



HAL
open science

Transport réactif en milieux poreux non saturés

Valérie Gujisaite

► **To cite this version:**

Valérie Gujisaite. Transport réactif en milieux poreux non saturés. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2008. Français. NNT : 2008INPL056N . tel-01752999

HAL Id: tel-01752999

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752999>

Submitted on 29 Mar 2018

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

NANCY UNIVERSITE - INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE
LORRAINE
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES INDUSTRIES CHIMIQUES
LABORATOIRE DES SCIENCES DU GENIE CHIMIQUE et
LABORATOIRE SOLS ET ENVIRONNEMENT
ECOLE DOCTORALE RP2E

THESE

Présentée en vue de l'obtention du titre de

DOCTEUR DE L'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Valérie GUJISAITE

Transport réactif en milieux poreux non saturés

Soutenue publiquement le 4 Novembre 2008 devant le jury composé de :

Rapporteurs : M. LEGRET (LCPC, Nantes)
C. DELOLME (ENTPE, Vaulx-en-Velin)
Examineurs : J. P. GAUDET (Université Joseph Fourier, Grenoble)
M. SARDIN (ENSIC-INPL, Nancy)
Directeurs de thèse : M. O. SIMONNOT (EEIGM-INPL, Nancy)
J. L. MOREL (ENSAIA-INPL, Nancy)
Invité : S. OUVRARD (ENSAIA-INPL, Nancy)

Remerciements

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (LSGC) ainsi qu'au Laboratoire Sols et Environnement (LSE), dans le cadre d'une bourse co-financée par le CNRS et la Région Lorraine. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail.

Je remercie tout d'abord mes directeurs de thèse, Marie-Odile Simonnot et Jean-Louis Morel, professeurs à l'INPL, ainsi que Stéphanie Ouvrard, pour leur encadrement et leur aide tout au long de ces années de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Michel Sardin, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de thèse, ainsi qu'à Michel Legret, Cécile Delolme et Jean-Paul Gaudet pour avoir accepté de juger mon travail.

Je tiens aussi à exprimer ma très grande reconnaissance à tous les membres du LSE et du LSGC pour leur chaleureux accueil.

Je remercie ainsi le personnel administratif des deux laboratoires, notamment : Claudine Pasquier, Josiane Moras, Annie Frey, Corinne Decruz et bien sûr Véronique Stolf (du LSGC), ainsi que : Severine, Liliane et Isabelle (du LSE).

J'adresse également mes sincères remerciements à Steve Pontvianne et Stephane Colin pour leur précieux soutien, lors des problèmes techniques rencontrés sur le montage expérimental.

Je remercie également l'atelier du LSGC, ainsi que Stephanie Pacault, Kevin Mozet, Christian Grandgirard et Xavier Framboisier (du LSGC), et aussi Adeline Bouchard et Bernard Colin (du LSE). Je n'oublie pas Matthieu Weber et Hakim Benhara pour l'électronique, et Alain, Olivier et Adrien pour l'informatique.

J'exprime aussi mes profonds remerciements à François Bartoli pour son aide, les discussions scientifiques et ses conseils. Merci également à Catherine pour son aide.

Je n'oublie pas les bons souvenirs partagés avec mes camarades de RU et lors des repas à l'INIST (merci à Alain, Jean-Claude, François, Thibault...). Ces quelques années ont été l'occasion de belles rencontres. Je remercie ainsi mes « collègues » thésards et stagiaires dont beaucoup sont devenus des amis et qui ont contribué à une très bonne ambiance de travail. Un grand merci à Karim (pour son soutien et ses encouragements), à Fred, Jordi, Paula, Félix, Safia, Bin, Laurent G, François D et Matthieu P, Fabien M, Marta, mais aussi à Viet, Romain et bien sûr Julien M. Je remercie également Nadia, Michel, Man, Mamadou, Magali, Fatiha, Charbel, Georges mais aussi Delphine M, Nabil, Joanna, Marianna, Neila, Cécile N, ainsi que Olivier H, Matthieu F et Mark. Je n'oublie pas les amis du LSE : Tanegmart, Sandrine, Vanessa, Marie-France, Jérôme P, Sophie M, Sophie G, Christophe B, Abdul, Abdou, Clémence, Aïda, Geoffroy, Ludovic F, Samira, Hicham, mais aussi Delphine D, Caroline et Samia, ainsi que ceux que j'ai cotoyés plus tardivement : Benjamin, David, Sophie R. Enfin merci également à Abir, Camille, Robert et Marie-Paule.

Une pensée aussi pour les ami(e)s qui m'ont soutenu depuis l'extérieur, en particulier Virginie, Steph, Martial, Sophie B et Nicolas, ainsi que Céline.

J'exprime enfin ma plus grande reconnaissance à ma famille et en particulier à mes parents, qui ont toujours été d'un grand soutien moral tout au long de ces années d'études.

Transport réactif en milieux poreux non saturés

Résumé : Ce travail vise à étudier le couplage entre écoulement et interactions physico-chimiques dans les sols, dans différentes conditions de saturation en eau, afin d'améliorer la prédiction du devenir des polluants. Il s'agit de comprendre en quoi le taux de saturation du milieu affecte la réactivité du sol vis-à-vis des polluants, et d'évaluer le pouvoir prédictif du transport de solutés réactifs étudié en milieu saturé sur la réactivité en conditions non saturées. Différents processus sont considérés : l'échange de cations calcium-zinc sur un milieu poreux modèle (sable-kaolinite), la sorption et désorption d'un composé organique sur une terre non contaminée, le transport de polluants prioritaires tels que les HAP sur une terre de friche industrielle. Dans chaque cas, des expériences en colonne de laboratoire ont été conduites en conditions d'écoulement saturé et non saturé permanent, permettant tout d'abord la caractérisation de l'hydrodynamique, puis l'étude du couplage avec la réactivité. Les courbes de percée obtenues ont été ensuite modélisées avec des codes tels que CXTFIT. On a montré l'influence de la teneur en eau du milieu sur le transport réactif, variable suivant le type de réaction considéré, la structure des milieux jouant également un rôle important. L'échange d'ions sur le milieu modèle n'est globalement pas affecté par la teneur en eau, dans une gamme proche de la saturation. En revanche, une plus forte sorption et une plus faible mobilisation des polluants organiques ont été observées en conditions non saturées. Le transport réactif de ces composés ne peut donc pas être prédit en conditions non saturées à partir de mesures en milieu saturé, qui peuvent surestimer le transport.

Mots clés : Milieux poreux, écoulement non saturé, expériences en colonne, transport réactif, échange d'ions, sorption/désorption, HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques), pollution des sols, modélisation

Reactive transport in unsaturated porous media

Abstract: The aim of this work was to study the link between water flow and physical and chemical interactions in soils under variably water flow conditions, in order to improve the prediction of contaminants fate. It deals with understanding how the porous media water content can modify soil reactivity towards contaminants, and assessing the possibility to predict reactivity under unsaturated conditions with reactive solute transport studied in saturated porous media. Various processes were considered: cations exchange calcium-zinc on a model porous media (sand-kaolinite), sorption and desorption of an organic compound on a non polluted soil, transport of priority contaminants such as PAHs on an industrial contaminated soil. In each case, experiments were carried out with soil columns at the laboratory scale under saturated and unsaturated steady-state flow conditions, in order to characterize at first hydrodynamics and then to study the link with reactivity. Modeling of the breakthrough curves was then performed with codes such as CXTFIT. We showed an influence of porous media water content on reactive transport which was different as a function of the interaction. Porous media structure must also be taken into account. Ions exchange on a model porous media was not globally modified by the water content varying in a range close to saturation. On the contrary, higher sorption and lower migration of organic contaminants were observed under unsaturated conditions. Reactive transport of these compounds cannot therefore be predicted under unsaturated conditions with tests performed on saturated porous media which may overestimate transport.

Keywords: Porous media, unsaturated flow, column experiments, reactive transport, ion exchanges, sorption/desorption, PAH, soil pollution, modeling

SOMMAIRE

Sommaire	7
Liste des figures	11
Liste des tableaux	14
Liste des symboles et abréviations utilisés	16
Introduction générale	20
<u>CHAPITRE I : Ecoulement d'eau et transport réactif en milieux poreux saturés ou non – Synthèse bibliographique</u>	22
INTRODUCTION	23
1. LE TRANSFERT HYDRIQUE EN MILIEU POREUX	23
1.1. LE SOL, UN MILIEU POREUX	23
1.1.1. <i>Caractéristiques générales</i>	23
1.1.2. <i>Quelques variables physiques fondamentales</i>	25
1.2. L'EAU DU SOL	25
1.2.1. <i>Teneur en eau</i>	25
1.2.2. <i>Potentiel de pression et rétention d'eau</i>	26
1.3. ECOULEMENT DE L'EAU DANS LE SOL NON SATURE	30
1.3.1. <i>Vitesses d'écoulement</i>	30
1.3.2. <i>Conductivité hydraulique</i>	30
1.3.3. <i>Equation générale des écoulements</i>	32
1.4. LES PROCESSUS DU TRANSFERT	33
1.5. CARACTERISATION DE L'ECOULEMENT A L'AIDE DE TRACEURS	34
1.6. MODELISATION DES TRANSFERTS EN MILIEU POREUX	35
1.6.1. <i>Approche mécaniste</i>	35
1.6.2. <i>Modèle systémique, étagé</i>	37
1.6.3. <i>Variation des paramètres des modèles en conditions saturées et non saturées</i>	40
2. INTERACTIONS ET TRANSPORT REACTIF	41
2.1. INTERACTIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES SOLUTES AVEC LA MATRICE SOLIDE	41
2.1.1. <i>Caractéristiques générales de la sorption à l'interface liquide-solide</i>	41
2.1.2. <i>Adsorption des ions</i>	42
2.1.3. <i>Modèles d'adsorption empiriques, isothermes d'adsorption</i>	44
2.1.4. <i>Modèles thermodynamiques</i>	46
2.2. TRANSFERT REACTIF	48
2.2.1. <i>Généralités</i>	48
2.2.2. <i>Influence des conditions d'écoulement sur le transport de solutés interactifs</i>	49
2.2.3. <i>Limitations de cinétique de transfert et non-équilibre</i>	51
2.3. MODELISATION DU TRANSPORT REACTIF, COUPLAGE ECOULEMENT-REACTIVITE CHIMIQUE	52

2.3.1. Approche globale	53
2.3.2. Approche géochimique	55
2.3.3. Limites des modèles de transport réactif et défis	55
3. CAS DU TRANSPORT DES HAP DANS LE SOL	56
3.1. GENERALITES SUR LES HAP	56
3.2. TRANSPORT DES HAP EN CONDITIONS SATUREES ET NON SATUREES	57
3.2.1. Transport des HAP dans les eaux	58
3.2.2. Sorption des HAP	58
3.2.3. Co-transport des HAP	60
3.2.4. Modélisation du transport des HAP	63
CONCLUSION	64
<u>CHAPITRE II : Matériels et méthodes</u>	66
INTRODUCTION	67
1. MATERIAUX ETUDIES	67
1.1. MILIEUX MODELES	67
1.1.1. Sable d'Hostun (S30)	67
1.1.2. Mélange sable + kaolinite	68
1.2. TERRE NON CONTAMINEE	69
1.3. TERRE DE COKERIE	70
2. MESURES DE CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES MILIEUX ETUDIES	72
2.1. DETERMINATION DE LA COURBE DE RETENTION D'EAU	72
2.1.1. Principe de la mesure	72
2.1.2. Modélisation de la courbe caractéristique d'humidité	73
2.1.3. Courbes de rétention d'eau des matériaux étudiés	74
2.2. MESURE DE LA CONDUCTIVITE HYDRAULIQUE A SATURATION	76
2.2.1. Principe de la mesure	76
2.2.2. Valeurs de K_s obtenues pour les matériaux d'étude	78
3. ETUDES EN COLONNE DE LABORATOIRE EN CONDITIONS SATUREES	79
4. ETUDES EN COLONNE DE LABORATOIRE EN CONDITIONS NON SATUREES	80
4.1. DESCRIPTION DU MONTAGE EXPERIMENTAL UTILISE	80
4.2. CONDUITE D'EXPERIENCES EN CONDITIONS NON SATUREES	81
5. EXPERIENCES REALISEES	82
5.1. EXPERIENCES DE TRAÇAGE	83
5.2. ECHANGES DE CATIONS	83
5.3. SORPTION ET DESORPTION D'UN COMPOSE ORGANIQUE	83
5.4. LIXIVIATION D'UNE TERRE CONTAMINEE EN HAP	84
5.5. CONDITIONS EXPERIMENTALES CHOISIES	85
5.6. REPRESENTATION DES RESULTATS	86
6. METHODES ANALYTIQUES	86
6.1. ANALYSES IONIQUES	86
6.2. ANALYSES DES COMPOSES ORGANIQUES	87
6.2.1. Analyse du 9-anthracène acide carboxylique	87

6.2.2. Analyse des HAP	87
6.2.3. Mesure du carbone organique total (COT)	88
7. CODES DE CALCUL UTILISES POUR LA MODELISATION DU TRANSPORT DE SOLUTES	89
7.1. MODELES SYSTEMIQUES	89
7.2. MODELES MECANISTES	90
8. RECAPITULATIF	92
<u>CHAPITRE III : Influence du taux de saturation d'un milieu poreux modèle sur les courbes de percée résultant d'un échange de cations</u>	93
INTRODUCTION	94
1. INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR L'HYDRODYNAMIQUE	94
1.1. TRAÇAGES EN CONDITIONS D'ÉCOULEMENT SATURÉ	94
1.1.1. Résultats des expériences de traçage en conditions saturées	94
1.1.2. Modélisation des résultats des traçages en conditions saturées	96
1.2. TRAÇAGES EN CONDITIONS D'ÉCOULEMENT NON SATURÉ	98
1.2.1. Résultats expérimentaux	98
1.2.2. Modélisation des résultats des traçages en conditions non saturées	99
1.3. COMPARAISON DES ÉCOULEMENTS A DIFFÉRENTES TENEURS EN EAU	103
2. ECHANGES CALCIUM - ZINC	105
2.1. MESURE DE LA CEC DU MILIEU SKA	105
2.2. DETERMINATION DE LA CONSTANTE D'ÉCHANGE CALCIUM – ZINC PAR MODELISATION AVEC LE CODE IMPACT	108
2.3. INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR LA CEC EXPLORÉE	110
2.3.1. Résultats expérimentaux	110
2.3.2. Modélisation de l'échange de cations à différentes teneurs en eau	114
2.4. COMPARAISON DES COURBES DE PERCÉE A DIFFÉRENTES TENEURS EN EAU	115
CONCLUSION	117
<u>CHAPITRE IV : Sorption/désorption d'un composé organique sur une terre non contaminée - Influence de la saturation en eau</u>	119
INTRODUCTION	120
1. CARACTERISATION DE LA REACTIVITE DU 9-ACA AVEC LE MILIEU CHE	120
2. CARACTERISATION DE L'HYDRODYNAMIQUE DU MILIEU CHE SATURÉ ET NON SATURÉ	122
2.1. MESURE DE DTS EN MILIEU CHE SATURÉ	123
2.1.1. Résultats des mesures de DTS	123
2.1.2. Influence du débit sur la DTS	124
2.1.3. Modélisation du traçage en conditions saturées	125
2.2. MESURE DE DTS EN MILIEU CHE NON SATURÉ	126
2.2.1. Résultats des mesures de DTS	126
2.2.2. Modélisation du traçage en conditions non saturées	127

2.3. COMPARAISON DE L'HYDRODYNAMIQUE EN MILIEU POREUX CHE SATURE ET NON SATURE	129
3. COUPLAGE INTERACTION – ECOULEMENT POUR LE SYSTEME MODELE CHE - 9-ACA	131
3.1. SORPTION-DESORPTION DU 9-ACA EN CONDITIONS D'ECOULEMENT SATURE	131
3.1.1. <i>Mesure de la réactivité</i>	131
3.1.2. <i>Etude de la dispersion</i>	133
3.1.3. <i>Modélisation des courbes de sorption et désorption du 9-ACA en conditions saturées</i>	133
3.2. SORPTION-DESORPTION DU 9-ACA EN MILIEU POREUX CHE NON SATURE	135
3.2.1. <i>Mesure de la réactivité</i>	135
3.2.2. <i>Etude de la dispersion</i>	137
3.2.3. <i>Modélisation des courbes de sorption et désorption du 9-ACA en conditions non saturées</i>	137
3.3. COMPARAISON ENTRE LES COURBES DE SORPTION DU 9-ACA EN MILIEU CHE SATURE ET NON SATURE	139
CONCLUSION	143
<u>CHAPITRE V : Transport des HAP dans un sol contaminé à différentes conditions de saturation</u>	144
INTRODUCTION	145
1. INFLUENCE DE LA TENEUR EN EAU SUR L'HYDRODYNAMIQUE	145
1.1. TRAÇAGES EN MILIEU HOM SATURE	146
1.1.1. <i>Résultats expérimentaux</i>	146
1.1.2. <i>Modélisation de la DTS en milieu HOM saturé</i>	147
1.2. TRAÇAGES EN MILIEU HOM NON SATURE	148
1.2.1. <i>Résultats expérimentaux</i>	148
1.2.2. <i>Modélisation de la DTS</i>	149
1.3. COMPARAISON DES ECOULEMENTS A DIFFERENTES TENEURS EN EAU	151
2. TRANSPORT DES HAP EN CONDITIONS D'ECOULEMENT SATURE	152
3. TRANSPORT DES HAP EN CONDITIONS D'ECOULEMENT NON SATURE ET COMPARAISON AVEC LES CONDITIONS SATUREES	158
3.1. TRANSPORT DES HAP EN MILIEU HOM NON SATURE	158
3.2. COMPARAISON DU TRANSPORT DES HAP EN MILIEU HOM SATURE ET NON SATURE	161
CONCLUSION	165
Conclusion générale	167
Références bibliographiques	172
ANNEXES	201

