niveaux a également été choisi pour minimiser le nombre de solutions à préparer. L'intervalle entre chaque niveau est donc de 15 mg/L.

L'ensemble des domaines de variation pour les 5 facteurs étudiés sont résumés dans le tableau I.

Conditions liées au domaine d'étude

Les conditions liées au domaine d'étude sont de deux types. Il existe tout d'abord des *contraintes* qui concernent des parties non étudiées du domaine expérimental. Il existe ensuite des « *difficultés opératoires* » de réalisation de certains niveaux de facteurs.

Les contraintes portent sur la combinaison des facteurs expérimentaux tels que le volume au niveau minimum ($X_2 = -1$) et la salinité également au niveau minimum

Tableau I. Domaine d'étude.

Facteur expérimental	Valeurs des niveaux de chaque facteur expérimental					Nombre de niveaux maximum
Température (T) °C	5,00	10,00	15,00	20,00	25,00	5
Volume (V) mL	7,50	15,00	22,50	30,00	37,50	5
Durée (D) heures	12,00	30,00	48,00	66,00	84,00	5
pH	4,00		5,25		6,50	3
Salinité (S) mg/L	5,00		20,00		35,00	3
Variable codée X_i correspondante	- 1	- 0.5	0	+ 0.5	+ 1	

($X_5 = -1$). Ces conditions expérimentales ne sont pas réalisables, car les réponses obtenues ne seraient pas significatives et on risquerait d'obtenir un phénomène de discontinuité sur les valeurs des réponses expérimentales. En raison de ces contraintes, les conditions expérimentales correspondantes sont exclues du domaine d'étude. Le domaine réduit ainsi obtenu, sur lequel portera notre étude, est appelé le *domaine expérimental d'intérêt* [6].

Les « difficultés opératoires » proviennent du nombre d'expériences ayant un faible volume, ou une longue durée. En effet, à faible volume les opérations de filtration des échantillons deviennent très délicates et sur une longue durée le maintien précis des températures devient difficile avec notre appareillage.

Méthodologie expérimentale

Des travaux préliminaires ayant montré qu'un modèle linéaire n'était pas validé pour la description de ces phénomènes de relargage des métaux, nous avons postulé un modèle polynomial du second degré avec interactions du premier ordre. L'équation obtenue comprend $p = 21$ coefficients.

$$\eta = \beta_0 + \beta_1.X_1 + \beta_2.X_2 + \beta_3.X_3 + \beta_4.X_4 + \beta_5.X_5 + \beta_{11}.X_1^2 + \beta_{22}.X_2^2 + \beta_{33}.X_3^2 + \beta_{44}.X_4^2 + \beta_{55}.X_5^2 + \beta_{12}.X_1.X_2 + \beta_{13}.X_1.X_3 + \beta_{14}.X_1.X_4 + \beta_{15}.X_1.X_5 + \beta_{23}.X_2.X_3 + \beta_{24}.X_2.X_4 + \beta_{25}.X_2.X_5 + \beta_{34}.X_3.X_4 + \beta_{35}.X_3.X_5 + \beta_{45}.X_4.X_5$$

η représente la réponse réelle et Y est son estimation expérimentale. Les β_i représentent les vrais coefficients du modèle, les estimations que l'on calcule sont notées b_i .

Les valeurs des b_i sont obtenues par le calcul matriciel suivant : $B = (X'X)^{-1}X'Y$. Avec B le vecteur colonne des estimations b_i des coefficients ; Y le vecteur colonne des réponses expérimentales y ; X la *matrice du modèle* qui comporte N lignes et p colonnes pour une matrice à N expériences et un modèle à p coefficients ; X' la transposée de X ; X^{-1} la matrice inverse de X . Enfin, le produit matriciel $X'X$ correspond à la *matrice d'information* ; et $(X'X)^{-1}$ à la *matrice de dispersion*.

Matrice des points candidats

L'existence de contraintes sur le domaine expérimental ne permet pas d'utiliser les matrices d'expérimentations clas-

siques pour la résolution d'un modèle quadratique telles que les matrices de Doehlert [7,8], ou les matrices composites centrées [8]. Il est donc nécessaire d'établir une matrice non conventionnelle adaptée au domaine expérimental d'intérêt.

Nous avons tout d'abord construit une matrice factorielle complète asymétrique $5^3 \times 3^2$ comportant 1125 expériences. L'ensemble des conditions expérimentales non réalisables ($X_2 = -1$ et $X_5 = -1$), soit 75 expériences, sont exclues de la matrice factorielle complète asymétrique. La matrice réduite ainsi obtenue décrit donc précisément le domaine expérimental d'intérêt. Cette matrice contenant $N = 1050$ expériences constitue la *matrice des points candidats* ξ_N .

On doit maintenant vérifier que la matrice des points candidats ξ_N apporte encore suffisamment d'informations pour calculer précisément les estimations b_i des coefficients du modèle.

Pour cela on calcule les termes diagonaux c_{ii} de la matrice de dispersion $(X'X)^{-1}$, qui correspondent aux *coefficients de variance* des estimations b_i des coefficients. La variance des coefficients est calculée de la manière suivante : $Var(b_i) = c_{ii} \cdot \sigma^2$.

Les coefficients de variance c_{ii} doivent donc être les plus faibles possibles pour minimiser la variance des b_i et obtenir ainsi la meilleure estimation possible des coefficients du modèle.