Liste des figures

Figure I.1.	Représentation d'une courbe de rétention d'eau	29
Figure I.2.	Modèle des mélangeurs en cascade	38
Figure I.3.	Modèle des mélangeurs en cascade avec échange	39
Figure I.4.	Processus contribuant au transport de solutés réactifs dans les agrégats de sol en milieu non saturé	49
Figure I.5.	Devenir des HAP dans le sol	57
Figure II.1.	Distribution granulométrique du sable S 30 (données fournisseur)	68
Figure II.2.	Observations du mélange de sable - kaolinite à la loupe binoculaire	69
Figure II.3.	Répartition massique des 16 HAP de la liste US-EPA dans le milieu HOM	71
Figure II.4.	Colonne utilisée pour la détermination de la courbe caractéristique d'humidité	73
Figure II.5.	Courbes de rétention d'eau moyennes des milieux étudiés, expérimentales et modélisées à l'aide de la relation de van Genuchten	75
Figure II.6.	Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la détermination de la conductivité hydraulique à saturation K_s	77
Figure II.7.	Schéma général du montage expérimental utilisé en conditions saturées	79
Figure II.8.	Schéma du montage expérimental permettant de travailler en conditions d'écoulement non saturé	81
Figure II.9.	Démarche du travail de thèse	82
Figure III.1.	Comparaison des courbes de DTS obtenues à des débits de 2,1 (Q_2) ; 3,1 (Q_3) et 4,1 (Q_4) mL min^{-1} , avec des colonnes CL_{gTS} contenant le milieu SKA	95
Figure III.2.	Exemple de courbes de percée obtenues pour des expériences à 3 mL min^{-1} en présence et en absence de tensiomètres (TS dans la légende)	96
Figure III.3.	Comparaison des courbes de DTS, expérimentales et simulées, en conditions saturées, en présence de tensiomètres, exemple pour un débit de 4,1 mL min^{-1}	97
Figure III.4.	Comparaison des courbes obtenues pour les expériences de DTS en conditions non saturées	99
Figure III.5.	Comparaison des courbes de percée expérimentales et simulées avec CXTFIT	100
Figure III.6.	Comparaison des courbes de DTS pour les expériences en conditions saturées et non saturées	104
Figure III.7.	Coefficient de dispersion et dispersivité en fonction de la teneur en eau, pour nos expériences avec le milieu SKA et pour Février (2001) avec un sol sableux grossier	105
Figure III.8.	Courbe de percée du calcium et du zinc lors d'un échange entre le calcium et le zinc sur une colonne CL_{gTS} contenant le milieu SKA	106
Figure III.9.	Comparaison des courbes de percée du calcium et du zinc dans le cas d'un échange entre le zinc et le calcium avec celles de la DTS pour une colonne CL_{gTS}	107
Figure III.10.	Courbes de percée du calcium et du zinc expérimentales et simulées lors d'un échelon de ZnCl_2 (échange du calcium par le zinc) pour une	109

	colonne CL_{gTS}	
Figure III.11.	Courbes de percée du calcium et du zinc expérimentales et simulées lors d'un échelon de $CaCl_2$ (échange du zinc par le calcium) pour une colonne CL_{gTS}	110
Figure III.12.	Comparaison des courbes de percée de la DTS et de l'échange calcium-zinc, pour l'expérience en conditions non saturées U1 ($\theta = 0,23$)	111
Figure III.13.	Comparaison des courbes d'évolution des concentrations en calcium et zinc pour un échelon de chlorure de zinc (échange du calcium par le zinc) en conditions non saturées	112
Figure III.14.	Comparaison des courbes d'évolution des concentrations en calcium et zinc pour un échelon de chlorure de calcium (échange du zinc par le calcium) en conditions non saturées	112
Figure III.15.	Evolution de la capacité d'échange cationique mise en jeu en fonction de la teneur en eau	113
Figure III.16.	Comparaison des concentrations en calcium et zinc obtenues en conditions saturées et non saturées pour un échelon de chlorure de zinc (échange du calcium par le zinc)	116
Figure III.17.	Comparaison des concentrations en calcium et zinc en conditions saturées et non saturées pour un échelon de chlorure de calcium (échange du zinc par le calcium)	116
Figure IV.1.	Sorption et désorption du 9-ACA sur une petite colonne de terre de Chenevières	121
Figure IV.2.	Exemple de courbes de DTS obtenues pour un débit voisin de 4 mL min^{-1} en milieu poreux saturé	123
Figure IV.3.	Comparaison des courbes de DTS obtenues à deux débits (Q_2 et Q_4 , 2 et 4 mL min^{-1}) en présence de tensiomètres, milieu CHE saturé	124
Figure IV.4.	Comparaison des DTS expérimentales et simulées avec CXTFIT, milieu CHE saturé, débit $3,8 \text{ mL min}^{-1}$	125
Figure IV.5.	Courbes de DTS pour une expérience en conditions non saturées, milieu CHE, débit $1,45 \text{ mL min}^{-1}$	127
Figure IV.6.	Comparaison des DTS expérimentales et simulées avec CXTFIT, milieu CHE non saturé, à $1,45 \text{ mL min}^{-1}$	128
Figure IV.7.	Comparaison des courbes expérimentales et calculées avec le modèle MIM utilisant les paramètres hydrodynamiques déterminés en conditions saturées	128
Figure IV.8.	Comparaison des courbes de DTS en conditions d'écoulement saturé et non saturé	130
Figure IV.9.	Courbes normées de sorption et désorption du 9-ACA, en milieu CHE saturé pour une expérience conduite à un débit de $3,9 \text{ mL min}^{-1}$	132
Figure IV.10.	Comparaison des courbes de percée de la DTS et DTR en milieu CHE saturé pour une expérience à $3,9 \text{ mL min}^{-1}$	133
Figure IV.11.	Comparaison des courbes expérimentales et simulées avec CXTFIT de sorption et désorption du 9-ACA, milieu CHE saturé, débit $3,9 \text{ mL min}^{-1}$	134
Figure IV.12.	Courbes normées de sorption et désorption du 9-ACA, obtenues pour une expérience en milieu CHE non saturé, débit $1,45 \text{ mL min}^{-1}$	136
Figure IV.13.	Comparaison des courbes de DTS et DTR en milieu CHE non saturé, débit $1,45 \text{ mL min}^{-1}$	137
Figure IV.14.	Comparaison des courbes expérimentales et simulées avec CXTFIT de	138

	sorption et désorption du 9-ACA en milieu CHE non saturé, débit $1,45 \text{ mL min}^{-1}$	
Figure IV.15.	Comparaison des courbes de sorption et désorption du 9-ACA obtenues en conditions d'écoulement saturé et non saturé	140
Figure IV.16.	Gamme de teneur en eau étudiée en conditions non saturées sur la courbe de rétention d'eau du milieu CHE	142
Figure V.1.	Exemple de DTS mesurée en milieu HOM saturé, colonne avec fritté de $140 \mu\text{m}$, débit $3,4 \text{ mL min}^{-1}$	146
Figure V.2.	Comparaison des courbes de percée expérimentales et simulées avec CXTFIT pour une expérience en conditions d'écoulement saturé à $3,4 \text{ mL min}^{-1}$	147
Figure V.3.	Courbes de la DTS obtenues pour le milieu HOM non saturé, débit $2,9 \text{ mL min}^{-1}$	149
Figure V.4.	Simulation des courbes de DTS en conditions d'écoulement non saturé à $2,9 \text{ mL min}^{-1}$, avec CXTFIT	150
Figure V.5.	Comparaison des courbes de DTS obtenues en conditions saturées et non saturées	152
Figure V.6.	Répartition massique des HAP dans le milieu HOM	153
Figure V.7.	Evolution de la concentration de l'acénaphène (ACE), du pyrène (PYR) et du fluoranthène (FLA) en fonction du volume percolé réduit, pour l'expérience en conditions saturées avec un fritté de $0,5 \mu\text{m}$ en tête de colonne - débit de $3,1 \text{ mL min}^{-1}$	154
Figure V.8.	Evolution des concentrations exprimées en % de solubilité du fluoranthène, du pyrène et de l'acénaphène en fonction du volume percolé réduit, pour les deux lixiviations conduites en conditions d'écoulement saturé	155
Figure V.9.	Comparaison de l'évolution de la concentration massique totale des 16 HAP et du COT en fonction du volume percolé réduit pour les deux expériences en conditions saturées	157
Figure V.10.	Evolution des concentrations en ACE, FLA et PYR en fonction du volume percolé réduit, pour l'expérience en conditions non saturées à 3 mL min^{-1} (LQ : limite de quantification)	159
Figure V.11.	Evolution de la concentration massique totale des 16 HAP en fonction du volume élué réduit, en conditions d'écoulement non saturé - débit de 3 mL min^{-1}	160
Figure V.12.	Comparaison de l'évolution de la concentration en HAP et en COT en fonction du volume percolé réduit pour la lixiviation en conditions non saturées - débit de 3 mL min^{-1}	161
Figure V.13.	Comparaison de l'évolution de la concentration totale en HAP en fonction du volume percolé réduit en milieu HOM saturé et non saturé	162
Figure V.14.	Comparaison des courbes de percée en concentration de l'acénaphène, du fluoranthène et du pyrène en milieu HOM saturé et non saturé	162
Figure V.15.	Comparaison de l'évolution de la somme des concentrations en acénaphène, fluoranthène et pyrène en fonction du volume percolé réduit en milieu HOM saturé et non saturé	163
Figure V.16.	Comparaison de l'évolution de la concentration en COT en fonction du volume percolé réduit pour les trois expériences de lixiviations effectuées avec le milieu HOM	164

Liste des tableaux

Tableau I.1.	Exemples d'études sur l'influence de θ sur K_d	50
Tableau II.1.	Composition chimique type du sable S 30 (données fournisseur)	68
Tableau II.2.	Caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon de terre étudié	70
Tableau II.3.	Caractéristiques physico-chimiques du milieu HOM	71
Tableau II.4.	Paramètres de la relation de van Genuchten pour les milieux étudiés	74
Tableau II.5.	Conductivité hydraulique à saturation moyenne des matériaux étudiés	78
Tableau II.6.	Quelques propriétés chimiques du 9-ACA (Jonassen, 2003 ; Kimura et al., 2003)	84
Tableau II.7.	Conditions opératoires utilisées pour les expériences en colonne sur les trois milieux en conditions d'écoulement saturé et non saturé	85
Tableau III.1.	Conditions opératoires et résultats des expériences de traçage en colonnes de milieu SKA équipées de tensiomètres (CL_{gTS}) en conditions d'écoulement saturé	94
Tableau III.2.	Paramètres de simulation des courbes de DTS en conditions saturées	97
Tableau III.3.	Conditions opératoires et paramètres hydrodynamiques en conditions non saturées	98
Tableau III.4.	Principaux paramètres hydrodynamiques déterminés pour les trois expériences en conditions non saturées (modèle MIM)	101
Tableau III.5.	Récapitulatif des principaux résultats relatifs à l'hydrodynamique en conditions saturées et non saturées	103
Tableau III.6.	Résultats du calcul de la CEC pour les expériences d'échanges calcium/zinc en conditions saturées, avec les colonnes CL_{gTS}	107
Tableau III.7.	Mécanismes réactionnels en solution et dans la colonne	108
Tableau III.8.	Paramètres obtenus pour les simulations avec IMPACT	109
Tableau III.9.	Résultats du calcul de la capacité d'échange de cations CEC pour les trois expériences en conditions d'écoulement non saturé	113
Tableau III.10.	Résultats des essais de simulation en conditions non saturées	114
Tableau III.11.	Récapitulatif des principaux résultats relatifs à l'échange calcium – zinc en conditions saturées et non saturées	115
Tableau IV.1.	Résultats des expériences préliminaires en petite colonne (milieu CHE)	121
Tableau IV.2.	Conditions opératoires des expériences avec le milieu CHE saturé ou non	122
Tableau IV.3.	Données et résultats des DTS mesurées avec le milieu CHE saturé	124
Tableau IV.4.	Paramètres de simulation des DTS en conditions saturées, milieu CHE	126
Tableau IV.5.	Principaux paramètres de simulation avec CXTFIT pour les expériences en conditions non saturées, milieu CHE	129
Tableau IV.6.	Récapitulatif des principaux résultats relatifs à l'hydrodynamique pour les expériences effectuées en conditions saturées et non saturées	130
Tableau IV.7.	Résultats des expériences de DTR en conditions saturées	132
Tableau IV.8.	Paramètres des simulations pour les DTR en milieu CHE saturé, CXTFIT, modèle MIM	135
Tableau IV.9.	Résultats des expériences de DTR en milieu CHE non saturé	136

Tableau IV.10.	Paramètres des simulations pour les DTR en conditions non saturées (CXTFIT, modèle MIM)	139
Tableau IV.11.	Récapitulatif des principaux résultats relatifs à l'écoulement et à la rétention	140
Tableau V.1.	Conditions opératoires des expériences en milieu HOM saturé ou non	145
Tableau V.2.	Résultats des expériences de traçage, milieu HOM saturé	146
Tableau V.3.	Principaux paramètres issus de la simulation des DTS en milieu HOM saturé, CXTFIT, modèle MIM	148
Tableau V.4.	Paramètres issus de la simulation des DTS en milieu HOM non saturé avec CXTFIT	150
Tableau V.5.	Récapitulatif des principaux résultats relatifs à l'hydrodynamique pour les traçages du milieu HOM saturé ou non	151
Tableau V.6.	Conditions opératoires des expériences de lixiviation en milieu HOM saturé	153
Tableau V.7.	Bilan de matière sur la sortie des HAP en conditions d'écoulement saturé (pour un volume élué de 9,6 L, soit environ 14 V_0)	156
Tableau V.8.	Conditions expérimentales pour la lixiviation en conditions non saturées	158
Tableau V.9.	Bilan de matière pour l'expérience en milieu HOM non saturé	160
Tableau V.10.	Récapitulatif des principaux résultats obtenus à l'issue des expériences en milieu HOM saturé ou non	161

Liste des symboles et abréviations utilisés

<u>Symbole</u>	<u>Signification</u>	<u>Dimension</u>
α_e	coefficient d'échange entre eau mobile et immobile	T^{-1}
β	coefficient de partition adimensionnel	-
δ	épaisseur de la couche limite	L
ε	porosité	-
λ	dispersivité	L
μ_n	moment d'ordre n	T^n
θ	teneur en eau volumique	$L^3 L^{-3}$
Θ_{re}	teneur en eau réduite	-
θ_{im}	teneur en eau volumique immobile	$L^3 L^{-3}$
θ_m	teneur en eau volumique mobile	$L^3 L^{-3}$
θ_r	teneur en eau résiduelle	$L^3 L^{-3}$
θ_s	teneur en eau volumique à saturation	$L^3 L^{-3}$
ρ_d	masse volumique sèche	$M L^{-3}$
ρ_s	masse volumique du solide	$M L^{-3}$
ρ_e	masse volumique du liquide	$M L^{-3}$
σ	variance de la distribution	T^2
ω	coefficient d'échange adimensionnel entre les deux régions d'eau	-
A	section de colonne	L^2
C	concentration du soluté dans la phase liquide	$M L^{-3}$
C_{im}	concentration en soluté dans l'eau immobile	$M L^{-3}$
C_m	concentration en soluté dans l'eau mobile	$M L^{-3}$
C_0	concentration initiale en soluté	$M L^{-3}$
C_t	concentration totale en soluté	$M L^{-3}$
CEC	Capacité d'Echange Cationique	$M M^{-1}$
D	coefficient de dispersion	$L^2 T^{-1}$
D_m	coefficient de dispersion dans la phase mobile	$L^2 T^{-1}$
Da	nombre de Damköhler	-
$d^{\circ}sat$	degré de saturation en eau	-
d_p	diamètre moyen des particules	L
f	fraction de sites de sorption en équilibre avec la phase liquide mobile	-
f_{oc}	fraction massique de carbone organique	-
g	accélération de la pesanteur	$L T^{-2}$
h	pression de l'eau du sol (en hauteur d'eau)	L
H	charge hydraulique	L
J	nombre de mélangeurs en série	-
$K(\theta)$	conductivité hydraulique	$L T^{-1}$
K_d	coefficient de distribution du soluté entre phases liquide et solide	$L^3 M^{-1}$
K_{oc}	coefficient de partage carbone organique / eau	$L^3 M^{-1}$
K_{ow}	coefficient de partage octanol / eau	-
K_s	conductivité hydraulique à saturation	$L T^{-1}$
K_w	constante d'équilibre de dissociation de l'eau	-
L	longueur de la colonne	L
M_e	masse de la phase liquide	M

M_s	masse de la phase solide	M
P	pression	$M L^{-1} T^{-2}$
Pe	nombre de Péclet	-
Q	débit volumique	$L^3 T^{-1}$
q	vitesse de Darcy	$L T^{-1}$
R	facteur de retard du soluté réactif par rapport à l'eau	-
Re	nombre de Reynolds	-
S	quantité de soluté sorbé	$M M^{-1}$
t	temps	T
t_a	temps caractéristique de la cinétique du processus d'adsorption	T
t_α	temps caractéristique d'échange entre régions mobile et immobile	T
t_{conv}	temps convectif moyen	T
t_D	temps caractéristique de la dispersion hydrodynamique	T
t_M	temps caractéristique de transfert global	T
t_m	temps de séjour dans la phase mobile	T
t_r	temps de rétention	T
t_s	temps de séjour	T
v	vitesse de circulation de l'eau dans les pores	$L T^{-1}$
v_m	vitesse d'écoulement dans la phase mobile	$L T^{-1}$
V	volume	L^3
V_0	volume d'eau contenu dans la colonne	L^3
V_a	volume de la phase gazeuse	L^3
V_e	volume de la phase liquide	L^3
V_p	volume poreux	L^3
V_t	volume total apparent	L^3
z	profondeur	L
W	teneur en eau massique	$M M^{-1}$

Abréviation Signification

CDE	Modèle de Convection-Dispersion
COT	Carbone Organique Total
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
MIM	Modèle de Convection-Dispersion à deux régions d'eau Mobile-Immuable

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les pays industrialisés comptent de nombreux sites anciens ou en activité sur lesquels se trouvent des terrains pollués. Or la pollution des sols menace le bon fonctionnement des écosystèmes et *in fine* la santé humaine. En effet, certains polluants particulièrement toxiques et persistants risquent d'être transférés vers les organismes et/ou de migrer sur de longues distances et de contaminer les nappes. Par conséquent, la prédiction du devenir des polluants, c'est-à-dire de leur transport et de leur éventuelle dégradation dans le sol, est une question à fort enjeu environnemental, sanitaire et économique. Cette problématique constitue l'un des axes du Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles, GISFI (www.gisfi.fr), dans lequel s'inscrit ce travail, soutenu par le CNRS et la Région Lorraine.

Le transport des polluants résulte du couplage entre le transport de fluides vecteurs (eau, gaz) et les interactions bio-physico-chimiques entre les polluants et les phases solides du sol (minéraux, matières organiques, organismes). En raison de la complexité du milieu, du grand nombre d'interactions possibles, du caractère transitoire des écoulements et des échelles spatiales et temporelles mises en jeu, il est difficile de mettre en œuvre des expérimentations en vraie grandeur pour comprendre et prévoir ce transport. La plupart des expérimentations est effectuée à l'échelle du laboratoire, depuis le réacteur fermé jusqu'à la colonne, de quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres de hauteur. L'expérimentation en colonne, qui repose sur les concepts de la chromatographie, permet d'étudier en conditions parfaitement contrôlées le couplage entre l'écoulement (unidirectionnel) et les interactions. La plupart du temps, la colonne est saturée en eau, autrement dit l'espace poral est rempli d'eau, et l'écoulement est permanent.

Or, sur le terrain, la partie superficielle du sol, ou zone non saturée, contient dans son espace poral de l'eau et de l'air. Cette zone non saturée a été largement étudiée du point de vue de la physique des écoulements, en vue de prédire le mouvement de l'eau. Ainsi, la connaissance des écoulements en milieu non saturé a beaucoup progressé, depuis les années 70, période où l'on a commencé à concevoir des modèles réalistes de simulation numérique. Les études effectuées en laboratoire et sur site ont en particulier montré la présence d'eau immobile, accessible uniquement par diffusion transversale et l'existence de flux préférentiels résultant de l'hétérogénéité des propriétés des sols. Les processus hydrodynamiques mis en jeu pour le transport sont principalement de type advectif et dispersif. Ces dernières années ont vu un important développement des modèles hydrodynamiques en conditions non saturées pour la prédiction du devenir de polluants dans l'environnement. Le modèle le plus largement utilisé est, pour le transport des solutés, le modèle de convection-dispersion couplé avec l'équation de Richards, pour l'écoulement de l'eau.

Le transport de polluants dans la zone non saturée implique non seulement la compréhension et la modélisation du flux hydrique, mais aussi du couplage entre l'écoulement et les interactions bio-physico-chimiques dans ces conditions. La présence d'une phase gazeuse dans le milieu modifie non seulement la répartition des phases et donc les contacts entre la matrice solide et la solution de sol, mais aussi la nature et l'intensité des échanges et des interactions qui peuvent s'y dérouler. L'accessibilité des sites réactifs peut ainsi être modifiée et les transferts peuvent alors être limités. Il est donc indispensable de maîtriser l'expérimentation et la modélisation en milieu non saturé pour quantifier les processus de transfert. On peut aussi s'interroger sur le pouvoir prédictif du couplage écoulement-interaction étudié en milieu saturé sur les processus en zone non saturée.

Autrement dit, suffit-il d'effectuer une expérience en colonne de laboratoire en milieu poreux saturé pour prédire le transport de solutés réactifs en zone non saturée ?

Cette question est le cœur de la problématique qui a donné lieu à ce travail de thèse. Notre travail vise ainsi à étudier le couplage entre écoulement et interactions physico-chimiques, en associant les concepts du génie des procédés et de la science du sol. L'objectif général de la thèse est de comprendre en quoi le taux de saturation du milieu affecte la réactivité du sol vis-à-vis des polluants. Une démarche expérimentale novatrice a ainsi été mise en place pour caractériser et modéliser le couplage chimie-transport en milieu non saturé.

Le couplage entre écoulement et réactivité a été étudié en conditions saturées et non saturées, par des expériences en colonnes et par l'utilisation de modèles. Nous avons toutefois réduit la complexité des phénomènes en travaillant en régime d'écoulement permanent, c'est-à-dire à teneur en eau constante. En premier lieu, nous avons étudié deux systèmes modèles, selon la tradition du génie des procédés. L'avantage de tels systèmes est de permettre de travailler en conditions parfaitement contrôlées. Nous nous sommes intéressés à :

- l'effet de la teneur en eau du milieu poreux sur l'échange de cations calcium-zinc, sur un mélange de sable et d'argile ;
- l'influence de l'état de saturation du milieu poreux sur les phénomènes d'adsorption / désorption, en considérant la rétention d'un contaminant organique modèle sur un échantillon de terre non polluée ;

Ensuite, nous sommes passés à un système réel, plus complexe, en étudiant :

- l'effet de la teneur en eau du milieu sur la lixiviation de polluants tels que les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), contenus dans un échantillon de terre polluée, issue d'une friche industrielle.

Dans ces trois cas, les résultats obtenus en conditions d'écoulement saturé et non saturé ont été comparés, afin de mettre en évidence d'éventuelles différences de comportement. On cherche en particulier à voir s'il est possible de prédire la réactivité d'un soluté réactif en milieu non saturé à partir de la seule connaissance de son interaction en conditions d'écoulement saturé. Par ailleurs, dans chacun des cas étudiés, l'hydrodynamique du système a tout d'abord été étudiée et caractérisée à l'aide d'une démarche expérimentale et numérique. Puis, le couplage avec la réactivité a été abordé.

Ce mémoire est structuré en cinq parties.

- Le premier chapitre présente une revue de la bibliographie, concernant l'écoulement d'eau et le transport réactif en milieux poreux saturés et non saturés.
- Le second chapitre décrit en détail les matériaux utilisés dans ce travail, avec leurs caractérisations physico-chimiques et hydriques, ainsi que les montages expérimentaux utilisés et la méthodologie adoptée.
- L'objectif du troisième chapitre est d'étudier l'influence du taux de saturation en eau d'un milieu poreux modèle sur les courbes de percée résultant d'un échange de cations.
- Le quatrième chapitre a pour objet de déterminer l'influence de la saturation en eau sur la sorption et désorption d'un composé organique sur une terre non contaminée.
- Enfin le dernier chapitre permet l'étude du transport de HAP dans un sol pollué à différentes conditions de saturation.

CHAPITRE I

Ecoulement d'eau et transport réactif en milieux poreux saturés ou non Synthèse bibliographique

Introduction

Le devenir des polluants dans les sols est une question à fort enjeu environnemental et économique. En effet, la présence de polluants dans ces milieux induit un certain nombre de risques liés à la perturbation du fonctionnement des écosystèmes, menaçant *in fine* la santé humaine. Ces polluants peuvent être de natures très variées, selon les usages affectés aux sols considérés depuis des décennies. On rencontre aussi bien des composés organiques et minéraux. Dans les sols de friches industrielles, il peut s'agir d'hydrocarbures de toutes sortes, de métaux, d'arsenic et de cyanure. Certains composés sont particulièrement persistants comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les métaux présents dans les friches d'anciennes usines à gaz et cokeries.

Les mécanismes impliqués dans le devenir des espèces chimiques dans les milieux poreux sont liés à la fois à leur transport par les phases mobiles, liquide, colloïdale, parfois gazeuse, et aux interactions et réactions biologiques et chimiques auxquelles elles participent. La compréhension de ces mécanismes est primordiale, d'une part pour prévoir les risques de dissémination de la pollution et, d'autre part, pour élaborer des stratégies de remédiation des sites pollués. L'étude de ces mécanismes est souvent limitée aux milieux poreux saturés en eau. Or, la présence d'une phase gazeuse au sein du milieu poreux est susceptible de modifier non seulement les contacts entre les agrégats de sol et la solution, mais également les échanges et les interactions qui peuvent s'y produire. L'étude de la migration des polluants dans la zone non saturée du sol apparaît donc comme une préoccupation majeure.

La description du transport de solutés implique la caractérisation hydrodynamique du sol car l'eau est le vecteur principal des solutés, ainsi que les interactions de ces composés avec la matrice solide du sol. Nous nous intéresserons ainsi dans un premier temps à l'écoulement de l'eau en milieu poreux en présentant ses aspects théoriques et bibliographiques, et dans un second temps aux interactions et au transport réactif dans le sol avec sa modélisation. Puis nous terminerons par le cas particulier du transport des HAP.

1. Le transfert hydrique en milieu poreux

1.1. Le sol, un milieu poreux

1.1.1. Caractéristiques générales

Le sol peut être défini comme « le produit, remanié et organisé, de l'altération de la couche superficielle de la croûte terrestre, essentiellement sous l'action d'agents climatiques et biologiques » (Musy et Soutter, 1991). A la surface de la Terre, il existe un grand nombre de types de sols (FAO, 2006), formés depuis des millénaires. A l'échelle macroscopique, le sol est généralement organisé en couches horizontales ou horizons, résultant de l'altération.

Le sol interagit avec l'atmosphère et les autres éléments de l'écosystème dans lequel il s'insère, ainsi qu'avec les eaux souterraines. Il est le siège de nombreux phénomènes et d'échanges de matière et d'énergie. C'est un milieu hétérogène à l'échelle microscopique, discontinu et structuré ; ses caractéristiques varient dans l'espace et dans le temps. Il

représente également un milieu de développement pour un grand nombre d'organismes vivants. Le sol peut ainsi jouer le rôle de « réacteur biogéochimique polyphasé ouvert » (Calvet, 2003a). Il forme un milieu poreux complexe, en raison de sa structure, de sa composition et de sa variabilité spatio-temporelle.

De plus, il est affecté par l'usage dont il est porteur : on distingue par exemple les sols de prairie ou de forêts, les sols agricoles, les sols urbains, et parmi eux les sols de friches industrielles dont le profil est souvent perturbé en raison de remaniements (Girard *et al.*, 2005).

Le sol est un milieu poreux triphasique, comportant :

- une matrice solide, constituée d'éléments minéraux et organiques ;
- une phase gazeuse, dont la composition est généralement voisine de celle de l'atmosphère, mais dépend également de l'activité biologique ;
- une phase liquide, souvent désignée sous le terme de « solution du sol ».

Parmi les constituants inorganiques du sol, on distingue deux catégories de minéraux, les minéraux primaires, peu ou pas altérés, et les minéraux secondaires qui résultent de processus de genèse mettant en jeu diverses transformations physiques et chimiques (altérations, précipitations...). Les minéraux des sols contiennent essentiellement des liaisons Si-O et Al-O, les plus abondants étant notamment le quartz et les feldspaths. Ce sont principalement des minéraux argileux, des oxydes, des hydroxydes et des carbonates.

La matière organique du sol est composée de biopolymères : lignine, cellulose, protéines, ainsi que d'un grand nombre de macromolécules complexes provenant de la dégradation de plantes et organismes vivants, désignées par le terme « substances humiques ». Ces dernières sont elles-mêmes divisées en acides humiques (solubles à pH élevé), acides fulviques (solubles dans les acides et les bases) et humine (insoluble en milieu alcalin et acide).

Au niveau élémentaire, la matière organique contient du carbone (40 à 50 % en masse), de l'hydrogène, de l'azote, de l'oxygène et du phosphore, ainsi que du soufre, elle présente ainsi une certaine polarité.

La composition granulométrique du sol, exprimée en pourcentage des trois principales fractions inférieures à 2 mm de diamètre, à savoir l'argile (< 2 μm), le limon (2 à 50 μm) et le sable (50 μm à 2 mm), permet de déterminer sa texture. L'arrangement spatial des constituants de la phase solide et les liaisons entre eux déterminent la structure du milieu poreux.

Le volume occupé par les phases liquide et gazeuse constitue l'espace poral du milieu, au travers duquel s'opèrent les processus d'écoulement.

Le sol est en effet soumis à des mouvements d'eau entre sa surface et le niveau de la nappe phréatique. On distingue en général :

- la **zone non saturée**, dans les premières couches du sol, (près de la surface, jusqu'à quelques mètres de profondeur), dans laquelle l'eau n'occupe qu'une partie de la porosité, le reste étant occupé essentiellement par de l'air ;
- la **zone saturée**, dans les couches plus profondes, où l'ensemble des pores est rempli d'eau.

1.1.2. Quelques variables physiques fondamentales

Les variables caractéristiques du sol sont principalement la masse volumique sèche ρ_d et la porosité ε .

La **masse volumique sèche** (exprimé en g cm^{-3}) est définie comme le rapport entre la masse des solides M_s et le volume total de sol V_t :

$$\rho_d = \frac{M_s}{V_t} \quad (\text{éq. I-1})$$

La **porosité** constitue un indice du volume relatif des vides dans le sol ; elle est définie comme le rapport adimensionnel du volume des vides sur le volume total de sol :

$$\varepsilon = \frac{V_a + V_e}{V_t} \quad (\text{éq. I-2})$$

où V_a et V_e correspondent respectivement au volume de phase gazeuse et de phase liquide.

Elle est également reliée à la masse volumique sèche par la relation suivante :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (\text{éq. I-3})$$

avec ρ_s représentant la masse volumique de solide ($\rho_s = \frac{M_s}{V_s}$ où V_s est le volume de solide),

dont la valeur est souvent prise égale à $2,65 \text{ g cm}^{-3}$ pour un sable, constitué de grains de quartz.

La porosité varie généralement entre 0,3 et 0,6 et permet de définir le **volume poreux** V_p , selon la relation :

$$V_p = V_a + V_e = \varepsilon V_t \quad (\text{éq. I-4})$$

1.2. L'eau du sol

La composition de la phase liquide du sol résulte des interactions entre les différents composants du milieu poreux (dissolution des minéraux solides, échange avec les argiles, activité microbienne de minéralisation des substances organiques...). Les principaux ions contenus dans la solution de sol, que l'on désignera plutôt par le terme « eau du sol », sont : H^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ et NH_4^+ , pour les cations, et OH^- , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- et CO_3^{2-} , pour les anions (Musy et Soutter, 1991).

Un état de saturation donné est caractérisé par la quantité d'eau contenue dans le sol, teneur volumique ou massique et par son état énergétique ou potentiel de pression de l'eau.

1.2.1. Teneur en eau

La proportion d'eau dans le milieu peut être donnée par deux grandeurs :

- la **teneur en eau volumique**, rapport du volume de phase liquide au volume total de l'échantillon de sol :

$$\theta = \frac{V_e}{V_t} \quad (\text{éq. I-5})$$

- la **teneur en eau massique**, rapport de la masse de la phase liquide à la masse de solide :

$$W = \frac{M_e}{M_s} \quad (\text{éq. I-6})$$

Ces deux grandeurs sont reliées entre elles par la relation suivante :

$$\theta = W \frac{\rho_d}{\rho_e} \quad (\text{éq. I-7})$$

où ρ_e est la masse volumique de l'eau ($\rho_e = 1 \text{ g cm}^{-3}$ à 20°C).

La teneur volumique en eau varie entre la **teneur en eau résiduelle** θ_r et la **teneur en eau à saturation** θ_s . Cette dernière n'est jamais strictement égale à la porosité géométrique ε , mais plutôt inférieure dans les conditions naturelles en raison d'un piégeage d'air dans la matrice poreuse du sol au cours des cycles d'infiltration et de drainage (Musy et Soutter, 1991). Pour des sols sableux, la valeur de θ_s est généralement comprise entre 0,35 et 0,5 (Calvet, 2003b).

Cependant, toute l'eau ne participe pas à l'écoulement. On distingue : l'eau libre, qui peut se déplacer par gravité ou sous l'effet d'un gradient de pression, et l'eau liée, retenue par capillarité et/ou adsorption. L'importance de cette dernière fraction dépend de la forme, de l'arrangement relatif et de la distribution de taille des particules du sol (masse volumique sèche, surface spécifique, connectivité des pores...).

On définit alors θ_m et θ_{im} , qui sont respectivement la teneur en eau volumique mobile et en eau immobile :

$$\theta = \theta_m + \theta_{im} \quad (\text{éq. I-8})$$

La fraction d'eau mobile θ_m/θ est un paramètre important pour l'étude du transport de solutés.

1.2.2. Potentiel de pression et rétention d'eau

1.2.2.1. Etat énergétique

L'état énergétique de l'eau dans le sol s'exprime principalement par le potentiel de gravité et le potentiel de pression de l'eau. La somme de ces deux grandeurs correspond au gradient de potentiel global ou charge hydraulique, H.

La contribution éventuelle due à un potentiel osmotique est négligeable dans l'hypothèse d'une concentration de la solution de sol homogène. De même, l'énergie cinétique de l'eau est négligeable devant l'énergie potentielle, du fait de vitesses d'écoulement suffisamment faibles.

Le **potentiel de pression** est exprimé par h , qui représente la charge hydraulique relative de l'eau du sol :

$$h = \frac{P_e - P_{atm}}{\rho_e \cdot g} \quad (\text{éq. I-9})$$

où g est l'accélération de la pesanteur, P_e la pression de l'eau du sol, P_{atm} la pression atmosphérique.

En pédologie, on rencontre souvent « pF », qui est le logarithme de la charge hydraulique relative h , exprimée en cm d'eau.

La valeur de h dépend de la teneur en eau, θ .

En milieu non saturé, h est une grandeur négative, puisque $P_e < P_{atm}$, on parle alors de **suction ψ** (grandeur positive, telle que $\psi = -h$). Cette grandeur correspond à un potentiel matriciel, provoqué par les phénomènes de capillarité et d'adsorption de l'eau sur les particules du sol. Ces forces capillaires jouent un rôle important dans la zone non saturée, alors qu'en milieu saturé les forces de gravité représentent le principal moteur des écoulements.

1.2.2.2. Rétenion capillaire

La rétenion de l'eau dans l'espace poral du sol est due à la formation de ménisque à l'interface eau-air. On assimile généralement les pores à des tubes capillaires. La loi de Jurin, donne la hauteur d'ascension capillaire de l'eau h en fonction du rayon du pore au niveau du ménisque, r :

$$h = \frac{2 \gamma_e \cos \phi}{r \rho_e g} \quad (\text{éq. I-10})$$

où ϕ correspond à l'angle de raccordement du ménisque avec la paroi solide et γ_e est la tension superficielle de l'eau (0,073 N m⁻¹ à 20°C).

Un pore va drainer quand le cosinus de l'angle ϕ atteint un maximum de 1 et par conséquent pour un angle de contact nul.

Cette loi, importante pour la connaissance du comportement hydrostatique des sols, permet de relier aisément la pression de l'eau du sol avec le rayon des pores, notamment dans le cas de liquides mouillant la paroi (comme de l'eau et des parois de minéraux ou surfaces hydrophiles). Elle a été utilisée entre autres par Powis (Powis, 2001).

1.2.2.3. Courbe de rétenion d'eau

La variation entre le potentiel matriciel ou tension de l'eau dans le sol (h) en fonction de la teneur en eau volumique (θ) est appelée **courbe de rétenion d'eau** ou courbe caractéristique d'humidité du sol, comme expliqué notamment par Barbour (Barbour, 1998).

Cette courbe est généralement spécifique à un type de sol donné. Mais elle n'est pas unique, en raison d'un effet d'hystérèse, lié à la succession des cycles d'infiltration et de drainage subits par le milieu. Celui-ci est en particulier dû à la non uniformité géométrique des pores et au piégeage d'air lors de l'humidification des sols. Cet effet est souvent masqué dans les conditions naturelles par les hétérogénéités et la variabilité spatiale des sols, il est également négligé dans la plupart des modèles mathématiques d'écoulement en milieux poreux non saturés.

Différents modèles permettant de décrire l'évolution du potentiel de pression en fonction de la teneur en eau sont répertoriés dans la littérature (Sillers *et al.*, 2001 ; Kosugi *et al.*, 2002). Certains auteurs ont cherché à relier ces relations empiriques à la distribution des tailles de pores (Fredlund et Xing, 1994).

Les plus utilisés sont les modèles de van Genuchten (van Genuchten, 1980) et Brooks et Corey (Brooks et Corey, 1964). Ils font intervenir la **saturation réduite** Θ_{re} définie par :

$$\Theta_{re} = \frac{\theta - \theta_r}{\theta_s - \theta_r} \quad (\text{éq. I-11})$$

Le modèle de Brooks et Corey est basé sur la relation suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Theta_{re} = \left(\frac{h_a}{h} \right)^{\lambda'} \text{ pour } h \leq h_a < 0 \\ \theta = \theta_s \text{ pour } h_a \leq h \leq 0 \end{array} \right. \quad (\text{éq. I-12})$$

où λ' est un paramètre qui décrit la distribution de taille des pores et h_a correspond à la pression d'entrée de l'air dans le milieu.

La relation de van Genuchten repose sur l'équation :

$$\left\{ \begin{array}{l} \psi = \frac{1}{\alpha} \left(\Theta_{re}^{\left(\frac{-1}{m}\right)} - 1 \right)^{\frac{1}{n}} \\ \psi = -h \end{array} \right. \quad (\text{éq. I-13})$$

α (m^{-1}) et m et n ($n > 1$) étant des paramètres de forme ; m est exprimé en fonction de n :

$$m = 1 - \frac{\kappa_m}{n} \quad (\text{éq. I-14})$$

où $\kappa_m = 1$ (Mualem, 1976) ou $\kappa_m = 2$ (Burdine, 1953), κ_m est lié au choix d'un modèle de capillaires cylindriques pour décrire la géométrie du réseau poral. On utilise généralement le modèle de van Genuchten avec le critère de Mualem $\left(m = 1 - \frac{1}{n} \right)$, car il s'applique à un plus grand nombre de sols que celui de Burdine (van Genuchten et Nielsen, 1985).

L'allure de la courbe de rétention d'eau est donnée sur la Figure I.1.

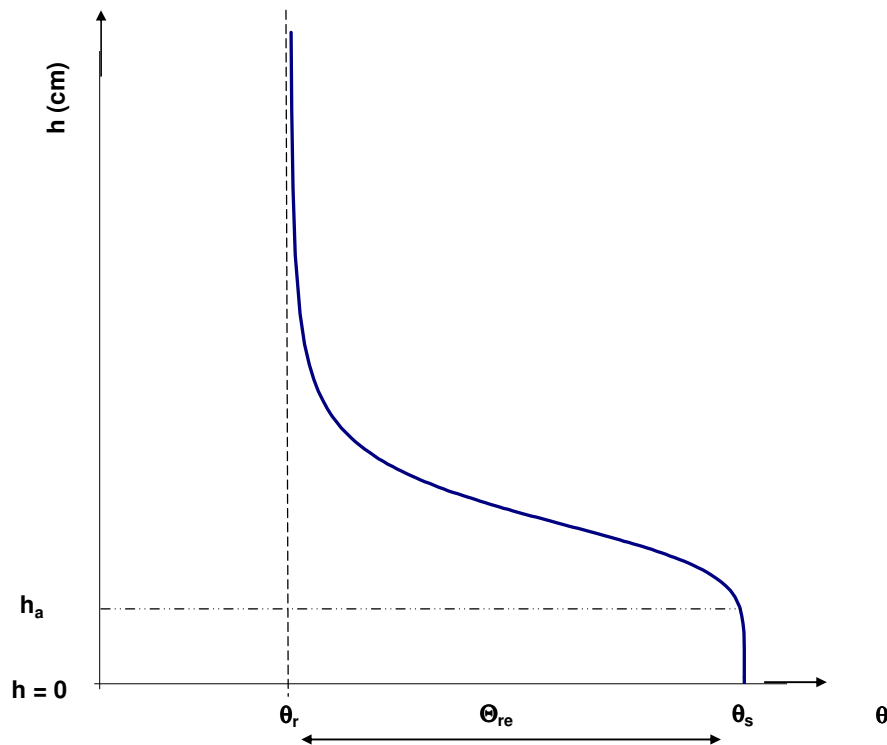


Figure I.1. Représentation d'une courbe de rétention d'eau

On peut faire apparaître une analogie entre les modèles de van Genuchten et Brooks et Corey (Lenhard *et al.*, 1989), en supposant λ' égal au produit des paramètres m et n (van Genuchten et Nielsen, 1985) et en considérant α comme l'inverse de la pression d'entrée d'air h_a .