On calcule également, selon l'équation suivante, les facteurs d'inflation f_i qui sont des grandeurs sans dimension et qui permettent de comparer des matrices de différentes tailles :

$$f_i = c_{ii} \sum_{j=1}^N (x_{ij} - \bar{x}_i)^2$$

Une valeur de f_i proche de 1 indique que la matrice apporte l'information suffisante pour calculer le coefficient b_i correspondant avec une précision satisfaisante et une variance minimale.

La valeur du facteur d'inflation maximal $f_{i \text{ Max}}$ de la matrice des points candidats ξ_N est de 1,21. Ce résultat signifie que même après réduction à partir de la matrice factorielle complète asymétrique initiale, la matrice des points candidats apporte toujours l'information nécessaire pour calculer les coefficients du modèle. Par conséquent la matrice ξ_N peut constituer l'ensemble des points utilisés pour construire la matrice d'expérience non conventionnelle adaptée à l'étude du phénomène que nous désirons modéliser.

Pondération des expériences

Pour tenir compte des « difficultés » opératoires, nous avons utilisé une fonction de pondération. Dans le cas général, pour minimiser le coût d'un plan d'expériences, la fonction de pondération est inversement proportionnelle au prix de chaque expérience [9]. Celui-ci est calculé à partir du prix des réactifs mis en jeu, c'est-à-dire à partir de la somme des prix générés par le niveau de chaque facteur étudié.

Cependant dans notre cas les « coûts » engendrés par les « difficultés » opératoires occasionnées par certaines conditions expérimentales ne sont pas directement mesurables en terme de prix. Tout en conservant le même principe, la fonction de pondération que nous avons choisie est différente.

Les expériences ne présentant pas de « difficulté » opératoire auront une pondération maximale égale à 1. A l'opposé, celles présentant des conditions opératoires défavorables selon le niveau de certains facteurs sont affectées d'une fonction de pondération sous forme d'une notation au « démerite ».

Les expériences de longue durée ($X_3 = +1$), légèrement contraignantes, sont affectées d'un démerite égal à -0.1 . Les expériences à faible volume ($X_2 = -1$), qui sont les plus contraignantes sont affectées d'un démerite de -0.2 . Les pondérations résultantes pour les différentes conditions opératoires sont résumées dans le tableau II. L'ensemble des pondérations ainsi obtenues forme la matrice colonne des pondérations W_N .

Recherche des matrices optimales pondérées

Il est nécessaire d'élaborer une stratégie expérimentale qui permette d'obtenir une bonne estimation des coefficients du modèle en minimisant le nombre d'expériences et les contraintes opératoires.

Soit Ξ l'ensemble de toutes les matrices ξ_n que l'on peut construire (avec $p < n \leq N$), comme étant des sous-ensembles de la matrice des points candidats ξ_N . Pour les différentes valeurs de n , on recherche la meilleure matrice selon des critères de qualité, précédemment publiés [6,10,11], que nous rappelons brièvement ci-dessous :

Critère du déterminant maximal ou d'optimalité D : Une matrice optimale-D, notée ξ_n^* , maximise le déterminant de la matrice d'information ($X'X$). Elle permet d'obtenir une plus grande indépendance entre les estimations b_i des coefficients.

Critère de la trace minimale ou d'optimalité A : Une matrice optimale-A minimise la trace de la matrice de dispersion ($X'X$)⁻¹ (somme des éléments de la diagonale

principale, les coefficients de variance c_{ii}). La variance de l'estimation des coefficients b_i étant donné par la relation suivante : $var(b_i) = c_{ii} \sigma^2$. Minimiser la trace de la matrice de dispersion permet de diminuer la variance de l'estimation des b_i .

Critère de la minimisation de la fonction de variance maximale : La fonction de variance $d(x_i)$, permet d'estimer l'incertitude sur la réponse expérimentale au point x_i : $Var(y_i) = d(x_i) \times \sigma^2 = x_i' (X'X)^{-1} x_i \sigma^2$. La fonction de variance maximale (normée dans notre cas par le nombre de coefficients du modèle p), doit être la plus proche possible de 1 pour obtenir une bonne qualité sur la prévision des résultats expérimentaux.

Dans ce cas, pour tenir compte de la pondération des expériences, nous recherchons la matrice optimale D pondérée, notée ξ_n^s en maximisant le déterminant de la matrice d'information pondérée ($X'WX$). En effet, une expérience apportant une information de qualité fera augmenter le déterminant de la matrice d'information ($X'X$). Si cette expérience correspond à des conditions opératoires difficiles, donc à une pondération inférieure à 1, l'augmentation du déterminant de la matrice d'information pondérée ($X'WX$) sera plus faible.

Pour les différentes valeurs de n , la recherche des matrices optimales D pondérées est réalisée selon l'algorithme d'échange de Fedorov [12]. n points sont prélevés au hasard dans la matrice des points candidats ξ_N . Ces points forment une matrice ξ_n dont on calcule le déterminant de la matrice d'information pondérée ($X'WX$). Le point apportant le moins d'information est remplacé par un autre point de ξ_N , apportant une meilleure information. L'itération est répétée jusqu'à l'obtention de la valeur la plus élevée possible du déterminant. Pour chaque nombre d'expériences n , on obtient donc la matrice optimale D pondérée ξ_n^s .