Les deux modèles font ainsi appel à deux types de paramètres :

- les paramètres de forme qui déterminent l'inflexion de la courbe : m ou n contrôlent la courbure et α détermine l'élévation du plateau de pression capillaire, la forme de la courbe impose λ' et $m.n$ positifs ;
- les paramètres d'échelle, θ_r et θ_s , qui bornent la courbe.

Le modèle de van Genuchten est le plus largement utilisé dans la littérature pour décrire la courbe de rétention d'eau et s'applique à la plupart des sols. Le modèle de Brooks et Corey est valide sur une gamme limitée de pression capillaire (pour $h \geq h_a$) et s'adapte bien aux données obtenues pour des sols grossiers, remaniés, avec une distribution de taille de pores resserrés. Il ne permet pas une bonne représentation de la rétention à proximité des conditions de saturation, en particulier pour les sols fins ayant une large distribution granulométrique (van Genuchten et Nielsen, 1985).

Des améliorations ont été apportées à la relation de van Genuchten pour préciser la zone de la courbe au voisinage de la saturation (Vogel et Cislerova, 1988) ou pour rendre compte d'une distribution de taille de pores bimodale (Coppola, 2000 ; Spohrer *et al.*, 2005), comme cela peut être le cas pour les sols dans les conditions naturelles.

Certaines propriétés du sol jouent un rôle sur la rétention d'eau : la granulométrie (Guber *et al.*, 2003), la densité apparente (Bruand *et al.*, 1996), la teneur en matière organique (Rawls

et al., 2003). Des modèles ont donc été élaborés à partir de sa texture et sa structure. On peut distinguer les modèles d'estimation semi-physiques qui reposent sur la similarité de forme entre la courbe de distribution de taille des particules et la courbe de rétention d'eau, comme celui de Arya et Paris (Arya et Paris, 1981 ; Basile et D'Urso, 1997 ; Arya *et al.*, 1999b). Il existe également des fonctions dites de pédotransfert (Bastet *et al.*, 1998 ; Pachepsky et Rawls, 2003 ; Saxton et Rawls, 2006) reliant la rétention d'eau à des propriétés connues du sol (teneur en matière organique, densité apparente, granulométrie).

Cette approche permet une estimation rapide et simple à partir d'un minimum d'information, mais son application reste limitée aux sols testés pour établir les corrélations (souvent à partir de base de données) et peut rarement être généralisée.

1.3. Ecoulement de l'eau dans le sol non saturé

L'écoulement de l'eau dans le sol non saturé est conditionné par les variations du potentiel hydrique total.

1.3.1. Vitesses d'écoulement

On utilise la vitesse de Darcy et la vitesse de pore.

La **vitesse de Darcy** (ou densité de flux d'eau dans le sol), q , est une vitesse fictive définie comme le rapport du débit volumique d'eau Q sur la surface totale de la section du milieu poreux considéré A :

$$q = \frac{Q}{A} \quad (\text{éq. I-15})$$

La **vitesse de pore** est le rapport de la vitesse de Darcy à la teneur volumique en eau, dans l'hypothèse où toute l'eau présente dans les pores se déplace :

$$v = \frac{q}{\theta} \quad (\text{éq. I-16})$$

Or souvent, seule une partie de l'eau est mobile, on remplace alors θ par θ_m dans la relation précédente.

1.3.2. Conductivité hydraulique

La conductivité hydraulique K représente la capacité du milieu poreux à « conduire » l'eau, elle contrôle ainsi la dynamique de l'écoulement.

En milieu saturé en eau, tous les pores sont remplis d'eau et participent à l'écoulement, la conductivité hydraulique est alors maximale. Sa valeur est appelée « conductivité hydraulique à saturation », K_s . Elle est influencée par les propriétés du sol (Zelege et Si, 2005), telle que sa structure et sa masse volumique sèche (Miyazaki, 1996), la géométrie de l'espace poral (pouvant être modifiée par la compaction et l'agrégation des sols) et la connectivité des pores, surtout en présence de macropores. Elle est plus élevée pour les sables grossiers que pour les sols argileux où les pores sont de plus petits diamètres (Calvet, 2003b).

En conditions non saturées, la conductivité hydraulique K dépend de la teneur en eau, $K = K(\theta)$. Lorsque la teneur en eau diminue, la conductivité hydraulique décroît (les pores les plus grands se vident les premiers), et la succion matricielle augmente. La fonction $K(\theta)$ est généralement nulle en dessous d'un certain seuil, puis augmente de manière exponentielle jusqu'à sa valeur maximale à saturation, K_s . Elle dépend de la texture et de la structure du sol, l'échelle de la courbe caractérisant son évolution étant influencée par K_s .

Des modèles basés sur une représentation physique de la structure du réseau poral permettent de décrire la courbe d'évolution de la conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau. Ils prennent en compte une distribution statistique de tailles de pores, ainsi que la définition de modèles de tortuosité et de connectivité (Burdine, 1953 ; Mualem, 1976). Ils reposent sur une intégration des modèles de capillarité et sont valables à l'échelle macroscopique, dès lors que le milieu poreux peut être considéré comme homogène.

Les modèles les plus couramment utilisés sont les relations de van Genuchten (van Genuchten, 1980) et Brooks et Corey (Brooks et Corey, 1964), permettant de bien décrire la courbe $K(\theta)$ (Leij *et al.*, 1997). Ils utilisent les paramètres obtenus par la courbe de rétention d'eau $h(\theta)$, généralement plus facile à obtenir expérimentalement, ainsi que la valeur de K_s , pour prédire l'évolution de la conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau.

La relation de Brooks et Corey (Brooks et Corey, 1964) repose sur l'équation :

$$K(\theta) = K_s \Theta_{re}^{l+2+2/\lambda'} \quad (\text{éq. I-17})$$

où l est le facteur de tortuosité, l peut être pris égal à 0,5 (Mualem, 1976) dans la plupart des cas sauf pour des sols à texture très fine, et $\lambda' = n \cdot m$ si l'on choisit le modèle de van Genuchten (éq. I-13) pour décrire la courbe de rétention d'eau.

La relation de van Genuchten (van Genuchten, 1980) reliant K et Θ_{re} a pour expression :

$$K(\theta) = K_s \Theta_{re}^l \left[1 - \left(1 - \Theta_{re}^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad (\text{éq. I-18})$$

avec également $l = 0,5$ dans le cas du modèle de Mualem (Mualem, 1976).

Le modèle de Brooks et Corey convient bien pour représenter la conductivité hydraulique de sols à texture sableuse caractérisés par des distributions de tailles de pores ou de particules plutôt resserrée, mais décrit moins bien la courbe correspondant à des milieux à texture plus fine (van Genuchten et Nielsen, 1985). Une variation sur le paramètre l , reflétant la tortuosité, permettrait d'adapter avantageusement les modèles à chaque type de sol (Kosugi *et al.*, 2002).

Des erreurs peuvent également être rencontrées lors d'une simulation par les modèles de van Genuchten et Brooks et Corey au voisinage de la saturation (Yates *et al.*, 1992 ; Borgesen *et al.*, 2006). En effet, la conductivité hydraulique peut changer fortement à proximité de la saturation. La diminution rapide y est déterminée par la contribution des pores de diamètres élevés, d'autant plus en présence de macropores (Jarvis *et al.*, 2002), dont il est difficile de tenir compte dans les modèles (Schaap et van Genuchten, 2005). Une amélioration de la modélisation a ainsi été proposée, en imposant la connaissance d'une valeur supplémentaire de la conductivité pour une teneur en eau proche de la saturation (Vogel *et al.*, 2001), ceci s'avère notamment nécessaire pour des milieux à texture grossière (Mace *et al.*, 1998).

Comme pour la courbe de rétention d'eau, l'évolution de la conductivité hydraulique peut être estimée à partir de la distribution de taille des particules (Arya *et al.*, 1999a ; Hwang et Powers, 2003 ; Hwang et Hong, 2006). Des recherches sont également réalisées en vue d'une meilleure prédiction par des fonctions de pédotransferts (Pachepsky et Rawls, 2003).

1.3.3. Equation générale des écoulements

À l'échelle macroscopique, l'écoulement peut être décrit par deux équations :

- l'équation de continuité, qui traduit la conservation de la masse et prend en compte la variation de la teneur en eau :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{q} = - \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (\text{éq. I-19})$$

soit pour un écoulement unidirectionnel :

$$\frac{\partial q}{\partial z} = - \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (\text{éq. I-20})$$

- la loi de Darcy, qui peut être généralisée aux milieux non saturés (équation de Darcy-Buckingham) :

$$\vec{q} = - K(\theta) \cdot \vec{\nabla} H(\theta) \quad (\text{éq. I-21})$$

où K est la conductivité hydraulique et H le gradient de potentiel global (§ 1.2.2.1). Pour un écoulement unidirectionnel selon la verticale :

$$q = - K(\theta) \frac{\partial H(\theta)}{\partial z} \quad (\text{éq. I-22})$$

La combinaison de ces deux équations (I-19 et I-21) donne l'**équation de Richards**, qui constitue l'équation générale des écoulements en milieu non saturé :

$$\vec{\nabla} \cdot \left(K(\theta) \vec{\nabla} H(\theta) \right) = \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (\text{éq. I-23})$$

avec $H(\theta) = h(\theta) - z$, où z correspond à la charge de gravité (orienté positivement vers le bas).

Pour un écoulement monodimensionnel, comme pour les colonnes du laboratoire ou des conditions de terrain avec des transferts soumis à des gradients de potentiel verticaux, cette équation devient :

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(\theta) \frac{\partial H(\theta)}{\partial z} \right) \quad (\text{éq. I-24})$$

L'équation de Richards est fortement non linéaire du fait de la dépendance à la fois de la conductivité hydraulique et du potentiel matriciel vis-à-vis de θ . Elle se résout numériquement, pour des conditions initiales et aux limites données et connaissant $h(\theta)$ et $K(\theta)$.

L'équation de Richards suppose que :

- l'effet de l'air sur le mouvement de la phase liquide (l'air est présent à la pression atmosphérique), ainsi que les effets dynamiques (Wildenschild *et al.*, 2001 ; Hassanizadeh *et al.*, 2002) et d'hystérésis sur les relations entre conductivité hydraulique - pression matricielle et teneur en eau sont négligés ;
- la matrice poreuse est inerte et indéformable ;
- les processus thermiques sont négligeables ;
- l'écoulement reste laminaire et la taille des pores est suffisamment petite, pour ne pas considérer un terme d'inertie.

1.4. Les processus du transfert

Différents processus sont impliqués dans le transport de solutés non interactifs dans le sol. On distingue :

- la convection, qui caractérise l'entraînement des solutés par l'eau en mouvement ;
- la dispersion hydrodynamique, qui associe la diffusion moléculaire (due uniquement à l'agitation, ou mouvement Brownien, des molécules transportées au sein du fluide) et la dispersion cinématique (due à l'hétérogénéité de la distribution des vitesses dans le milieu).

La convection pure est parfois appelée « écoulement piston ». On définit alors le temps convectif moyen, c'est-à-dire le temps nécessaire à une molécule pour parcourir la distance z :

$$t_{conv} = \frac{z}{v} \quad (\text{éq. I-25})$$

où v est la vitesse de pore (§ 1.3.1).

En l'absence d'écoulements, la diffusion moléculaire est le principal processus de transport des molécules. Elle correspond à la migration des solutés des zones de fortes concentrations vers les zones moins concentrées, décrite selon la loi de Fick, où le coefficient de diffusion moléculaire D_{mol} traduit la proportionnalité du flux massique au gradient de concentration.

Le coefficient de dispersion hydrodynamique D est défini comme la somme du coefficient de dispersion cinématique D_c et du coefficient de diffusion moléculaire D_{mol} .

Le coefficient de dispersion cinématique peut être relié à la vitesse d'écoulement de l'eau dans les pores v (m s^{-1}) selon la relation :

$$D_c = \lambda v^c \quad (\text{éq. I-26})$$

où c une constante souvent fixée à 1 (Toride *et al.*, 2003) et le facteur λ correspond à la dispersivité (en m), sa valeur est une propriété caractéristique du milieu poreux qui dépend de la structure du sol et de la géométrie de l'espace occupé par l'eau dans le réseau poral.

La contribution du coefficient de diffusion moléculaire dans l'expression du coefficient de dispersion hydrodynamique peut être évaluée à l'aide du nombre de Péclet Pe , qui a pour expression :

$$Pe = \frac{v d}{D_{mol}} \quad (\text{éq. I-27})$$

où d est une longueur caractéristique du milieu poreux (telle que le diamètre moyen de particules).

Lorsque $5 < Pe < 20$ (Kutílek et Nielsen, 1994), le terme de diffusion moléculaire devient négligeable devant la dispersion cinématique et le coefficient de dispersion D est ainsi approximativement proportionnel à la vitesse de l'eau dans les pores. On a alors pour des vitesses suffisamment élevées :

$$D = \lambda v \quad (\text{éq. I-28})$$

Le coefficient de dispersion D ne peut ainsi pas être considéré comme une constante pour un milieu donné. Sa valeur dépend notamment de la teneur en eau en conditions non saturées (Toride *et al.*, 2003). Certains auteurs ont également montré un accroissement de sa valeur avec la longueur du milieu poreux saturé et non saturé (Ellsworth *et al.*, 1996). De plus, la dispersion peut s'accroître en présence d'interactions chimiques (Semra, 2003 ; Semra *et al.*, 2008).

La variabilité spatiale des caractéristiques hydriques du milieu, qui reflète une hétérogénéité structurale et texturale du sol (Buchter *et al.*, 1995), se traduit par une distribution de vitesses d'écoulement non uniforme dans le volume poral. Des écoulements préférentiels peuvent notamment se produire.

L'eau circule alors dans le milieu à travers des voies privilégiées, impliquant donc qu'une partie de la matrice des sols ne joue aucun rôle lors du transport de l'eau. Ces flux rapides peuvent induire un transfert rapide des solutés dans les sols, des profondeurs d'infiltration plus importantes (Buttle et Leigh, 1997) et une forte variabilité de la distribution spatiale des concentrations de ces solutés (Schoen *et al.*, 1999 ; Hendrickx et Flury, 2001).

Ces chemins préférentiels sont généralement provoqués par la présence de macropores, qui peuvent être d'origine diverse (Beven et Germann, 1982) : fissures faisant suite à un dessèchement du sol, ou dus à la faune du sol, trous de racine *etc.* Ces macropores jouent un rôle important dans le transport de solutés au cours de l'infiltration, avec un effet d'autant plus marqué qu'ils sont bien connectés et peu tortueux (Allaire-Leung *et al.*, 2000a ; Allaire-Leung *et al.*, 2000b). Le transfert d'eau dans les macropores est également influencé par les propriétés du sol et la teneur en eau du milieu (Weiler et Naef, 2003).

1.5. Caractérisation de l'écoulement à l'aide de traceurs

L'utilisation d'un traceur permet de caractériser l'écoulement dans le sol. Il s'agit d'une molécule inerte et non réactive, qui a un comportement identique en tout point à celui de la molécule d'eau.

On distingue principalement deux grands groupes de traceurs de l'eau dans les sols :

- les traceurs isotopiques, tels que le deutérium ($^2\text{H}_2\text{O}$), le tritium ($^3\text{H}_2\text{O}$) ou l'oxygène 18 (H_2^{18}O), leur coût est cependant élevé et leur utilisation lourde ;
- les traceurs anioniques, en particulier les halogénures, comme le chlorure (Cl^-) ou le bromure (Br^-), qui sont plus faciles d'utilisation et sont donc majoritairement employés en pratique (par exemple (Comegna *et al.*, 1999 ; Schwartz *et al.*, 1999)).

Leur utilisation repose alors sur la notion de distribution des temps de séjour (Danckwerts, 1953 ; Villiermaux, 1993). C'est une fonction de distribution normée, facilement accessible à l'expérience et représentée par la grandeur $E(t_s)$, telle que $E(t_s)dt_s$ correspond à la fraction de

débit de sortie contenant les molécules qui ont séjourné dans le milieu poreux entre t_s et $t_s + dt_s$. Le temps de séjour t_s représente le temps nécessaire à une molécule pour aller de l'entrée à la sortie du système.

Elle peut être caractérisée par ses moments. Le moment d'ordre n autour de l'origine est ainsi défini par la relation :

$$\mu_n = \int_0^{\infty} t_s^n E(t_s) dt_s \quad (\text{éq. I-29})$$

tel que le moment d'ordre 1 représente le temps de séjour moyen $\langle t_s \rangle$.

Tous les détails de calcul sont explicités par Villermaux (Villermaux, 1993).

La distribution de temps de séjour est souvent utilisée pour caractériser les écoulements à travers une colonne de sol (Février, 2001 ; Szenknect, 2003 ; Benhabib, 2005) avec les hypothèses suivantes :

- le milieu poreux est homogène à l'échelle macroscopique ;
- le fluide est incompressible ;
- l'écoulement est monodimensionnel, permanent et purement convectif en entrée et sortie de colonne.

1.6. Modélisation des transferts en milieu poreux

On distingue principalement deux approches permettant de modéliser les transferts en milieu poreux : le **modèle continu**, qui consiste à assimiler le milieu poreux à un milieu homogène dans lequel on applique les lois de la mécanique des milieux continus, et le **modèle étagé**, qui consiste à partager le milieu en éléments de taille finie dans lesquels la composition est supposée uniforme.

1.6.1. Approche mécaniste

Cette approche est fondée sur les mécanismes cités précédemment pour le transport des solutés (cf. § 1.4).

1.6.1.1. Modèle convection-dispersion simple (CDE)

Ce modèle est basé sur le principe de conservation de la masse et son équation générale est la suivante, pour un écoulement unidirectionnel et pour des solutés non interactifs et non dégradés :

$$\frac{\partial \theta C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial C}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C}{\partial z} \quad (\text{éq. I-30})$$

qui peut aussi s'écrire, pour un profil de saturation permanent :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial z} \quad (\text{éq. I-31})$$

où C est la concentration de soluté dans la phase liquide (mol m^{-3}), D le coefficient de dispersion (en $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), v la vitesse porale moyenne (m s^{-1}), z la coordonnée spatiale (m) et t le temps (s).

Les variables et paramètres introduits traduisent le comportement moyen d'un domaine macroscopique du milieu poreux. Ainsi D , θ , v et q sont indépendants de la coordonnée spatiale. En régime permanent, θ , v et q sont également constants dans le temps.

Le coefficient de dispersion D et la vitesse d'écoulement dans les pores v sont les deux paramètres du modèle.

Le nombre de Péclet macroscopique permet de comparer la contribution des phénomènes de convection et de dispersion dans le transport, son expression est :

$$Pe = \frac{v L}{D} = \frac{t_{conv}}{t_D} \quad (\text{éq. I-32})$$

où L est la distance du milieu poreux à parcourir ; t_{conv} et t_D sont des temps de transferts caractéristiques : t_{conv} est le temps caractéristique du transport par convection (défini par l'équation I-25, avec $z = L$) qui correspond également ici au temps de séjour et t_D le temps caractéristique de la dispersion hydrodynamique :

$$t_D = \frac{D}{v^2} \quad (\text{éq. I-33})$$

Le transport par convection est prédominant pour des nombres de Péclet élevés, $t_{conv} \gg t_D$.

Le modèle de convection-dispersion est le plus utilisé dans l'étude du transport de solutés dans les sols, il peut cependant s'avérer insuffisant dans certains cas, ce qui amène à définir un autre modèle, le modèle à deux régions d'eau.

1.6.1.2. Modèle convection-dispersion à deux régions d'eau (CDE-MIM ou MIM)

Ce modèle permet de rendre compte d'une régionalisation de l'écoulement, il a été très largement utilisé pour décrire l'écoulement dans les milieux non saturés, de même que saturés lorsque ceux-ci contiennent des agrégats (Gaudet *et al.*, 1977 ; Bond et Wierenga, 1990 ; Maraqa *et al.*, 1997 ; Fesch *et al.*, 1998a ; Fesch *et al.*, 1998b ; Février, 2001).

C'est un modèle de convection-dispersion, à deux régions d'eau, mobile et immobile, et avec un échange de solutés selon une cinétique du premier ordre entre les deux zones.