Sélection d'une matrice optimale pondérée

Le choix de la matrice optimale repose sur la recherche d'un compromis entre le nombre d'expériences et la qualité du plan d'expérimentation. Les évolutions des critères de qualité des matrices optimales pondérées ξ_n^s sont représentées sur les figures 1A, 1B et 1C en fonction du nombre d'expériences n . Ces résultats sont comparés à ceux des matrices optimales ξ_n^* qui sont obtenues sur le domaine d'étude complet et sans pondération. On peut tout d'abord remarquer que la perte de qualité des matrices ξ_n^s n'est pas très importante pour un même nombre d'expériences.

La figure 1A montre que le logarithme du déterminant de la matrice d'information ($X'X$) (critère d'optimalité D), croît de façon régulière avec le nombre d'expériences n . Il est

Tableau II. Fonction de pondération des niveaux de facteurs contraignants.

Conditions expérimentales	Pondération initiale	Démérite pour $T = +1$	Démérite pour $V = -1$	Pondération résultante
$T = + 1$	1	- 0,1		0,9
$V = - 1$	1		- 0,2	0,8
$T = + 1$ et $V = - 1$	1	- 0,1	- 0,2	0,7
Autres conditions	1			1

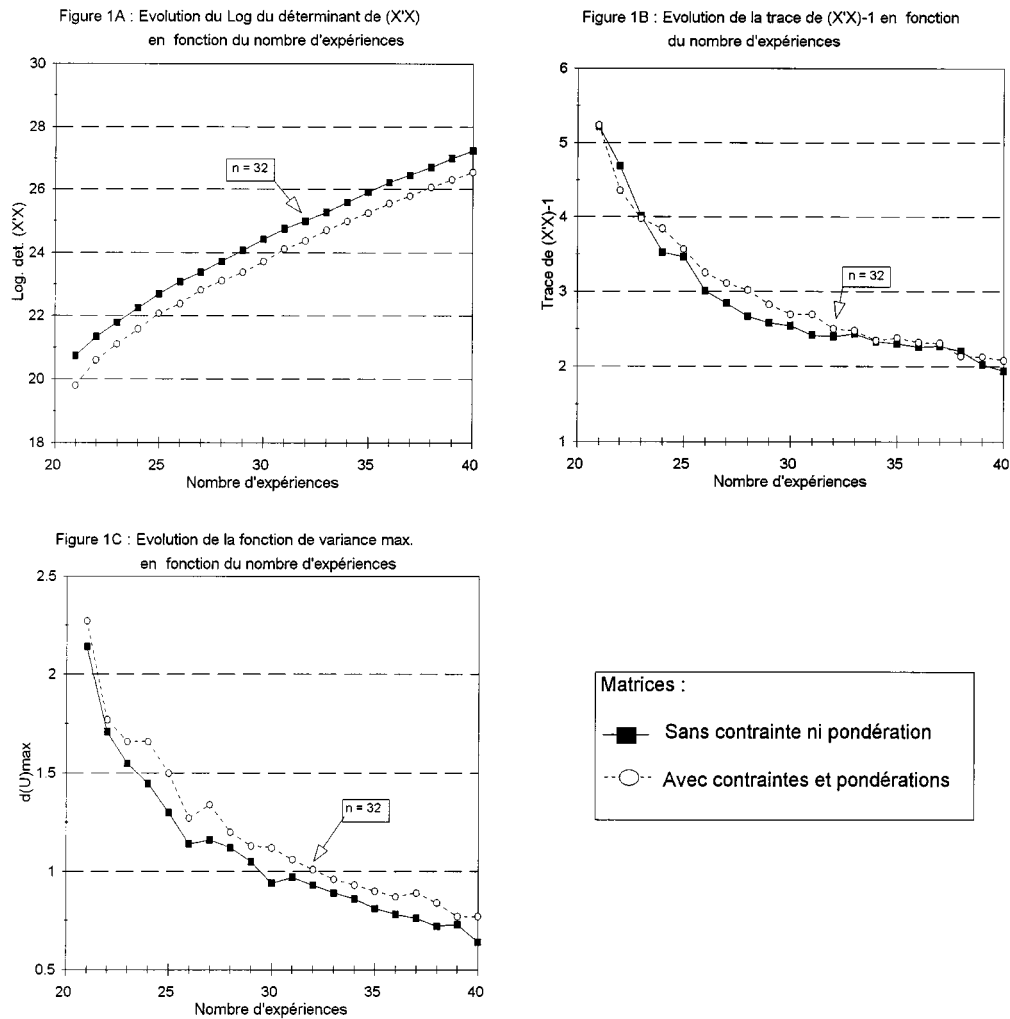


Figure 1. Évolution des critères de qualité des matrices optimales ξ^* et des matrices optimales pondérées ξ^s : [A] Logarithme du déterminant de $(X'X)$; [B] Trace de $(X'X)^{-1}$; [C] fonction de variance maximale $d(U)_{Max}$.

donc difficile de choisir à partir de ce critère le meilleur compromis.

La figure 1B montre l'évolution de la trace de la matrice de dispersion $(X'X)^{-1}$ (critère d'optimalité A). Celle-ci marque une nette décroissance en passant de 31 à 32 expériences et devient dans ce cas très proche des qualités atteintes par les matrices ξ_n^* . De plus, au-delà de 32 expériences, l'amélioration obtenue reste faible au regard du nombre d'expériences.

Enfin, la fonction de variance maximale $d(U)_{Max}$ (Fig. 1C), décroît de façon régulière lorsque le nombre d'expériences augmente. La matrice à 32 expériences semble également intéressante car elle permet d'atteindre une valeur de $d(U)_{Max}$ égale à 1.

Le choix s'est donc porté sur une matrice à 32 expériences ξ_{32}^* car elle présente un compromis intéressant entre les qualités de la matrice et le nombre d'expériences à réaliser. Les qualités de cette matrice sont comparées à la matrice ξ_{32}^s dans le tableau III. On peut constater, d'une part que la recherche effectuée en tenant compte du domaine expérimental d'intérêt a permis d'éliminer les expériences

impossibles, et d'autre part que la prise en compte de la pondération des expériences a permis de réduire significativement le nombre d'expériences présentant des difficultés opératoires. Ces résultats ont pu être obtenus sans diminuer notablement les qualités de la matrice d'expériences par rapport à la matrice ξ_{32}^* . Nous pouvons également remarquer que la prise en compte des contraintes et des pondérations ne nécessite que la réalisation deux expériences supplémentaires pour atteindre les mêmes critères de qualité que la matrice à 30 expériences ξ_{30}^* obtenue sans contrainte et sans pondération.

Toutes les expériences de la matrice optimale choisie ξ_{32}^* qui sont indiquées dans le tableau IV sont réalisées en double. On ajoute également un point au centre du domaine ($X_i = 0$, soit $T = 15^\circ C$, $V = 22,5$ mL, $D = 48$ h, $pH = 5,25$, $S = 20$ mg/L), qui est réalisé en triple. Enfin, la valeur du facteur d'inflation maximal f_{iMax} de cette matrice est de 1,55. Ce résultat indique que la matrice retenue apporte l'information nécessaire au calcul des estimations b_i des coefficients du modèle.

Tableau III. Critères de qualité des matrices optimales ξ_{30}^* et ξ_{32}^* (obtenues sans contrainte sur le domaine d'étude ni pondérations des expériences), et ξ_{32}^{ξ} (obtenue sur le domaine expérimental d'intérêt et avec pondérations des expériences).

Contraintes et Pondérations	Nombre d'expériences			Critères de qualité		
	Impossibles	« Difficiles »				
	$V = -1$ et $S = -1$	$V = -1$	$D = +1$	Log det. ($X'X$)	Trace ($X'X$) ⁻¹	$d(U)_{\text{Max}}$
AVEC : ξ_{32}^{ξ}	0	5	9	24,2	2,74	1,01
SANS : ξ_{32}^*	5	12	13	25,0	2,40	0,95
SANS : ξ_{30}^*	5	11	12	24,4	2,76	0,98

Tableau IV. Matrice d'expérience optimale pondérée ξ_{32}^{ξ} .

N°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	N°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	-1,0	-0,5	-1,0	-1,0	-1,0	17	-1,0	-1,0	-1,0	+1,0	0,0
2	+1,0	-0,5	-1,0	-1,0	-1,0	18	+1,0	+1,0	0,0	+1,0	0,0
3	0,0	+1,0	-1,0	-1,0	-1,0	19	-1,0	-0,5	-1,0	-1,0	1,0
4	-1,0	+1,0	0,0	-1,0	-1,0	20	+1,0	+1,0	-1,0	-1,0	1,0
5	-1,0	-0,5	+1,0	-1,0	-1,0	21	0,0	-1,0	0,0	-1,0	1,0
6	+1,0	+1,0	+1,0	-1,0	-1,0	22	+1,0	-0,5	+1,0	-1,0	1,0
7	-1,0	+1,0	-1,0	0,0	-1,0	23	-1,0	+1,0	+1,0	-1,0	1,0
8	0,0	-0,5	-1,0	+1,0	-1,0	24	+1,0	+1,0	-1,0	0,0	1,0
9	+1,0	+1,0	-1,0	+1,0	-1,0	25	-1,0	0,0	0,0	0,0	1,0
10	-1,0	-0,5	0,0	+1,0	-1,0	26	+1,0	-1,0	-1,0	1,0	1,0
11	+1,0	-0,5	+1,0	+1,0	-1,0	27	0,0	0,0	-1,0	1,0	1,0
12	-1,0	+1,0	+1,0	+1,0	-1,0	28	-1,0	+1,0	-1,0	+1,0	1,0
13	+1,0	0,0	-1,0	-1,0	0,0	29	+1,0	0,0	+0,5	+1,0	1,0
14	-1,0	+1,0	-1,0	-1,0	0,0	30	-1,0	+1,0	+0,5	+1,0	1,0
15	+1,0	-1,0	+0,5	0,0	0,0	31	-1,0	-1,0	+1,0	+1,0	1,0
16	0,0	+0,5	+1,0	0,0	0,0	32	+1,0	+1,0	+1,0	+1,0	1,0