Les équations de base de ce modèle, pour un écoulement permanent et unidirectionnel, sont donc les suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \theta_m C_m}{\partial t} + \frac{\partial \theta_{im} C_{im}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta_m D_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \right) - \frac{\partial q C_m}{\partial z} \\ \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha_e (C_m - C_{im}) \end{array} \right. \quad (\text{éq. I-34})$$

Les indices « m » et « im » se réfèrent aux régions d'eau mobile et immobile, D_m ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) est le coefficient de diffusion-dispersion dans la phase mobile et α_e (s^{-1}) le coefficient

d'échange entre les deux régions d'eau. La dispersion est supposée nulle dans la région immobile : $D_{im} = 0$.

L'équation I-34 peut également s'écrire, en introduisant la vitesse d'écoulement dans la phase mobile v_m ($v_m = q/\theta_m$), et en supposant une répartition uniforme des teneurs en eau mobile et immobile dans le milieu poreux :

$$\frac{\partial C_m}{\partial t} + \frac{\theta_{im}}{\theta_m} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = D_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} + v_m \frac{\partial C_m}{\partial z} \quad (\text{éq. I-36})$$

Le modèle MIM nécessite ainsi la connaissance de trois paramètres : θ_m , D et α_e . Lorsque α_e est faible, l'approximation $\alpha_e = 0$ aboutit au modèle CDE simple avec $\theta = \theta_m$, et seule la région d'eau mobile intervient.

On peut définir le temps caractéristique d'échange (ou temps de transfert de masse) t_α , qui représente le temps au bout duquel la concentration dans la phase mobile et celle dans la phase immobile sont en équilibre. Il dépend de la teneur en eau immobile et du coefficient d'échange α_e :

$$t_\alpha = \frac{\theta_{im}}{\alpha_e} \quad (\text{éq. I-37})$$

Quand α_e devient très grand, l'échange entre les deux régions d'eau est très rapide.

De la même manière que pour le modèle CDE, on peut également définir un temps caractéristique du transport par convection t_{conv} et un temps caractéristique de la dispersion hydrodynamique t_D pour le modèle MIM :

$$t_{conv} = \frac{L}{v_m} \quad (\text{éq. I-38})$$

$$t_D = \frac{D \theta}{\theta_m v_m^2} \quad (\text{éq. I-39})$$

L'utilisation du modèle MIM se justifie généralement lorsque les courbes de percée du soluté présentent une forte asymétrie. Cependant la dualité zone mobile-zone stagnante peut être assez éloignée de la réalité. Le sens physique que l'on veut attribuer aux paramètres du modèle est parfois discuté (Comegna *et al.*, 2001), de même que l'indépendance entre les mécanismes de dispersion hydrodynamique et de diffusion dans la région d'eau immobile (Lafolie *et al.*, 1997).

1.6.2. Modèle systémique, étagé

Cette approche est traditionnellement utilisée en génie chimique, pour connaître le comportement hydrodynamique d'un réacteur chimique, mais également pour les milieux naturels, sols ou nappes phréatiques. Il s'agit d'une approche dite fonctionnelle, car elle traite les phénomènes de manière simplifiée. Elle est particulièrement bien adaptée au transport de solutés en présence de réactions chimiques (échanges cationiques, dissolution et précipitation...) et s'applique généralement à la modélisation de l'écoulement

monodimensionnel en colonne de laboratoire. La notion de distribution temps de séjour y est un concept important. Comme pour le modèle convection-dispersion, on distingue un modèle simple (MC) et un modèle plus élaboré (MCE), tenant compte de l'existence de la zone d'eau immobile ; ces deux modèles sont détaillés ici dans le cas d'un milieu saturé.

1.6.2.1. Modèle étagé des mélangeurs en cascade (MC)

La colonne de sol est assimilée à une série de J réacteurs parfaitement agités identiques, de volume V/J (Figure I.2). Les mélangeurs sont indicés par k , variant entre 1 et J et leur concentration est $C_k = C_k(t)$. Chaque cellule est traversée par un débit Q permanent et les compositions y sont uniformes et égales, pour la phase mobile, aux compositions de sortie.

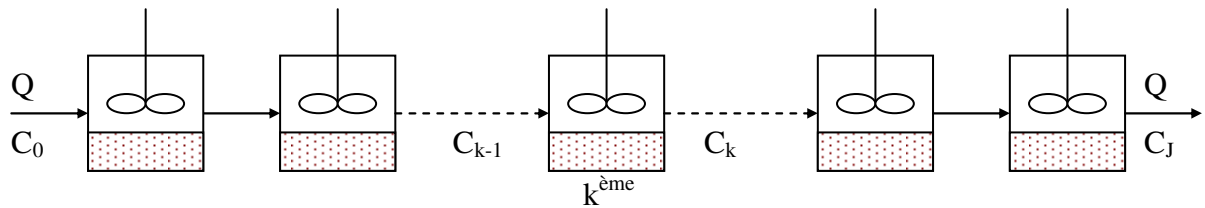


Figure I.2. Modèle des mélangeurs en cascade

Si la fraction mobile occupe la porosité totale, le bilan de matière dans la cellule k , pour un traceur s'écrit :

$$\frac{dC_k}{dt} = \frac{Q J}{V \theta} (C_{k-1} - C_k) \quad (\text{éq. I-40})$$

La résolution de l'équation I-40, pour des conditions aux limites fixées, se fait le plus souvent par inversion de la fonction de transfert calculée dans l'espace de Laplace. Cette résolution est détaillée dans de nombreuses références (Sardin *et al.*, 1991 ; Villiermaux, 1993).

Les deux premiers moments de la DTS donnent le temps de séjour moyen et la variance :

$$\mu_1 = t_m = \frac{\theta_m V}{Q} \quad (\text{éq. I-41})$$

$$\sigma^2 = \frac{t_m^2}{J} \quad (\text{éq. I-42})$$

Ces deux grandeurs, déterminées à partir d'une courbe de traçage, donnent accès au paramètre J .

Ce modèle peut être comparé au modèle CDE. En effet, si l'on néglige le terme dispersif dans le modèle CDE et qu'on lui applique le modèle des différences finies, en découpant le système de longueur L en J sections de même longueur $\Delta z = L/J$, on obtient :

$$\frac{dC_k}{dt} = -\frac{q}{\theta} \frac{dC_k}{dz} = -\frac{q}{\theta} \frac{C_k - C_{k-1}}{\Delta z} = -\frac{q J}{\theta L} (C_k - C_{k-1}) \quad (\text{avec } q \text{ et } \theta \text{ constants}), \text{ et en posant } \frac{q}{L} = \frac{Q}{V}, \text{ on retrouve bien l'équation I-40. On a également :}$$

$$J = \frac{Pe}{2} = \frac{v L}{2 D} \quad (\text{éq. I-43})$$

L'équivalence entre les deux modèles est cependant valable seulement dans le cas de milieux peu dispersifs, pour $Pe > 50$ (Sardin *et al.*, 1991).

1.6.2.2. *Modèle étagé des mélangeurs en cascade avec échange (MCE)*

Dans le modèle MCE, le liquide est distribué entre la zone mobile et la zone immobile (Figure I.3). L'échange de matière entre ces deux régions d'eau obéit à une loi linéaire. La seconde équation caractéristique de ce modèle est identique à celle du modèle CDE-MIM (cf. § 1.6.1.2, éq. I-35).

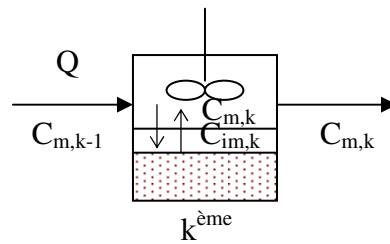


Figure I.3. *Modèle des mélangeurs en cascade avec échange*

Un bilan de matière effectué sur le $k^{\text{ème}}$ mélangeur, dans les deux régions d'eau, donne :

$$\left\{ \begin{array}{l} QC_{m,k-1} = QC_{m,k} + \theta_m \frac{V}{J} \frac{dC_{m,k}}{dt} + \theta_{im} \frac{V}{J} \frac{dC_{im,k}}{dt} \quad (\text{éq. I-44}) \\ \theta_{im} \frac{dC_{im,k}}{dt} = \alpha_e (C_{m,k} - C_{im,k}) \quad (\text{éq. I-45}) \end{array} \right.$$

On retrouve bien l'équation I-40, en absence de la fraction d'eau immobile ($\theta_{im} = 0$).

De la même manière que pour le modèle MC, on peut déterminer la fonction de transfert et les moments de la DTS, on a alors en posant $K_{im} = \frac{\theta_{im}}{\theta_m}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu_1 = t_s = t_\alpha (1 + K_{im}) \quad (\text{éq. I-46}) \\ \sigma^2 = \frac{t_s^2}{J} + \frac{2 K_{im}}{1 + K_{im}} t_\alpha t_s \quad (\text{éq. I-47}) \end{array} \right.$$

où t_α est le temps caractéristique d'échange défini par l'équation I-37 pour le modèle CDE-MIM.

L'équivalence entre l'approche continue et discrète est obtenue en posant $\frac{v L}{D} = 2 J$ (Sardin *et al.*, 1991), correspondant bien à l'équation I-43.

1.6.3. Variation des paramètres des modèles en conditions saturées et non saturées

En dehors de la vitesse d'écoulement, les modèles présentés font intervenir plusieurs paramètres importants : un paramètre relatif à la dispersion (D pour le modèle continu ou J pour le modèle systémique), la fraction d'eau mobile θ_m/θ et le coefficient d'échange α_e dans le cas d'une régionalisation de l'écoulement. Ces paramètres dépendent notamment du milieu, des conditions de saturation et/ou de la vitesse d'écoulement.

1.6.3.1. Variation de la dispersion

L'étude de l'influence de la teneur en eau sur la dispersion (Padilla *et al.*, 1999 ; Nützmann *et al.*, 2002) a abouti à des conclusions contradictoires : soit une augmentation, une diminution ou une absence de variation de la dispersivité avec la teneur en eau (Hutchison *et al.*, 2003).

Des études sur colonnes de sable ont montré une plus grande dispersivité en conditions d'écoulement non saturé par rapport au saturé (De Smedt *et al.*, 1986 ; Padilla *et al.*, 1999 ; Jin *et al.*, 2000), indépendamment du degré d'insaturation (Maraqa *et al.*, 1997). Cette augmentation de la dispersion en conditions non saturée peut être attribuée à une plus grande variabilité des vitesses et des directions d'écoulement (augmentant la tortuosité) en conditions non saturé par rapport au saturé, du fait de la plus petite teneur en eau et de la présence d'air dans les pores (Fesch *et al.*, 1998a ; Nützmann *et al.*, 2002), avec la présence de films d'eau (Toride *et al.*, 2003) ou d'une plus grande longueur de mélange (Matsubayashi *et al.*, 1997).

Des études ont au contraire montré une diminution de la dispersion avec la désaturation, pour différents sols : sable (James et Rubin, 1986), sable fin limoneux (Wierenga et Van Genuchten, 1989) ou sol argilo-limoneux non perturbé (Seyfried et Rao, 1987). Dans ce dernier cas, la diminution de la dispersivité peut être expliquée par le drainage des macropores quand le milieu se désature, avec une diminution des écoulements préférentiels (Seyfried et Rao, 1987), ceci a également été observé par Février (Février, 2001). Mais l'obtention d'une plus faible dispersivité en conditions non saturées peut aussi être liée à une différence de vitesses (Wierenga et Van Genuchten, 1989).

L'influence de la vitesse d'écoulement sur la dispersion a été par ailleurs montrée en conditions saturées et non saturées (De Smedt et Wierenga, 1979 ; Henderson *et al.*, 1996 ; Chen *et al.*, 2002). Cette relation est en théorie linéaire pour les grandes vitesses d'écoulement (cf. §1.4) mais ceci n'est pas toujours vérifié (Lim *et al.*, 1998). Dans certains cas, une augmentation linéaire du coefficient de dispersion D avec la vitesse v a pu être observée en conditions non saturées pour une teneur en eau donnée (Maciejewski, 1993). Mais d'après Feyen *et al.* (1998), la contribution d'un plus grand nombre de macropores dans l'écoulement quand le débit augmente peut engendrer une croissance non linéaire de D en fonction de v (Feyen *et al.*, 1998). C'est notamment ce qu'ont obtenu Padilla *et al.* (1999), avec une évolution de D selon une loi puissance de v (Padilla *et al.*, 1999).

Les propriétés du milieu poreux, telles que sa structure ou texture peuvent également influencer la dispersion. Elle est ainsi d'autant plus élevée que le milieu a une texture grossière (Padilla *et al.*, 1999) et peut être influencée par la teneur en argile du sol en conditions saturées (Bromly *et al.*, 2007).

1.6.3.2. Variation de la fraction d'eau mobile

La proportion d'eau mobile θ_m/θ dépend de la teneur en eau du milieu et de la vitesse d'écoulement. Elle augmente avec la teneur en eau à différents niveaux de saturation pour des milieux sableux homogènes et à texture fine (Gaudet *et al.*, 1977 ; Griffioen *et al.*, 1998 ; Padilla *et al.*, 1999) ou pour des sables grossiers et des limons (Gamerding *et al.*, 1998). Toride *et al.* (2003) ont également observé une diminution de la proportion d'eau mobile, à partir de la saturation, quand θ décroît, mais jusqu'à une certaine valeur de teneur en eau (0,15), au-delà l'évolution est inversée (Toride *et al.*, 2003). Par ailleurs, pour des milieux présentant une porosité bimodale, la proportion d'eau mobile semble dépendre autant de la teneur en eau que de la forme de la courbe de conductivité hydraulique $K(\theta)$ (Zurmühl et Durner, 1996).

L'influence de la vitesse d'écoulement sur la fraction d'eau mobile a aussi été montrée (Pang et Close, 1999), également à proximité de la saturation (Henderson *et al.*, 1996). En conditions saturées, une diminution de cette fraction quand la vitesse d'écoulement augmente a notamment été observée dans le cas d'un milieu agrégé (Griffioen *et al.*, 1998), alors qu'une augmentation a été constatée lors d'une étude de terrain sur un aquifère alluvial grossier, en accord avec une diminution de la dispersivité (Pang et Close, 1999).

1.6.3.3. Variation du coefficient d'échange

Le coefficient d'échange entre les régions d'eau mobile et immobile, α_e , dépend de la teneur en eau du milieu (Nützmann *et al.*, 2002). Le transfert entre ces deux régions est plus lent pour les faibles teneurs en eau (Padilla *et al.*, 1999 ; Toride *et al.*, 2003).

Ce coefficient est également influencé par la géométrie des pores (Seyfried et Rao, 1987 ; Fesch *et al.*, 1998a ; Young et Ball, 2000).

Il dépend aussi de la dynamique des écoulements. Il peut ainsi être corrélé à la vitesse de pore (Padilla *et al.*, 1999) et plus particulièrement au temps de transfert convectif (Griffioen *et al.*, 1998 ; Maraqa *et al.*, 1999b), une diminution de sa valeur ayant été observée quand la vitesse d'écoulement décroît.

2. Interactions et transport réactif

2.1. Interactions physico-chimiques des solutés avec la matrice solide

2.1.1. Caractéristiques générales de la sorption à l'interface liquide-solide

La sorption est un terme générique désignant un processus dynamique d'association ou fixation, réversible ou non, d'un composant de la phase liquide avec les constituants de la phase solide du sol. Elle constitue l'un des principaux processus gouvernant le devenir de polluants dans le sol. Elle réduit la fraction disponible à l'écoulement de ces composés, réduisant ainsi les risques de dissémination, mais rendant plus difficile leur élimination.

L'adsorption correspond au passage d'un soluté de la phase liquide sur une surface solide, l'inverse est la désorption. Elle s'applique à toutes substances dissoutes, ionisées ou non, et toutes surfaces solides, minérales et organiques.

Elle implique l'existence d'une attraction plus ou moins forte des solutés par les surfaces, conditionnée par les propriétés moléculaires du soluté et les propriétés des constituants minéraux et organiques du sol. L'adsorption physique fait intervenir des liaisons de nature électrostatique de type forces de van der Waals, à faible énergie. On parle d'adsorption chimique lorsque les interactions mettent en jeu des énergies de liaison plus importantes (protonation, échanges de ligands, échanges d'ions par liaison ionique ou échange de cations).

Les propriétés moléculaires du soluté entrant en jeu dans le processus d'adsorption sont notamment : la polarité, la polarisabilité, le volume moléculaire et la solvation, la présence d'atomes ou groupements pouvant participer à différents types de liaisons (Calvet, 2003a) :

- liaisons hydrogène, mécanisme à la fois physique et chimique, notamment dû à la présence de groupements hydroxyle –OH ;
- formation de complexes de transfert de charge par présence de groupes possédant des électrons π (tels que les groupements aromatiques et les structures avec doubles liaisons) ;
- formation de liaison de coordination (ligands vis-à-vis des cations métalliques) ;
- participation aux effets hydrophobes, dans le cas de polluants organiques (groupements aromatiques et aliphatiques principalement).

Les molécules polaires sont en général moins adsorbées que les molécules peu ou non polaires et hydrophobes (Helweg *et al.*, 1997).

La sorption peut également être influencée par les caractéristiques physiques et chimiques du sol (teneur et nature de la matière organique et des argiles, surface spécifique disponible) et de la solution de sol, dont le pH, qui affecte la spéciation des métaux (Barrow et Whelan, 1998 ; Lee et Saunders, 2003 ; He *et al.*, 2006) et qui peut également jouer un rôle dans le cas de polluants organiques ionisables (Dubus *et al.*, 2001).

2.1.2. Adsorption des ions

2.1.2.1. Mécanismes d'adsorption des ions

L'adsorption d'une espèce ionique sur la matrice solide du sol fait intervenir trois types de mécanismes : diffusion ionique, adsorption de sphère externe et adsorption de sphère interne (Sposito, 1989).

L'interface solide chargé-solution est le plus souvent représentée à l'aide du modèle de la double couche électrique ou modèle de Stern (Stumm, 1992), dans lequel on définit trois domaines : la couche de Stern qui correspond à un domaine proche de la surface où se forment les complexes de sphère interne et externe ; la couche diffusive chargée dans laquelle les ions sont fixés par attraction électrostatique et la solution où l'électroneutralité est respectée.

La **diffusion ionique** désigne alors l'attraction électrostatique des ions dans la couche diffuse au voisinage des surfaces chargées du solide, où les cations neutralisent les charges surfaciques négatives, par exemple dans le cas des minéraux argileux. Ces ions ne forment pas de complexes et sont entièrement dissociés des groupes fonctionnels de surface. Cette

interaction n'est pas spécifique d'une espèce dissoute, elle est seulement dépendante de la valence du cation et de la charge surfacique.

Dans le mécanisme de complexation surfacique de **sphère externe**, présenté notamment par Stumm et Morgan (Stumm et Morgan, 1981), les cations sont adsorbés sur la phase solide uniquement par des interactions électrostatiques et conservent leur sphère d'hydratation. Ce processus d'adsorption n'est également pas spécifique. Il régit notamment l'échange d'ions, qui prédomine dans le cas des solides possédant des sites d'échange tels que les argiles. Les cations impliqués sont par exemple des alcalins et alcalino-terreux légers (sodium, magnésium, calcium).

Le mécanisme de complexation de **sphère interne**, présenté notamment par Sposito et Stumm (Sposito, 1989 ; Stumm, 1992), correspond à la formation de liaisons ioniques ou covalentes, entre le soluté et les sites de surface du solide. Le cation perd sa sphère d'hydratation et se trouve en contact direct avec les sites surfaciques. Les complexes formés peuvent être monodentés ou bidentés, selon le nombre de liaisons formées. Ce type d'adsorption met en jeu des interactions spécifiques, la liaison covalente dépend en effet de façon significative des configurations électroniques particulières du groupe fonctionnel de surface ainsi que de l'ion complexé. Il concerne par exemple les cations de métaux lourds, qui peuvent être adsorbés par liaison covalente avec les groupes –OH terminaux de la surface de minéraux.

L'adsorption d'un cation dépend de sa valence, son rayon ionique, sa spéciation, sa concentration, de la surface spécifique du solide disponible et de la présence de cations majeurs concurrents (Farrah et Pickering, 1977 ; Farrah *et al.*, 1980 ; Escrig et Morell, 1998 ; Srivastava *et al.*, 2005). Le pH de la solution du sol joue également un rôle important, il impose la densité de charge surfacique et détermine l'activité des protons, ceux-ci pouvant entrer en compétition avec les ions pour accéder aux sites de surface. La sorption spécifique des cations métalliques sur argiles augmente ainsi généralement avec le pH (Voegelin, 2001 ; Zhou, 2003 ; Heidmann *et al.*, 2005).