Résultats expérimentaux et discussion

Après la réalisation des expériences, nous avons effectué des transformations de Box et Cox [13,14] des réponses expérimentales selon les équations suivantes :

$$y(\lambda) = y^\lambda - 1 / (\lambda \times y^{\lambda-1}) \quad \text{pour } \lambda \neq 0$$

$$y(\lambda) = \text{Ln}(y) \quad \text{pour } \lambda = 0$$

$$\bar{y} = (y_1 \times y_2 \times \dots \times y_n)^{1/n} \quad \text{moyenne géométrique.}$$

Différentes valeurs de λ sont ensuite testées. Celles qui permettent d'obtenir les résidus minimum indiquent les meilleures transformations des réponses expérimentales à réaliser. Les résultats que nous avons obtenus sont Log[Mn] correspondant à $\lambda_{\text{Optimum}} = 0$, [Co]^{0.5} pour $\lambda_{\text{Optimum}} = 0,5$, et [Cu]^{-0.5} pour $\lambda_{\text{Optimum}} = -0,5$. Les estimations b_i des coefficients sont donc calculées pour les réponses expérimentales transformées.

Pour chaque modèle étudié, l'analyse de la variance a montré que la variance due à la régression est significativement supérieure à la variance résiduelle au risque d'erreur de 0,1 %. Il existe donc un lien significatif entre la variation des facteurs expérimentaux et la variation de la réponse expérimentale. De plus, la variance due au manque d'alignement n'est pas significativement supérieure à celle de l'erreur pure ; ce qui indique que le modèle ne peut pas être rejeté.

D'autre part, l'étude des résidus montre que les valeurs des résidus normés ($r_{\text{normé}} = (y_{\text{exp.}} - y_{\text{calc.}}) / \sigma_y$), restent inférieures à 3, et que leur répartition se révèle homogène de part et d'autre de zéro. L'étude des résidus conforte donc celle de la variance et permet de valider les modèles proposés.

Les valeurs des estimations b_i des coefficients pour les différents modèles sont indiquées dans le tableau V. Pour savoir si ces coefficients ont une influence significative sur le phénomène observé on réalise un test de Student qui nous indique si les b_i sont significativement différents de 0.

Tableau V. Coefficients des modèles.

Estimations b_i des coefficients	Equations des modèles		
	Log [Mn]	[Co] ^{0.5}	[Cu] ^{-0.5}
b_0	2,600	3,816	0,0570
b_1	0,233	0,510	- 0,0027
b_2	- 0,210	- 0,644	0,0097
b_3	0,096	0,138	0,0013
b_4	- 0,031	0,015	0,0010
b_5	- 0,015	0,034	0,0015
b_{11}	0,126	0,131	0,0010
b_{22}	0,101	0,000	0,0000
b_{33}	- 0,111	0,000	0,0000
b_{44}	0,000	- 0,196	0,0041
b_{55}	0,026	0,189	- 0,0010
b_{12}	0,020	- 0,158	- 0,0004
b_{13}	0,051	0,234	0,0014
b_{14}	0,053	0,244	0,0022
b_{15}	0,018	0,059	0,0000
b_{23}	0,023	0,000	0,0000
b_{24}	0,018	0,091	0,0000
b_{25}	- 0,021	- 0,058	- 0,0015
b_{34}	0,000	0,000	0,0003
b_{35}	- 0,037	- 0,077	0,0018
b_{45}	0,000	0,069	0,0023

Évolution des teneurs en Manganèse

La recherche des conditions expérimentales entraînant un relargage minimal ou maximal, est réalisée après transformation des réponses expérimentales en fonction de désirabilité, en fixant une valeur cible à atteindre pour chaque réponse [15]. Un algorithme de type simplex permet ensuite de trouver les valeurs des facteurs expérimentaux qui permettent de maximiser ou de minimiser simultanément les trois réponses.

La figure 2 montre l'évolution de la teneur en manganèse en fonction du volume V et de la température T , les autres paramètres étant fixés à la valeur entraînant le relargage maximal. On peut constater que la température est le facteur le plus influent sur la réponse expérimentale puisque la teneur en manganèse passe de 2,4 à 3 unités Log (soit de 250 à 1000 ppb), sur l'ensemble du domaine de variation de ce facteur. De plus, on peut également remarquer l'influence plus importante des températures élevées car les intersections des courbes d'isoréponses avec l'axe du facteur température deviennent plus nombreuses.

L'influence du volume est également importante puisque la réponse expérimentale passe de 2,5 à 2,9 unités Log (soit de 320 à 790 ppb), sur l'ensemble du domaine. L'influence de ce facteur est plus importante pour les faibles volumes où les courbes d'isoréponses sont plus rapprochées. Par contre, au niveau des hautes températures et des forts volumes, les courbures tendent à disparaître laissant place à des droites parallèles à l'axe du volume. Ceci montre que dans cette partie du domaine le volume a peu d'influence.

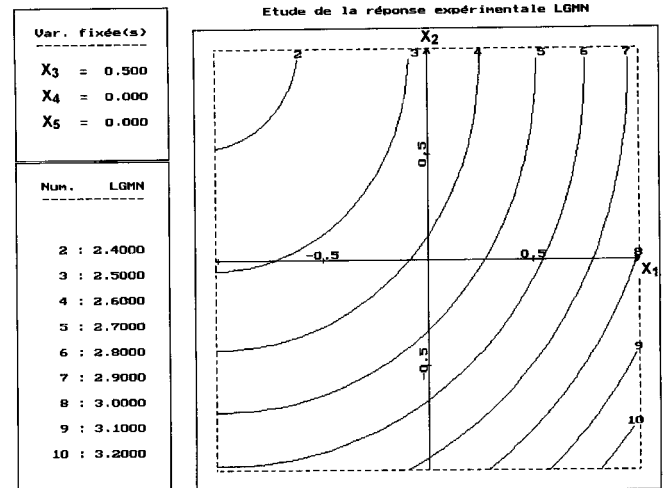


Figure 2. Évolution de la réponse expérimentale Log(Mn) en fonction des facteurs température (X_1) et volume (X_2).

La figure 2, indique enfin que le point de concentration maximum en manganèse sera obtenu pour une température élevée ($X_1 = +1$ soit $T = 25\text{ °C}$), et pour un volume faible ($X_2 = -1$ soit $V = 7,5\text{ mL}$). A l'opposé, le point de concentration minimum (déterminé précisément sur une autre coupe), se situe aux températures froides ($X_1 = -1$ soit $T = 5\text{ °C}$), et pour un volume important ($X_2 = +1$ soit $V = 37,5\text{ mL}$).

La figure 3 montre l'évolution des courbes d'isoréponses en fonction de la durée de contact D et du pH. On peut voir que la durée a une influence plus faible sur la réponse expérimentale puisque la variation obtenue va de 3,1 à 3,3 unité Log sur l'ensemble de son domaine d'étude. La réponse maximale, est obtenue pour une durée de 0,5 en variable codée soit 66 heures en variable réelle. Enfin, le pH semble très peu influent puisque les courbes d'isoréponses sont toutes parallèles à l'axe de ce facteur. D'autre part, l'absence de courbure indique qu'il n'existe pas d'interaction entre les

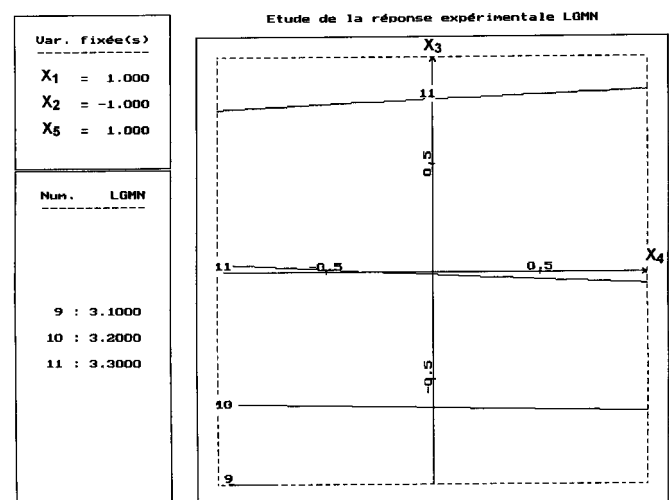


Figure 3. Évolution de la réponse expérimentale Log(Mn) en fonction des facteurs durée (X_3) et pH (X_4).

Tableau VI. Comparaison des conditions de relargage maximal et minimal du manganèse.

Facteur	Relargage minimal	Relargage maximal
Température	5 °C	25 °C
Volume	37,5 mL	7,5 mL
Durée	12 h	66 h
pH	6,5	Indifférent
Salinité	35 mg/L	Indifférent

deux facteurs étudiés. Enfin, la réponse minimale déterminée à partir d'autres coupes est obtenue pour les longues durées, soit +1 en variable codée.

Il faut également à remarquer que seul le facteur salinité n'est pas significativement influent sur la réponse expérimentale. L'ensemble des conditions expérimentales permettant d'obtenir une teneur en manganèse maximale ou minimale est résumé dans le tableau VI.

Évolution des teneurs en cobalt et en cuivre

Les teneurs moyennes en Cobalt sont de l'ordre de 15 ppb ce qui représente des teneurs beaucoup plus faibles que dans le cas du Manganèse. Toutefois, ces teneurs suivent, avec une amplitude plus faible (de 7 à 24 ppb pour les teneurs minimale et maximale), une évolution identique à celle du manganèse en fonction des différents facteurs étudiés. Les seules différences sont une interaction moins forte entre le volume et la température et un maximum de concentration qui est obtenu dans ce cas pour une durée égale à +1 en variable codée.

Dans le cas du cuivre les teneurs moyennes sont plus importantes, de l'ordre de 250 ppb, et l'amplitude de variation de cette réponse expérimentale est de 150 à 350 ppb pour les teneurs minimale et maximale. On peut simplement indiquer une plus grande influence du facteur pH sur la réponse expérimentale contrairement aux deux autres métaux. La teneur maximale est obtenue pour un pH se situant entre 0,5 et +1 en variable codée.

Vérifications « in vitro » et sur colonnes

Pour vérifier les prévisions des modèles mathématiques, nous avons réalisé des expériences de contrôle dans les conditions de relargage minimal et maximal dont les résultats sont présentés dans le tableau VII. Dans le cas du Manganèse et du Cuivre, nous constatons une bonne

concordance entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux. Ceci confirme donc que le modèle postulé pour ces deux métaux suit correctement l'évolution expérimentale et permet de le valider définitivement. Dans le cas du Cobalt, un léger écart est noté entre théorie et expérience. Mais étant donné les faibles écarts observés, il est difficile de tirer des conclusions quant à la non validité du modèle pour ce métal.