2.1.2.2. Charges de surface du sol

Les charges électriques portées par les surfaces solides ont plusieurs origines et une partie est variable avec le pH, comme présenté par Calvet (Calvet, 2003a). Le point de charge nulle désigne la valeur du pH correspondant à une densité de charge électrique nulle.

- Les charges permanentes sont dues aux substitutions isomorphiques dans les réseaux cristallins des minéraux argileux (par exemple la substitution d'Al par Mg ou de Si par Mg), qui entraînent un déficit de charge électrique positive à l'origine d'une charge nette surfacique négative.
- Les charges variables proviennent de l'ionisation de groupes fonctionnels de surface, minéraux ou organiques, dépendante de la composition ionique et du pH du milieu. Il s'agit notamment des groupes hydroxyles libres en bordures des feuillets d'argiles (qui sont principalement des groupements silanols Si-OH et aluminols Al-OH). Ce sont des sites amphotères qui se comportent comme des acides ou des bases faibles en fonction du pH et peuvent ainsi être des sites échangeurs de cations (si chargés négativement) ou d'anions (si chargés positivement). C'est notamment le cas de la kaolinite (Ma et Eggleton, 1999). Les groupes fonctionnels organiques portés par les substances humiques (tels que les

groupes carboxyliques, phénoliques ou aminés) sont également à l'origine d'une charge surfacique variable.

- La liaison d'un soluté avec la surface peut aussi modifier la charge de surface, en particulier lors de la formation de complexes internes (cations métalliques et ligands organiques et inorganiques).

Les charges, permanentes et variables en fonction du pH conduisent généralement à deux types de comportement lors de l'adsorption de métaux : échange d'ions sur les charges permanentes à faible pH et complexations spécifiques sur les sites de charge variables pour des pH plus élevés (García-Miragaya et Dávalos, 1986 ; Angove *et al.*, 1997).

2.1.2.3. Capacité d'échange cationique

La Capacité d'Échange Cationique (CEC) exprime l'aptitude d'un matériau à retenir des cations sous forme échangeable. C'est une propriété importante des sols, souvent étudiée en science du sol et en agronomie, qui permet de caractériser les milieux du point de vue de la régulation de la composition ionique de la solution du sol. Elle représente l'ensemble des cations qui compensent les charges électriques négatives de la phase solide, autres que celles qui sont compensées par des cations formant des complexes de sphère interne. Elle correspond ainsi à la somme des cations formant des complexes de sphères externes et la somme nette des cations de la couche diffuse.

La CEC des sols dépend de leur composition minéralogique et leur teneur en matière organique (Peinemann *et al.*, 2000 ; Johnson, 2002). Le domaine de variation est d'environ de 10 mmol kg^{-1} à 1 mol kg^{-1} (Calvet, 2003a). Les sols riches en minéraux argileux ont des valeurs de CEC souvent supérieures à $0,5 \text{ mol kg}^{-1}$, les sols sableux pauvres en matière organique ont une CEC souvent inférieures à 10 mmol kg^{-1} . La valeur de la CEC peut être obtenue à l'aide de fonctions de pédotransfert (Horn *et al.*, 2005).

L'environnement géologique et les eaux souterraines déterminent la nature des ions échangeables, le calcium, le sodium et le magnésium étant les plus répandus.

Un cation fixé n'est facilement échangeable que par un cation de valence identique ou plus grande (Schweich et Sardin, 1981). L'échange est contrôlé par la sélectivité du cation le plus fortement hydraté (Teppen et Miller, 2006), un rayon hydraté plus grand implique un centre du cation chargé plus éloigné de la surface solide et donc une interaction plus faible.

Les argiles avec leur grande surface spécifique (du fait de leur structure en feuillet), chargée le plus souvent négativement, possèdent généralement une grande capacité d'échanges de cations, qui dépend du pH dans le cas de charges surfaciques variables, de la force ionique et de la présence d'ions spécifiques adsorbés.

2.1.3. Modèles d'adsorption empiriques, isothermes d'adsorption

La rétention d'un composé à la surface des particules de sol est généralement représentée par une **isotherme de sorption**, reliant la concentration en solution C (exprimée en mol L^{-1}) et la quantité S (en mol kg^{-1} de phase solide) fixée sur le solide à l'équilibre : $S = f(C)$, pour une température et un milieu sorbant donnés. Une revue des modèles mathématiques des

isothermes a été proposée par Hinz (Hinz, 2001) et par Limousin *et al.* (Limousin *et al.*, 2007).

2.1.3.1. Isotherme linéaire

Dans le cas d'une **isotherme linéaire**, la concentration de soluté adsorbé S est proportionnelle à la concentration dissoute à l'équilibre C :

$$S = K_d C \quad (\text{éq. I-48})$$

où K_d est le coefficient de distribution ou de partage ($L \text{ kg}^{-1}$).

Dans le cas de la sorption de composés organiques, les premières études effectuées ont montré que les isothermes de sorption pouvaient être considérées comme linéaires sur les milieux naturels, tant que la concentration en polluant hydrophobe est inférieure à $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou inférieure à la moitié de sa solubilité dans l'eau (Appert-Collin, 1999 ; Appert-Collin *et al.*, 1999).

Dans l'hypothèse que la sorption de composés organiques hydrophobes dans les sols est principalement contrôlée par la fraction massique en carbone organique (Karickhoff *et al.*, 1979), le coefficient de distribution K_d peut être normalisé par rapport à cette fraction :

$$K_d = K_{oc} f_{oc} \quad (\text{éq. I-49})$$

où f_{oc} est la fraction massique en carbone organique du sol et K_{oc} correspond au coefficient de partage entre le sorbat et le carbone organique, pour chaque couple polluant/matière organique. Ce dernier facteur peut être déterminé, à partir du coefficient de partage octanol/eau, K_{ow} , grâce à des corrélations de la forme :

$$\text{Log } K_{oc} = a \text{ Log } K_{ow} + b \quad (\text{éq. I-50})$$

L'octanol est en effet supposé être un bon modèle pour simuler les propriétés de partage avec la matière organique. Les valeurs de K_{ow} , connues pour un grand nombre de composés, reflètent le caractère hydrophobe de ceux-ci. Les valeurs des coefficients a et b varient selon les auteurs et la nature du composé étudié. Cependant ces relations reposent sur l'hypothèse de propriétés d'adsorption de la matière organique identiques dans tous les sols, or celles-ci sont généralement variables (Huang *et al.*, 2003). D'autres types de corrélations reliant K_{oc} à K_{ow} peuvent ainsi être rencontrées, rendant compte de l'influence des caractéristiques de la matière organique sur la sorption (Rutherford *et al.*, 1992 ; Xing *et al.*, 1994 ; Xing et Pignatello, 1997).

Dans le cas de polluants organiques susceptibles d'être ionisés, comme les acides faibles (Dubus *et al.*, 2001 ; Celis *et al.*, 2005), il n'y a pas forcément de relation significative entre le contenu en matière organique du sol et l'adsorption, des interactions de type électrostatiques pouvant également intervenir. Une relation entre f_{oc} et K_d a pu être tout de même observée par certains auteurs (Gawlik *et al.*, 2003), mais la nature de la matière organique reste importante lorsque le composé est présent en faible quantité.

L'approximation de l'isotherme linéaire est souvent utilisée pour la modélisation numérique du transport de solutés, mais elle suppose une adsorption instantanée et réversible, elle ne tient également pas compte de la compétition avec d'autres éléments, ni de la saturation des sites d'adsorption. Le coefficient de distribution peut parfois varier en fonction de la concentration en soluté, d'où la nécessité d'utiliser d'autres modèles.

2.1.3.2. Isotherme non linéaire

Les modèles d'adsorption non linéaire les plus utilisés, pour les sols, sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Le **modèle de Langmuir**, initialement développé pour l'adsorption monocouche de gaz, s'appuie sur les hypothèses suivantes : (i) la surface est supposée parfaitement uniforme, (ii) les sites d'adsorption sont en quantité limitée et possèdent la même énergie. L'isotherme est alors de la forme :

$$S = S_{\max} \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (\text{éq. I-51})$$

où S_{\max} est la quantité maximale adsorbable (mol kg^{-1}) et K_L est la constante de Langmuir ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$).

L'isotherme de Langmuir peut également s'écrire de la façon suivante :

$$K_L = \frac{S}{(S_{\max} - S) C} \quad (\text{éq. I-52})$$

correspondant alors à l'expression de la loi d'action de masse de la réaction d'adsorption d'une espèce X sur un site * : $X + * \leftrightarrow X *$.

Pour les faibles concentrations, par exemple pour des polluants présents à l'état de traces, le modèle de Langmuir peut être assimilé à une loi linéaire, avec : $K_d = S_{\max} K_L$.

Les hypothèses de l'uniformité des sites et de la valeur unique de l'énergie d'adsorption peuvent cependant être mises en défaut, ce qui nécessite l'utilisation d'autres formalismes impliquant le caractère hétérogène des adsorbants.

Le **modèle de Freundlich** permet de prendre en compte l'existence de sites de sorption d'énergies différentes. Il est représenté par la relation suivante :

$$S = K_F C^{n_F} \quad (\text{éq. I-53})$$

où K_F est la constante de Freundlich (liée à la capacité d'adsorption) et n_F ¹ est l'exposant de l'isotherme de Freundlich. Lorsque $n_F > 1$, l'isotherme est convexe et concave lorsque $n_F < 1$.

La modélisation de l'adsorption par l'approche empirique offre ainsi l'avantage d'une simplicité d'utilisation, mais suppose une sorption constante sur toute la gamme des conditions géochimiques. Elle ne tient pas compte de l'effet de conditions chimiques variables, comme le pH dans le cas des polluants inorganiques. D'autres types de modèles sont donc nécessaires (Goldberg *et al.*, 2007).

2.1.4. Modèles thermodynamiques

Les modèles thermodynamiques permettent de remédier aux limitations des modèles basés seulement sur une isotherme d'adsorption. Leur avantage est qu'ils incorporent la variabilité géochimique du système, qui est un facteur important dans l'étude de la sorption de composés inorganiques comme les métaux (Harter et Naidu, 2001). Mais leur principal inconvénient

¹ Dans la littérature, l'exposant n_F peut parfois être remplacé par $1/n_F$.

réside dans la diversité des paramètres nécessaires à leur mise en œuvre. On distingue deux types de modèles : les modèles d'échange d'ions (purement thermodynamiques) et les modèles de complexation de surface (qui font appel à des notions supplémentaires relatives aux interactions électrostatiques).

2.2.4.1. Les modèles d'échanges d'ions

Le modèle d'échange d'ions est une approche macroscopique, décrite dans la littérature (Helfferich, 1962 ; Bolt, 1967 ; Sposito, 1981) et reposant sur les hypothèses suivantes :

- les sites de surface sont toujours occupés par des ions échangeables, remis en solution pendant les processus d'échange ;
- la charge de surface reste constante ;
- le nombre de sites d'échange disponibles pour l'adsorption est fixé (CEC).

Les réactions d'échanges sont réversibles et peuvent être quantifiées mathématiquement par une loi d'action de masse. Elles sont caractérisées par une capacité d'échange et un coefficient de sélectivité. Ce dernier caractérise l'affinité envers les sites d'échange du cation fixé par rapport au cation en solution. Plus ce coefficient est élevé, plus l'ion en solution a d'affinité pour les sites et donc plus il s'adsorbe facilement. Dans le cas d'un échange homoivalent, un coefficient de 1 signifie que les deux cations ont la même affinité pour la phase solide.

L'échange entre les cations $A^{z_A^+}$ et $B^{z_B^+}$ sur un site chargé négativement peut être représenté par la réaction suivante :



où les espèces adsorbées sont notées sous la forme $\overline{A^{z_A^+}}$ et $\overline{B^{z_B^+}}$.

Le coefficient de sélectivité associé s'écrit, d'après la loi d'action de masse :

$$K_{A-B} = \frac{\left(\overline{A^{z_A^+}}\right)^{z_B} \left(\overline{B^{z_B^+}}\right)^{z_A}}{\left(\overline{A^{z_A^+}}\right)^{z_B} \left(\overline{B^{z_B^+}}\right)^{z_A}} \quad (\text{éq. I-55})$$

où les parenthèses se réfèrent à l'activité chimique des cations en solution et adsorbés sur les sites d'échange.

Différents formalismes existent pour exprimer la constante d'équilibre d'une réaction d'échange d'ions : des relations empiriques, telles que la relation de Kerr (1928), de Vanselow (1932) ou de Gapon (1933), et des formulations établies à partir des équations de la thermodynamique appliquées aux échanges d'ions, comme la théorie de Gaines et Thomas (Gaines et Thomas, 1953). Des exemples d'utilisation de ces formalismes sont donnés dans les thèses de Roussel et Marcos (Marcos, 2001 ; Roussel, 2001) et par différents auteurs (Gaston et Selim, 1991 ; Nissinen *et al.*, 1998 ; Vulava *et al.*, 2000 ; Saeki *et al.*, 2004). Une des représentations classiques est de remplacer les activités des espèces fixées à la surface par les fractions ioniques équivalentes correspondantes et les activités des espèces en solution par leur concentration, c'est le coefficient de Gaines-Thomas, qui s'écrit dans le cas de la réaction (éq. I-54) :

$$K_{GT A-B} = \frac{\left[A^{z_A^+} \right]^{1/z_A} y_B^{-1/z_B}}{y_A^{-1/z_A} \left[B^{z_B^+} \right]^{1/z_B}} \quad (\text{éq. I-56})$$

où y est la fraction ionique.

Le principal avantage du modèle d'échange d'ions est qu'il permet de reproduire la variabilité de l'adsorption en fonction des différentes conditions géochimiques, mais il ne tient pas compte des éventuels processus de complexation de sphère interne.

2.2.4.2. Les modèles de complexation de surface

Le modèle de complexation de surface (Schindler et Stumm, 1987 ; Dzomback et Morel, 1990) permet également une description de l'adsorption par l'application des lois d'action de masse à l'équilibre. Il est le plus souvent appliqué aux surfaces d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques, à la matière organique et aux argiles à charge variable (Ikhsan *et al.*, 1999 ; Gu et Evans, 2008). Il repose notamment sur les concepts suivants :

- la fixation d'un ion est le résultat d'une réaction avec les groupements fonctionnels spécifiques de la surface, par formation de liaisons covalentes ou ioniques ;
- la charge de surface est le résultat des réactions d'adsorption et du caractère acido-basique de la surface ;
- les effets de la charge de surface sont pris en compte en introduisant dans les lois d'action de masse un facteur correctif.

Différents types de modèles de complexation de surface ont été développés (Goldberg *et al.*, 2007). Ils diffèrent par la manière de décrire la distribution spatiale des ions adsorbés au voisinage de la surface.

2.2. Transfert réactif

2.2.1. Généralités

De nombreux composés sont susceptibles d'interagir avec le milieu poreux, ils sont alors « dits réactifs ». Ils peuvent être impliqués dans des réactions de sorption sur les minéraux du sol ou à la surface des composés organiques, par divers mécanismes physico-chimiques (cf. § 2.1). Ces interactions peuvent induire un effet retard sur le transfert de ces composés par rapport à celui de l'eau.

On peut calculer pour le soluté réactif, de la même manière que pour un traceur de l'eau, un temps de séjour qui correspond alors au temps de rétention du soluté sorbé t_r . Le rapport entre le temps de rétention du soluté et le temps de séjour d'un traceur non interactif dans une colonne de sol est appelé facteur retard, R :

$$R = \frac{t_r}{t_s} \quad (\text{éq. I-57})$$

Il constitue un bon indicateur de la sorption des composés.

Le mouvement d'un soluté réactif dans un milieu poreux résulte ainsi de l'intervention simultanée des processus d'écoulement (cf. § 1.4) et des phénomènes d'interaction avec la matrice solide (cf. § 2.1), en l'absence de dégradation (Figure I.4).

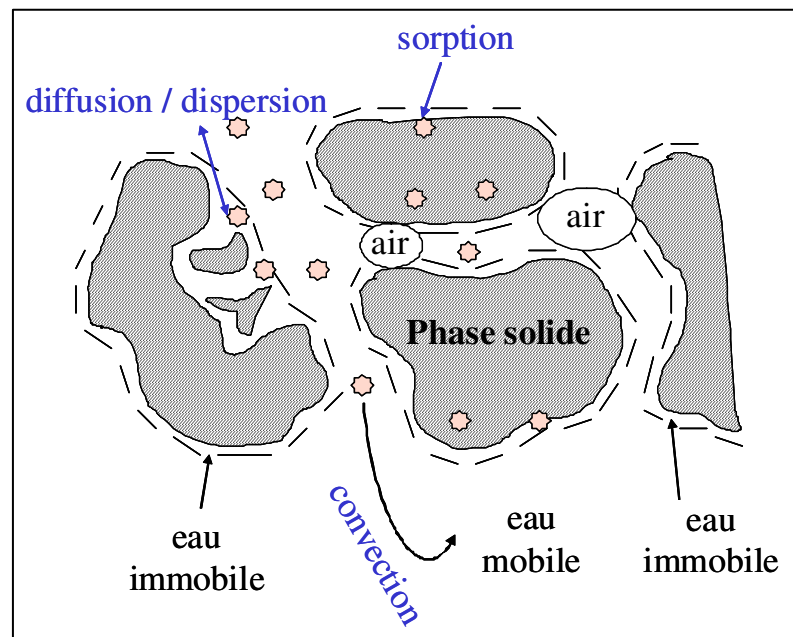


Figure I.4. *Processus contribuant au transport de solutés réactifs dans les agrégats de sol en milieu non saturé*

2.2.2. Influence des conditions d'écoulement sur le transport de solutés interactifs

Le transport réactif a souvent été étudié en milieux saturés en eau, pour des raisons de simplicité expérimentale. Or le transport de polluants dans les conditions naturelles se fait principalement dans la zone non saturée du sol avant d'atteindre les eaux souterraines. L'étude du transport réactif en milieu non saturé s'avère donc importante pour prédire le devenir de polluants dans les sols.

Des auteurs ont étudié l'échange d'ions calcium/magnésium (Vogeler *et al.*, 1997) ou calcium/cuivre (Vogeler, 2001) en régime d'écoulement non saturé. Des études ont aussi été faites sur le transport de métaux lourds, tels que le zinc, le cadmium ou le plomb (Buchter *et al.*, 1996 ; Crosnier, 1999 ; Plassard *et al.*, 2000 ; Février, 2001) ou encore le chrome (Hutchison *et al.*, 2003), mais également celui de radionucléides comme le strontium, le césium ou l'uranium (Gamerding *et al.*, 1998 ; Porro *et al.*, 2000 ; Gamerding *et al.*, 2001a ; Szenknect, 2003 ; Ardois et Szenknect, 2005), en milieux non saturés. Le transport de composés organiques a également fait l'objet de travaux ponctuels en conditions de non saturation (Thibaud *et al.*, 1993 ; Gaillardon, 1996 ; Maraqa *et al.*, 1999a ; Ochsner *et al.*, 2006) ; de même que la mobilité de la matière organique (Lenhart et Saiers, 2004), de bactéries (Schafer *et al.*, 1998 ; Jewett *et al.*, 1999) ou virus (Jin *et al.*, 2000) et de particules (Rousseau *et al.*, 2004).

Cependant, peu d'études ont permis une comparaison de la réactivité en conditions saturées et non saturées, et ont établi un lien entre la réactivité et l'hydrodynamique.

Or le degré de saturation en eau peut influencer l'accessibilité des sites de surface pour les réactions de sorption avec les solutés transportés, et ainsi le facteur de retard R. Celui-ci augmente généralement quand la teneur en eau diminue (DeSimone *et al.*, 1997 ; Fesch *et al.*, 1998a ; Maraqa *et al.*, 1999a ; Hutchison *et al.*, 2003), en raison d'une augmentation du ratio solide/liquide avec la désaturation. Le facteur de retard R est souvent exprimé en fonction du coefficient de distribution K_d selon la relation :

$$R = 1 + \rho_d \frac{K_d}{\theta} \quad (\text{éq. I-58})$$

où ρ_d est la masse volumique sèche, et θ la teneur volumique en eau.

En revanche, les conclusions sont plus partagées en ce qui concerne le coefficient de distribution K_d (Tableau I.1).

Tableau I.1. Exemples d'études sur l'influence de θ sur K_d

Auteurs	Milieu	Composé(s)	Degré de saturation (%)	Observations K_d - θ
(Maraqa <i>et al.</i> , 1999a)	sable	diméthylphthalate	43-100	K_d non modifié avec θ
(Porro <i>et al.</i> , 2000)	sol volcanique	Sr	40-100	Pas de variation de K_d avec θ
(Fesch <i>et al.</i> , 1998a)	sable-argile	thiourée et dinitrobenzène	45-86	Prédiction de la sorption en milieu non saturé avec un modèle calibré avec des paramètres estimés en conditions saturées
(Hutchison <i>et al.</i> , 2003)	sol sableux à texture grossière	Cr(VI)	16-100	Faible influence de θ sur K_d
(Gamerding <i>et al.</i> , 1998)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ sable moyen ▪ sable fin ▪ limon 	U(VI)	<ul style="list-style-type: none"> • 30-12 • 66-22 • 83-41 	K_d diminue avec θ
(Gamerding <i>et al.</i> , 2001a)	sable	U(VI)	12-66	Variation de K_d avec θ : par effets cinétiques et de vitesses (pour sat. > 40%) ou hydrodynamiques (pour sat. < 30%)
(Gamerding <i>et al.</i> , 2001b)	sol limoneux	U(VI)	41-90	Variation de K_d avec θ , due à une augmentation de v en phase mobile

Selon certaines études (Fesch *et al.*, 1998a ; Maraqa *et al.*, 1999a ; Porro *et al.*, 2000 ; Hutchison *et al.*, 2003) avec différents solutés, K_d semble en effet être peu ou pas influencé par la teneur en eau du milieu. Des variations peuvent être cependant observées, en particulier en présence d'un écoulement régionalisé et de limitations cinétiques (Gamerding *et al.*, 1998 ; Gamerding *et al.*, 2001a ; Gamerding *et al.*, 2001b).

L'effet de la teneur en eau du milieu sur la capacité d'échange cationique mise en jeu a été peu étudié. Hartmann *et al.* (1998) ont noté une variation de la CEC avec la teneur en eau (Hartmann *et al.*, 1998) et Bigorre *et al.* (2000) ont établi un lien entre la valeur de la CEC et la rétention d'eau du milieu (Bigorre *et al.*, 2000).

D'autres études ont également montré une influence de l'état de saturation en eau du milieu sur la sorption de composés organiques, tels que les pesticides (Gaillardon, 1996 ; Guimont *et al.*, 2005 ; Ochsner *et al.*, 2006). Les molécules d'eau peuvent par ailleurs se sorber à la surface des constituants du sol (en particulier sur les surfaces minérales telles que les argiles) et entrer ainsi en compétition avec les pesticides non ioniques pour les sites d'adsorption (Yaron *et al.*, 1984).

2.2.3. Limitations de cinétique de transfert et non-équilibre

Le transport de solutés dans un milieu poreux peut être affecté par des limitations de cinétique de transfert, en particulier au sein des agrégats. Ces limitations sont généralement de deux types :

- celles purement physiques, dues aux transferts de matière externe et interne ;
- celles dues à l'interaction proprement dite.

Les limitations cinétiques dues aux processus physiques résultent de la présence dans le milieu d'une région d'eau stagnante, isolée de l'écoulement, mais pouvant jouer un rôle de source ou de puits de molécule vis-à-vis de l'eau mobile (Jarvis, 2007).

La matrice du sol est recouverte d'une couche de liquide en écoulement laminaire d'épaisseur δ , au niveau de l'interface solide/liquide, indépendamment de la vitesse d'écoulement. Le soluté qui va se fixer sur le solide ne peut traverser cette couche que par diffusion moléculaire, c'est l'étape de transfert externe (Sardin *et al.*, 1991).

Si la matrice solide est constituée d'agrégats, le soluté peut migrer par diffusion dans leur microporosité interne avant de s'y fixer par adsorption. C'est le transfert interne.

On peut définir un temps caractéristique de transfert externe, un temps caractéristique de transfert interne, et un temps caractéristique global, somme des deux précédents et du temps caractéristique d'adsorption t_a (Sardin *et al.*, 1991). Les expressions de ces temps dépendent des hypothèses.

La comparaison du temps de séjour moyen d'un traceur de l'eau t_s avec le temps caractéristique global du transfert de masse t_M , et plus particulièrement t_a , permet d'estimer la pertinence d'un traitement cinétique de la réaction de sorption. L'hypothèse d'équilibre thermodynamique local, qui consiste à considérer que les réactions chimiques auxquelles participe le soluté sont instantanées par rapport aux échelles de temps caractéristiques de la convection et de la dispersion, n'est en effet pas toujours vérifiée.

La question de la limite de validité de cette hypothèse a été discutée par différents auteurs, dont Valocchi (Valocchi, 1985), qui ont introduit le nombre de Damköhler Da . Celui-ci permet de comparer le temps résultant de l'hydrodynamique à celui caractéristique de la sorption et se définit, dans le cas d'un sol homogène et en régime permanent unidimensionnel, selon la relation suivante (Brusseau *et al.*, 1991a) :

$$Da = \frac{L R \alpha_s}{v} \quad (\text{éq. I-59})$$

où L est la longueur caractéristique du transport par convection (en m), v la vitesse de pore (en m s^{-1}), et α_s un coefficient de transfert (en s^{-1}) dont l'inverse correspond au temps caractéristique de la réaction (s). Un nombre de Damköhler supérieur à 10 assure la validité de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique (Brusseau *et al.*, 1991b).

En pratique, la présence de limitations de transfert diffusionnelles peut également être mise en évidence à l'aide d'expériences en colonne à écoulement interrompu ou « stop and flow » (Wehrer et Totsche, 2003 ; Benhabib, 2005).

Des limitations de cinétique d'origine chimique ont été observées dans de nombreux travaux. La sorption et la désorption des composés organiques hydrophobes peuvent par exemple être limitées par une diffusion lente (Wu et Gschwend, 1986 ; Pignatello et Xing, 1996 ; Luthy *et al.*, 1997), le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pouvant être très long de plusieurs mois à plusieurs années (Rügner *et al.*, 1999). L'adsorption n'est de plus pas complètement réversible, en raison d'un phénomène d'hystérèse (Pignatello et Xing, 1996 ; Huang *et al.*, 1998 ; Weber *et al.*, 1998). Le même type de comportement a pu être mis en évidence sur des solutés ioniques inorganiques (Sposito, 1989), avec une hystérèse de sorption (Buchter *et al.*, 1996 ; Sparks, 2001) ; différents mécanismes de rétention pouvant aussi se succéder, par exemple un échange d'ions en sphère externe qui serait suivi d'une complexation en sphère interne sur d'autres sites de surface si les conditions sont réunies (Angove *et al.*, 1997).

Le temps de contact joue un rôle important dans ces processus de non équilibre (Maraqa *et al.*, 1999b), en effet plus le temps de contact entre le solide et le contaminant sera élevé, plus celui-ci peut être adsorbé sous des formes stables et plus la désorption qui va suivre sera lente.

De fortes vitesses d'écoulement, qui diminuent le temps de séjour, peuvent favoriser les limitations de cinétique de transfert en conditions non saturées (Shimajima et Sharma, 1995) et influencer le facteur de retard.

La cinétique physique affecte d'autant plus le transport réactif que les sites sont localisés uniquement dans la région d'eau immobile (Fesch *et al.*, 1998b) et que le degré de régionalisation est important. Des limitations de cinétique de transfert d'origine physique et chimiques peuvent avoir lieu simultanément, en particulier dans les milieux à texture grossière (Février, 2001), le temps nécessaire pour atteindre les sites dépend du temps caractéristique d'échange t_α .

2.3. Modélisation du transport réactif, couplage écoulement-réactivité chimique

La modélisation du transport réactif consiste généralement à coupler les modèles d'écoulement avec la contribution des interactions chimiques (isotherme de sorption ou modèles thermodynamiques), voire des cinétiques de transfert.

2.3.1. Approche globale

La modélisation du transport de solutés réactifs selon l'approche globale utilise les équations du transport en milieu poreux du type convection-dispersion (CDE ou MIM), qui décrivent l'hydrodynamique du système, en y intégrant les interactions par l'expression analytique de l'isotherme de sorption de l'espèce considérée (linéaire ou modèles de Freundlich ou de Langmuir).

En l'absence d'une régionalisation de l'écoulement, le transport d'un soluté réactif dans un sol homogène est gouverné par l'équation de convection-dispersion CDE, qui traduit la conservation de la matière. La quantité totale de ce soluté dans le sol C_t (mol L⁻¹) est supposée être divisée en deux phases, la concentration du soluté adsorbé sur la matrice solide, S (mol kg⁻¹), et la concentration du soluté dans la solution du sol, C (mol L⁻¹) :

$$C_t = \theta C + \rho_d S \quad (\text{éq. I-60})$$

L'équation de transport en régime permanent avec un profil de teneur en eau uniforme (q et θ constants) s'écrit alors de la façon suivante, pour une espèce réactive (par adsorption) et conservative (non volatile, absence de dégradation, de réactions de complexation ou précipitation) :

$$\theta \frac{\partial C}{\partial t} + \rho_d \frac{\partial S}{\partial t} = -q \frac{\partial C}{\partial z} + D \theta \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{éq. I-61})$$

En introduisant le facteur de retard R , on obtient :

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = -v \frac{\partial C}{\partial z} + D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (\text{éq. I-62})$$

On retrouve bien l'équation CDE pour un traceur non interactif (éq. I-32) avec $R = 1$.

Si la réaction de sorption est instantanée, le comportement d'un soluté interagissant linéairement avec la matrice solide est identique à celui du traceur de l'écoulement mais décalé dans le temps.

Le facteur de retard R est généralement défini par :

$$R(C) = 1 + \frac{\rho_d}{\theta} \frac{dF(C)}{dC} \quad (\text{éq. I-63})$$

où $F(C)$ décrit l'isotherme de sorption pour le soluté considéré, $S = F(C)$ (linéaire ou Freundlich-Langmuir). Dans le cas d'une isotherme linéaire, R s'exprime par l'équation I-58 (§ 2.2.2). Les réactions sont généralement supposées être très rapides, avec l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local.

Dans le cas de réaction non instantanées, la prise en compte de la cinétique d'échange se fait le plus souvent à l'aide d'une loi du premier ordre à isotherme linéaire, basée sur un seul site d'adsorption :

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha_s (K_d C - S) \quad (\text{éq. I-64})$$

où α_s est un coefficient de transfert de masse (s⁻¹) et K_d le coefficient de distribution de l'espèce (L kg⁻¹). Il est également possible d'introduire plusieurs sites d'adsorption et choisir des lois d'adsorption pour chaque type de site.

Dans le cas d'une régionalisation de l'écoulement, les sites d'adsorption du soluté peuvent être en contact, soit avec des zones d'eau mobile, soit avec des zones d'eau immobile, d'où :

$$C_t = \theta_m C_m + \theta_{im} C_{im} + \rho_d [f S_m + (1-f) S_{im}] \quad (\text{éq. I-65})$$

où C_m et C_{im} sont les concentrations de soluté dans les phases mobile et immobile, S_m et S_{im} les quantités adsorbées sur la phase solide en contact avec l'eau mobile et immobile et le paramètre f représente la fraction des sites réactifs en contact avec l'eau mobile.

Pour un écoulement en régime permanent dans un milieu poreux homogène, le transport convectif-dispersif du soluté réactif se fait uniquement dans la phase liquide mobile, on a alors pour le modèle MIM (en absence de termes de dégradation) :

$$\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + \theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho_d f \frac{\partial S_m}{\partial t} + \rho_d (1-f) \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = -q \frac{\partial C_m}{\partial z} + D_m \theta_m \frac{\partial^2 C_m}{\partial z^2} \quad (\text{éq. I-66})$$

On suppose également que le transfert de masse de soluté de l'eau mobile vers l'eau immobile se fait par diffusion selon une loi du premier ordre :

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} + \rho_d (1-f) \frac{\partial S_{im}}{\partial t} = \alpha_e (C_m - C_{im}) \quad (\text{éq. I-67})$$

On considère généralement que la réaction de sorption est instantanée sur le solide, suivant une isotherme linéaire et que la réactivité des surfaces au contact de l'eau mobile et de l'eau immobile est identique, d'où : $S_m = K_d C_m$ et $S_{im} = K_d C_{im}$.

La modélisation par l'approche globale nécessite ainsi la résolution d'un système d'équations différentielles couplées, CDE ou MIM avec cinétique chimique éventuelle, ces équations pouvant être simplifiées par des changements de variables adimensionnelles vt/L et z/L . Des solutions analytiques sont possibles lorsque l'isotherme de sorption peut être représentée par un modèle avec coefficient de distribution K_d , pour différents types de conditions initiales et aux limites, ceci est par exemple le cas dans le code de calcul CXTFIT (Toride *et al.*, 1995). Un autre exemple de code de calcul permettant la résolution numérique des équations CDE et MIM pour le transport réactif est HYDRUS 1D (Simunek *et al.*, 1998), qui fait intervenir en plus l'équation de Richards pour le transfert de l'eau.

Le même genre d'approche est possible avec une modélisation selon des modèles systémiques (cf § 1.6.2), pour une isotherme linéaire, c'est en particulier le cas avec le code CHROMATO (Sardin *et al.*, 1991).

Pour le modèle des mélangeurs en cascade MC, l'équation bilan pour un soluté réactif s'écrit :

$$\frac{V_0}{J} \frac{dC_k}{dt} (1 + K') = Q C_{k-1} - Q C_k \quad (\text{éq. I-68})$$

avec K' le facteur de capacité, représentant le retard dû aux interactions physico-chimiques :

$$K' = \frac{M_s}{V_0} K_d \quad (\text{éq. I-69})$$

et en supposant K_d constant, $K' = R - 1$.

Dans le cas de MCE, avec une régionalisation de l'écoulement, K' comprend un terme dû à la présence d'eau stagnante et un dû à l'adsorption du soluté sur le milieu poreux :

$$K' = K_{im} \left(1 + \frac{M_s}{\theta_{im} V_0} K_d \right) \quad (\text{éq. I-70})$$

2.3.2. Approche géochimique

Dans la modélisation selon l'approche géochimique, les équations du transport sont formulées indépendamment des lois d'action de masse et des lois cinétiques pour les réactions chimiques considérées. Les réactions à l'interface solide-liquide y sont en particulier décrites selon des modèles d'échange d'ions ou de complexation de surface. Les activités des espèces intervenant dans les réactions, les constantes d'équilibre thermodynamiques et les réactions à considérer constituent les principaux paramètres du modèle.

Des exemples de codes couplant transport et réactivité selon cette approche sont IMPACT (Jauzein *et al.*, 1989) et PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999).

De nombreuses études ont utilisé cette approche pour modéliser le transport réactif en colonne en conditions d'écoulement saturé et non saturé (Marcos, 2001 ; Kuechler et Noack, 2002 ; Ludwig et Kölbl, 2002 ; Ludwig et Kölbl, 2003 ; Scholtus, 2003 ; Steefel, 2004 ; Ludwig *et al.*, 2005 ; Szenknect *et al.*, 2005), en particulier pour des échanges de cations.

2.3.3. Limites des modèles de transport réactif et défis

De nombreux modèles prenant en compte les mécanismes fondamentaux de convection et de dispersion ont été élaborés pour décrire l'écoulement d'eau et le transport de solutés réactifs en zone non saturée ; une revue en est donnée par Vauclin (Vauclin, 1994). Ils sont utilisés en particulier dans des recherches sur le transport de contaminants dans le sol, citons par exemple (Suarez et Simunek, 1996 ; Diaw *et al.*, 2001 ; Hami *et al.*, 2001 ; Rood, 2004).

Cependant les approches globale ou géochimique, généralement utilisées dans ces modèles, présentent certaines limites.

L'approche géochimique nécessite en effet la connaissance d'un grand nombre de données relatives aux réactions, simplifiée par la prise en compte des seules réactions prépondérantes. Dans le cas de l'approche globale, il est nécessaire de connaître en plus des paramètres caractéristiques de l'écoulement, l'isotherme de sorption ; une des difficultés majeures est alors l'obtention d'isothermes d'adsorption capables de refléter la rétention en conditions dynamiques (Maraqa, 2001). De plus, l'isotherme ne renseigne pas sur le mécanisme de sorption et son utilisation est limitée en particulier en présence de réactions multi-constituants (Zhu, 2003).

Par ailleurs, les approches classiques globale et géochimique sont souvent limitées à des équilibres thermodynamiques, peu prennent en compte un traitement cinétique de la réaction, en particulier en présence d'une régionalisation de l'écoulement.

Depuis quelques années, des modèles de plus en plus élaborés ont été développés pour décrire le transport de solutés réactifs dans des milieux poreux hétérogènes (Feyen *et al.*, 1998 ; Simunek *et al.*, 2003). Dans ces milieux, le transport d'espèces interactives est dominé par des processus tels que : cinétique chimique, cinétiques de transfert de masse, variabilité spatiales des propriétés hydrodynamiques du milieu poreux, écoulements préférentiels. Mais une modélisation précise de ces processus de non-équilibre de l'écoulement et du transport de

soluté reste un challenge important dans la zone non saturée du sol (Simunek et van Genuchten, 2008).

3. Cas du transport des HAP dans le sol

3.1. Généralités sur les HAP

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) forment une famille de plus de cent composés chimiques, constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène et comprenant plusieurs cycles, composés chacun de cinq ou six atomes de carbone. Les HAP diffèrent entre eux par le nombre et la disposition des cycles. On distingue ainsi les HAP de masse moléculaire faible, formés de moins de quatre cycles, et ceux de masse moléculaire élevée, comprenant quatre cycles ou plus.

Les HAP les plus étudiés sont les 16 répertoriés dans la liste U.S. EPA (Agence de Protection de l'Environnement Américaine) : le naphthalène, l'acénaphthène, l'acénaphthylène, le fluorène, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène, le benzo(a)anthracène, le chrysène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène, le benzo(a)pyrène, l'indéno(123-cd)pyrène, le benzo(ghi)peryène et le dibenzo(ah)anthracène (Annexe I.1).

Ce sont des composés organiques neutres, hydrophobes, et non polaires. Ils sont également peu volatils et peu solubles dans l'eau ; la solubilité diminue quand la masse molaire du composé augmente. Les HAP sont également très peu lipophiles. Ils peuvent aussi être dégradés sous l'action de micro-organismes (biodégradation), mais les processus sont généralement lents. Par ailleurs, certaines molécules présentent des effets sanitaires plus ou moins marqués ; certains, comme le benzo(a)pyrène, sont, en effet, susceptibles d'avoir des propriétés mutagènes et cancérogènes (White et Claxton, 2004). Les HAP sont ainsi des polluants prioritaires, particulièrement étudiés et surveillés.

Les HAP sont des composés ubiquistes ; ils existent dans l'atmosphère sous forme gazeuse ou particulaire (associés à des particules en suspension dans l'air), et peuvent être transportés dans les eaux et les sols. Leur présence dans l'environnement résulte de processus tant naturels, qu'anthropiques (Sims et Overcash, 1983). Ils proviennent en effet essentiellement de la combustion incomplète de substances organiques carbonées, comme celle de matières fossiles pour le chauffage ou le transport, l'incinération des ordures, le craquage catalytique du pétrole brut, ainsi que la liquéfaction et la gazéification du charbon. De ce fait, la majeure partie des HAP présents à l'heure actuelle dans l'environnement provient de l'activité humaine. Les concentrations en HAP dans les sols ont en effet significativement augmenté lors des 150 dernières années (Wilson et Jones, 1993) avec la densité croissante des industries et des activités humaines.