Des expériences ont également été réalisées sur des colonnes de terre de façon à se rapprocher des conditions naturelles. Les colonnes sont thermostatées et alimentées par un goutte à goutte « d'eau de pluie » dans les conditions expérimentales prévues par le modèle pour obtenir les teneurs maximales et minimales en métaux.

Dans le cas du cobalt, nous pouvons voir sur la figure 4, qu'après un régime transitoire de 1 ou 2 jours, les concentrations dans l'éluat se stabilisent. La forte concentration obtenue correspond bien aux conditions de désorption maximale, et la faible concentration aux conditions de désorption minimale. Ce dernier résultat permet donc de valider les expériences que nous avons réalisé *in vitro*.

Discussion

Le tableau VIII compare l'influence des différents facteurs étudiés sur les 3 réponses expérimentales. Nous pouvons constater que le volume et la température sont les facteurs

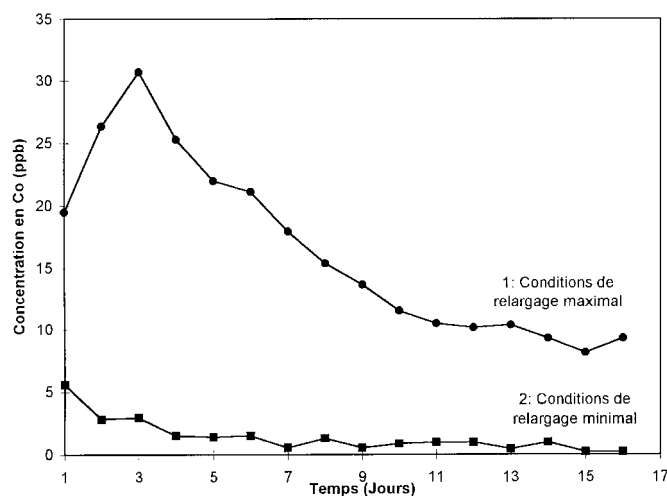


Figure 4. Évolution au cours du temps des teneurs en cobalt obtenues en sortie de colonne : [1] conditions de relargage maximal (25 °C, 7,5 mL/jour, pH 6,5, 35 mg/L) ; [2] conditions de relargage minimal (5 °C, 37,5 mL/jour, pH 6,5, 35 mg/L).

Tableau VII. Comparaison dans les conditions de désorption minimales et maximales des valeurs prévues par le modèle et des résultats expérimentaux obtenus.

Réponse	conditions de désorption minimale			conditions de désorption maximale		
	Modèle	Expérimentale	soit en ppb	Modèle	expérimentale	soit en ppb
Log (Mn)	2,19 ± 0,09	2,35 ± 0,09	225 ± 50	3,32 ± 0,09	2,80 ± 0,09	630 ± 130
√Co	2,6 ± 0,3	2,6 ± 0,3	6,8 ± 1,7	5,6 ± 0,3	4,9 ± 0,3	24 ± 3
1/√Cu	0,084 ± 0,003	0,0811 ± 0,003	152 ± 10	0,055 ± 0,003	0,053 ± 0,003	356 ± 37

Tableau VIII. Comparaison de l'influence des facteurs étudiés sur les réponses expérimentales étudiées.

Métal étudié	Facteurs expérimentaux				
	Température	Volume	Durée	pH	Salinité
Co					
Cu					
Mn					

L'augmentation de -1 à +1 en variable codée du facteur expérimental considéré est :

- Très influente sur l'augmentation de la réponse.
- Influente sur l'augmentation de la réponse.
- Non influente sur la réponse.
- Influente sur la diminution de la réponse.
- Très influente sur la diminution de la réponse.

qui ont la plus forte influence sur le passage en solution des métaux.

Dans le cas du volume, pour tous les métaux étudiés, la concentration en métal la plus élevée est obtenue pour un faible volume ; inversement la concentration la plus faible est obtenue pour un volume important. Toutefois, ce résultat n'est pas uniquement dû à un effet de dilution. En effet, dans le cas du cobalt (Fig. 4), l'expérience sur colonne montre que le débit massique journalier est de 0,07 mg/jour avec un faible débit, ce qui reste supérieur au débit massique de 0,03 mg/jour qui est obtenu pour un fort débit.

Pour le facteur température, on peut constater que la concentration en métaux désorbés est plus élevée à haute température qu'à faible température. Ce résultat correspond au bilan des multiples équilibres qui sont mis en jeu sans qu'il soit possible de les étudier plus en détail.

Nos résultats montrent également que le pH n'a qu'une influence relativement faible sur le relargage des métaux. Cependant, cette observation n'est pas en accord avec les données de la bibliographie qui indiquent au contraire que le pH est un facteur influent dans les phénomènes de désorption des métaux. Cette contradiction peut s'expliquer car les solutions ont été préparées dans un milieu proche de la composition naturelle de l'eau de pluie donc non tamponné. L'eau de pluie, même abondante, n'impose donc pas son pH au milieu qui reste sans doute fixé par les acides humiques du sol. Ceci explique la faible influence du facteur pH sur le relargage des métaux.

Enfin, le facteur salinité ne présente pas d'influence significative sur les trois réponses expérimentales que nous avons étudiées. Ce résultat provient vraisemblablement du faible domaine de variation de ce facteur qui a été choisi pour se rapprocher des conditions naturelles (de 0 à 35 mg/L). Les embruns contenus dans l'eau de pluie à cause de la proximité de la côte du nord Finistère par rapport au site étudié n'influencent donc pas le passage en solution de métaux.

Conclusion

La recherche des matrices optimales selon le critère-D nous a permis dans un premier temps de créer une matrice d'expériences non conventionnelle spécialement adaptée à l'étude d'un domaine expérimental particulier. Cette méthodologie semble adaptée à l'étude de phénomènes qui présentent des contraintes sur leur domaine d'étude ; et qui par conséquent ne peuvent pas être étudiés à l'aide des matrices d'expériences classiques.

De plus, la pondération des niveaux de facteurs en fonction de leurs « difficultés opératoires », nous a permis de minimiser le nombre d'expériences contraignantes, sans diminuer notablement les qualités de la matrice d'expériences. Ce dernier paramètre nous semble très intéressant car il permet de prendre en compte l'aspect économique ou pratique lié à la réalisation du plan d'expérimentations.

Enfin, les résultats expérimentaux obtenus devraient permettre de prévoir l'évolution des teneurs en métaux dans les eaux d'infiltration en fonction des conditions climatiques. Il sera ainsi possible d'estimer si des risques de pollution existent. Toutefois, la description du phénomène observé reste globale et la compréhension du détail des phénomènes physicochimiques mis en jeu nécessite des études complémentaires en cours.

Nomenclature

Cette nomenclature est basée sur les travaux de Sergent et al. [11], et De Aguiar et al. [12], et a été complétée pour cette étude.

- β_i Vrai coefficient du modèle.
- b_i Estimations des coefficients du modèle.
- B Vecteur colonne des coefficients b_i .
- p Nombre de coefficients dans le modèle ($p = 21$).
- X_i Facteur expérimental exprimé en variable codée.
- X Matrice du modèle comportant p colonnes et n lignes.
- X' Matrice transposée de X .
- $X'X$ Matrice d'information.
- $(X'X)^{-1}$ Matrice de dispersion.
- y Réponse expérimentale.
- Y Vecteur colonne des réponses expérimentales y .
- W Vecteur colonne des pondérations.
- ξ_N Matrice des points candidats comportant N expériences ($N = 612$).
- ξ_n Matrices à n expériences extraite de ξ_N ($n \in [22 ; N]$).
- Ξ Groupe de toutes les matrices ξ_n que l'on peut construire à partir de ξ_N .
- ξ_n^* Matrice D optimale comportant n expériences.
- ξ_n^s Matrice D optimale pondérée comportant n expériences.
- c_{ii} Coefficient de variance pour un coefficient estimé b_i .
- f_i Factor d'inflation pour un coefficient estimé b_i .
- $\text{Var}(b_i)$ Variance du coefficient estimé b_i .
- $d(x_i)$ Fonction de variance au point expérimental x_i .
- $\text{Var}(y_i)$ Variance de la réponse expérimentale y_i au point expérimental x_i .

Remerciements

Nous remercions le Cémagref de Rennes pour sa collaboration et pour la fourniture des échantillons de sol.

Références

1. Roux, J. *Sci. Total Environm.* **1995**, *171*, 3-16.
 2. Fardeau, J. C.; Martinez, J. *Agronomie* **1996**, *16*, 153-166.
 3. Martinez, J. *J. Agric. Eng. Res.* **1997**, *66*, 51-62.
 4. L'Herroux, L. Thèse de Doctorat en Sciences de l'Université de Bretagne Occidentale, Décembre 1997.
 5. Mathieu, D.; Phan Tan Luu, R. Laboratoire de Méthodologie de la Recherche Expérimentale, Logiciel NEMROD, 1980, Université d'Aix-Marseille III.
 6. Le Garrec, H.; Giamarchi, P.; Cabon, J. Y.; Le Bihan, A. *Anal. Chem. Acta* **1998**, *368*, 59-70.
 7. Giamarchi, P.; Fakirian, A.; Chaouch, A. A.; Pouliquen, I.; Lesgards, G.; Sergent, M.; Phan Tan Luu, R. *Analisis* **1994**, *22*, 127-134.
 8. Araujo, P. W.; Bereton, R. G. *Trends Anal. Chem.* **1996**, *15*, 63-70.
 9. Phan Tan Luu, R.; Mathieu, D.; Sergent, M. Publication du LPRAI - Marseille, 1990.
 10. Phan Tan Luu, R. Dans : Actes du colloque « Optimisation et plans d'expériences », CNAM, Juin 1995, 7-15.
 11. Sergent, M.; Mathieu, D.; Phan Tan Luu, R.; Drava, D. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1995**, *27*, 153-162.
 12. Aguiar, P. F.; Bourguignon, B.; Khots, M. S.; Massart, D. L.; Phan Tan Luu, R. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **1995**, *30*, 199-210.
 13. Box, G. E.; Draper, N. R. In «Empirical model-building and response surfaces», Wiley, J. Eds., 1987.
 14. Haaland, P. D. In «Experimental design in biotechnology», Dekker, M. Eds., 1989.
 15. Fakirian, A.; Giamarchi, P.; Pouliquen, I.; Lesgards, G.; Sergent, M.; Phan Tan Luu, R. *Analisis* **1995**, *23*, 140-145.
-