Les HAP peuvent pénétrer directement dans les eaux par des effluents industriels et urbains, des déversements accidentels de pétrole brut et de produits du pétrole, mais aussi par les dépôts atmosphériques. Ils sont présents en quantités importantes sur de nombreux sites industriels contaminés, notamment sur les sites d'usines sidérurgiques, en particulier dans les ateliers dits de "préparation des charges" : cokerie, agglomération... Dans le cas de pollutions ponctuelles, ils peuvent se retrouver concentrés dans des phases non aqueuses (NAPL non aqueous phase liquid), denses et visqueuses, telles que des goudrons de houille (Mukherji *et al.*, 1997 ; Brown *et al.*, 1999).

3.2. Transport des HAP en conditions saturées et non saturées

Dans le sol, les polluants se répartissent entre la phase solide, la phase liquide et la phase gazeuse. Cette répartition dépend des propriétés physico-chimiques des molécules et du milieu dans lequel elles se trouvent (Barriuso *et al.*, 1996).

Le transport macroscopique des HAP dans le sol a été mis en évidence par la présence de ces composés dans les couches supérieures et profondes du sol (Wilcke, 2000 ; Atanassova et Brummer, 2004 ; Wilcke, 2007). Du fait de leurs propriétés (peu hydrosolubles, semi-volatils et lipophiles), les HAP se trouvent principalement dans la phase solide du sol, avec laquelle ils interagissent fortement.

Leur devenir dans le sol est ainsi régi par différents processus (Figure I.5), qui sont de deux types : les processus physico-chimiques (transport par diffusion, convection, sorption et désorption, dissolution selon la loi de Raoult, transport colloïdal), qui vont surtout conditionner le passage en solution des polluants dans l'eau du sol, et ceux induits par l'activité biologique du sol (dégradation) et par l'action des végétaux. Tous ces processus sont liés, ce qui rend d'autant plus difficile une analyse complète des mécanismes.

Ils ont été majoritairement étudiés en conditions d'écoulement saturé, peu en conditions non saturées, où les principales contributions proviennent du Pr K.U. Totsche et ses collaborateurs (Technische Universität München, Lehrstuhl für Bodenkunde, Freising, Allemagne).

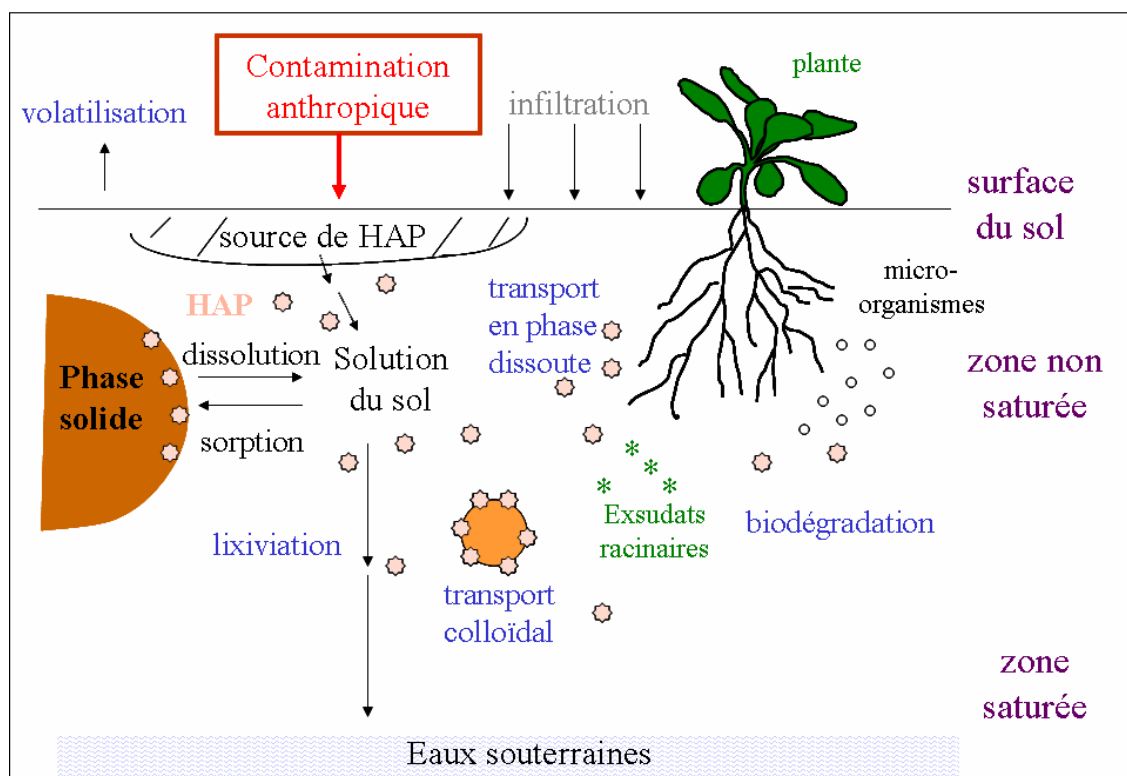


Figure I.5. Devenir des HAP dans le sol

Par la suite, nous intéresserons plus particulièrement au transport et à la sorption des HAP, la dégradation et le transfert vers les végétaux ne seront pas pris en compte de même que la volatilisation, qui est généralement mineure.

3.2.1. Transport des HAP dans les eaux

D'une manière générale, la migration des polluants organiques, sous forme dissoute, en milieu poreux naturel, est conditionnée par l'écoulement de l'eau dans la porosité du milieu et par les interactions entre la phase mobile et la phase stationnaire. Les HAP, lorsqu'ils sont présents dans le sol sous une forme disponible, peuvent être transférés par l'eau mobile.

L'eau est ainsi le vecteur principal de transport des HAP dans le sol. Leur pression de vapeur saturante est en effet trop faible à température ambiante pour qu'il y ait un véritable transport en phase gazeuse, en particulier pour les composés à plus de 4 cycles. En revanche, pour le naphthalène, les pertes par volatilisation peuvent être significatives.

Cependant étant donné la faible solubilité des HAP et leur forte hydrophobicité, leur transport sous forme soluble est généralement faible (Mackay *et al.*, 1992). Ceci a été en particulier montré lors de différentes recherches sur la mobilité des HAP par des expériences de lixiviation en colonne de laboratoire en conditions saturées sur différents sols contaminés (Schüth et Grathwohl, 1994 ; Appert-Collin, 1999 ; Kim et Osako, 2003 ; Enell *et al.*, 2004 ; Jouannin, 2004 ; Benhabib, 2005), mais également dans une moindre mesure sur des études en conditions non saturées en lysimètre (Jann, 2005). Les plus solubles sont davantage présents dans les eaux circulant à travers le sol (Sims et Overcash, 1983).

3.2.2. Sorption des HAP

Le devenir des HAP dans le sol est principalement déterminé par les interactions avec la matière organique.

Pour la sorption de composés neutres, hydrophobes et non polaires, comme les HAP, la fraction minérale du sol intervient généralement de manière négligeable par rapport à la partie organique. Des mesures réalisées sur des composés minéraux seuls montrent en effet que la rétention est quantifiable, mais suffisamment faible pour être négligée, dès que la fraction de carbone organique contenue dans l'adsorbant est assez grande ($> 0,01$) (Murphy *et al.*, 1990 ; Pignatello, 1998). Des études menées sur différents sorbants, naturels ou synthétiques, ont mis en évidence une rétention des HAP sur les surfaces minérales (Cornelissen *et al.*, 1998 ; Doick *et al.*, 2005), en particulier lorsque la teneur en carbone organique du milieu est faible, c'est-à-dire lorsque $foc < 0,001$ (Murphy *et al.*, 1990 ; Hwang *et al.*, 2003 ; Müller *et al.*, 2007). La sorption est alors plus forte pour les minéraux argileux et pour les oxydes de fer que pour le sable de quartz, et les mécanismes de sorption sont différents suivant les composés et les minéraux considérés (Müller *et al.*, 2007). Cependant, la teneur en eau doit être suffisamment faible pour que les molécules d'eau ne gênent pas l'interaction des HAP avec ces surfaces (Karimi-Lotfabad *et al.*, 1996). La sorption est également influencée par l'accessibilité à ces surfaces minérales externes et la géométrie des pores (Huang *et al.*, 1996). Mais c'est surtout la microporosité présentant des surfaces hydrophobes qui peut constituer une zone de rétention pour les HAP (Cornelissen *et al.*, 1998 ; Nam et Alexander, 1998). Dans l'hypothèse où la sorption a lieu essentiellement dans la matière organique, la fraction minérale du sol intervient seulement en influençant la distribution spatiale et la configuration de la matière organique (Chiou *et al.*, 1998).

La matière organique est la fraction du sol majoritairement responsable de la rétention des composés organiques (Means *et al.*, 1980).

De nombreuses recherches ont ainsi été menées sur la sorption des HAP, avec des sols peu ou pas pollués mais contenant des matériaux carbonés, focalisées principalement sur quelques HAP, à 2, 3 voire 4 cycles, tels que le naphthalène, le phénanthrène ou le pyrène (Xing, 2001 ; Lee *et al.*, 2002 ; Gunasekara et Xing, 2003 ; Chi et Amy, 2004 ; Amellal *et al.*, 2006 ; Ouvrard *et al.*, 2006 ; Chen *et al.*, 2007 ; Wang *et al.*, 2007 ; Wen *et al.*, 2007), mais également le fluoranthène (Vessigaud, 2007). Peu d'études portent sur des HAP plus lourds.

Une augmentation de l'adsorption avec la quantité de carbone organique du système a été montrée (Means *et al.*, 1980). Les propriétés du sol telles que sa composition et texture (Hwang *et al.*, 2003), sa granulométrie (Pedit et Miller, 1995) ou sa distribution de taille de pores (Nam et Alexander, 1998), peuvent influencer la sorption des HAP, de même que la force ionique de la solution (Lee *et al.*, 2002 ; Lee *et al.*, 2003). L'adsorption des HAP dépend également des propriétés des molécules, comme leur solubilité (Means *et al.*, 1980), leur planarité (van Noort *et al.*, 2003) ou le nombre de cycles qui les constituent (Hawthorne *et al.*, 2002), mais également de leur concentration dans la phase liquide.

En général, la sorption des HAP ne se fait pas simplement selon une partition linéaire. De nombreuses études ont en effet mis en évidence l'existence de limitations cinétiques dans la sorption et désorption de HAP (Magee *et al.*, 1991 ; Grathwohl *et al.*, 1994 ; Schüth et Grathwohl, 1994 ; Pignatello et Xing, 1996 ; Johnson et Weber, 2001 ; Abu et Smith, 2006), dans des milieux saturés et non saturés (Weigand *et al.*, 1999 ; Weigand *et al.*, 2001b ; Benhabib, 2005 ; Wehrer et Totsche, 2005), avec des phénomènes de type hystérèse (Kan *et al.*, 1994 ; Huang *et al.*, 1998 ; Weber *et al.*, 1998), introduisant un non-équilibre thermodynamique.

L'adsorption des HAP se fait généralement en deux étapes (Weissenfels *et al.*, 1992) : une sorption rapide sur les sites les plus accessibles, puis une rétention plus lente avec une migration diffusive dans la microporosité du sol (Brusseau *et al.*, 1991a ; Pignatello et Xing, 1996 ; Amellal *et al.*, 2006). La fraction rapide correspond alors à des molécules adsorbées par des forces d'interaction faibles (van der Waals, liaison hydrophobe) en surface de la matrice, alors que la fraction lente met plutôt en jeu des mécanismes de sorption non linéaires (Johnson *et al.*, 2001). Dans le second cas, les HAP peuvent être incorporés aux constituants du sol par polymérisation ou formation de liaisons covalentes avec les composés humiques, mais aussi être piégés par séquestration physique dans les cavités des macromolécules organiques, dépendant de la teneur en carbone organique du sol (Nam *et al.*, 1998).

Les deux étapes de sorption sont liées à l'hétérogénéité de la matière organique (Huang *et al.*, 2003 ; Wang *et al.*, 2005 ; Pan *et al.*, 2006), qui peut en effet présenter des compositions et des structures très diverses (liées notamment à sa porosité), modifiant sa réactivité. Des études de caractérisations fines couplées à des mesures de rétention (Gauthier *et al.*, 1987 ; Laor *et al.*, 1998 ; Johnson *et al.*, 1999), ont permis de montrer le rôle important joué par la composition de la matière organique, son origine et son âge, dans sa capacité à fixer les HAP et dans les mécanismes de sorption mis en jeu. La matière organique est généralement classifiée en deux catégories (Weber *et al.*, 1992 ; Xing et Pignatello, 1997) : la matière organique expansée, amorphe et souple, et la matière organique condensée et rigide (essentiellement rencontrée dans les matériaux carbonés de type kérogène, suie ou carbone noir).

La sorption des HAP dans la matière organique amorphe expansée est linéaire (Luthy *et al.*, 1997 ; Huang *et al.*, 2003 ; Haws *et al.*, 2006), rapide et réversible ; les molécules peuvent s'y diffuser librement (Huang et Weber, 1997).

En revanche, dans la matière organique condensée, la sorption des HAP est non linéaire, lente et caractérisée par une hystérèse. Ce domaine de matière organique présente des sites de sorption spécifiques, où la rétention est forte, ce sont des cavités de taille moléculaire dans lesquelles les HAP peuvent être piégés (Young et Weber, 1995 ; Xing et Pignatello, 1997 ; Chiou et Kile, 1998 ; Huang *et al.*, 2003 ; Schwarzenbach *et al.*, 2003 ; Cornelissen *et al.*, 2005). La sorption sur ces sites est énergétiquement plus favorable que celle dans le réseau de la matière organique expansée (Haws *et al.*, 2006). Par ailleurs, la matière organique anthropogénique (particules de schiste, de charbon ou goudron), plus condensée et moins oxydée que la matière organique naturelle (Huang *et al.*, 2003) présente une meilleure capacité de rétention des HAP, du fait d'une plus grande proportion de macromolécules aromatiques et apolaires (Grathwohl, 1990 ; Weber *et al.*, 1992 ; Chiou *et al.*, 1998 ; Karapanagioti *et al.*, 1999 ; Kleineidam *et al.*, 1999 ; Bayard *et al.*, 2000).

Le temps de contact entre la phase solide et la solution de sol joue un rôle important dans l'étape de sorption lente des HAP. Ceci a été en particulier montré par Weigand et Totsche au moyen de précipitations intermittentes sur des colonnes de sol en régime d'écoulement non saturé, faisant augmenter le taux de sorption du phénanthrène et réduisant ainsi la mobilité des HAP par rapport à une irrigation continue (Weigand *et al.*, 1999 ; Weigand *et al.*, 2002). En effet, plus la durée du contact d'un HAP avec une matrice solide est longue, plus la probabilité qu'il rencontre un site de sorption d'énergie élevée et qu'il se sorbe fortement sera grande. Par ailleurs, plus la pollution est ancienne, plus la part de la sorption lente est élevée (Cornelissen *et al.*, 1998 ; Nam *et al.*, 1998 ; Kottler et Alexander, 2001) et moins les HAP sont disponibles (Hatzinger et Alexander, 1995).

La présence de métaux dans le milieu, souvent rencontrée dans les sols industriels contaminés, peut également influencer la sorption des HAP. Les métaux tendraient en effet à favoriser l'adsorption de HAP, comme le phénanthrène (Saison *et al.*, 2004 ; Gao *et al.*, 2006 ; Luo *et al.*, 2008).

La sorption des HAP sur la matrice solide peut ainsi contribuer à diminuer leur disponibilité, mais également favoriser leur transfert dans le sol si elle se fait sur des particules mobiles.

3.2.3. Co-transport des HAP

Un polluant peut être libre ou associé à des adsorbants mobiles dans la phase liquide.

Les matières organiques dissoutes ou en suspension, ainsi que les colloïdes, présentent une forte affinité pour les molécules hydrophobes, comme les HAP (Kögel-Knabner et Totsche, 1998). L'adsorption des HAP à ces substances est instantanée et réversible (McCarthy et Jimenez, 1985). Elle entraîne une diminution de la disponibilité des HAP (Raber *et al.*, 1998), mais augmente dans le même temps leur solubilité apparente. Elle accroît ainsi le transport des HAP qui y sont associés. Des cellules biologiques ou des microorganismes peuvent aussi jouer le rôle de transporteurs des polluants (Jenkins et Lion, 1993).

La matière organique dissoute (MOD) influence le transport des contaminants hydrophobes, comme les HAP (Caron *et al.*, 1985 ; McCarthy et Zachara, 1989 ; Magee *et al.*, 1991 ; Knabner *et al.*, 1996 ; Marschner *et al.*, 2005). Elle a en particulier un effet sur la mobilité et la sorption des HAP (Sabbah *et al.*, 2004 ; Gao *et al.*, 2007).

Des expériences en colonnes ont notamment confirmé que les macromolécules organiques peuvent faciliter le transport de ces composés dans les aquifères (Magee *et al.*, 1991) et augmenter la désorption des HAP à la matrice solide non mobile (Johnson et Amy, 1995). La mobilité accrue des HAP en présence de MOD a pu être mise en évidence dans de nombreuses études (Herbert *et al.*, 1993 ; Maxin et Kögel-Knabner, 1995 ; Marschner, 1998 ; MacKay et Gschwend, 2001 ; Kim et Osako, 2003). Différents auteurs ont étudié la sorption des HAP sur cette MOD (Raber et Kögel-Knabner, 1997 ; Raber *et al.*, 1998 ; Marschner *et al.*, 2005), montrant un lien entre l'hydrophobicité des molécules et leur affinité à se lier à des substances humiques dissoutes (McCarthy et Jimenez, 1985).

D'autres travaux ont montré que la mobilisation des HAP était liée à celle de la MOD, lors de lixiviations de colonnes de sol pollué, en conditions d'écoulement saturé (Weigand *et al.*, 2001b ; Benhabib, 2005 ; Jann, 2005) et non saturé (Weigand *et al.*, 1999). Une migration des HAP en étant associés à des macromolécules organiques a ainsi été observée par Weigand (Weigand *et al.*, 1999) et Benhabib (Benhabib, 2005 ; Benhabib *et al.*, 2006), pour lequel une relation de proportionnalité entre les masses de HAP et de carbone organique transférées en solution a pu être obtenue, bien que la sortie des HAP soit beaucoup plus faible que celle du carbone organique total (COT). Weigand (Weigand *et al.*, 2001b) a également montré un même comportement entre l'évolution de la sortie du carbone organique dissout (COD) et celle des HAP, la diminution de la concentration des HAP en sortie correspondant à celle du COD.

Les propriétés physico-chimiques de la MOD (Raber et Kögel-Knabner, 1997 ; Raber *et al.*, 1998) jouent également un rôle dans la participation au co-transport. De même, la force ionique et le pH de la solution de sol (influant sur la mobilité de la MOD), ainsi que la taille des molécules et l'âge de la pollution, ont une influence sur la sorption des HAP sur la MOD (Schlautman et Morgan, 1993 ; Murphy et Zachara, 1995).

Cependant, l'idée d'un transfert accru des HAP dans les eaux par la MOD ne peut pas être généralisée. En effet, la MOD, à laquelle peuvent être associés des HAP, peut être adsorbée sur des constituants de la phase stationnaire, retardant ainsi le transport des HAP (Totsche *et al.*, 1997). Son transport et sa sorption ont été étudiés en conditions d'écoulement non saturé (Weigand et Totsche, 1998 ; Münch *et al.*, 2002 ; Lenhart et Saiers, 2004). Ces travaux ont en particulier montré une mobilité réduite de la matière organique par adsorption à l'interface eau-air (Lenhart et Saiers, 2004) et une fraction de DOM contrôlée par des transferts limités cinétiquement (Weigand et Totsche, 1998). Une étude de relargage de COD dans une colonne de sol forestier a de plus montré une sortie du COD caractérisée par une forte concentration suivie d'une diminution jusqu'à une concentration quasi-constante (Münch *et al.*, 2002).

Le transport des HAP peut également être facilité par les particules colloïdales. On parle alors de transport colloïdal (ou particulaire), en référence au transport des solutés fixés sur des particules colloïdales.

Les colloïdes correspondent aux particules ou molécules, qui ont, au moins dans une direction, une dimension comprise entre 1 nm et 1 μm environ. Ce sont des minéraux argileux, des oxydes et hydroxydes métalliques ou des substances humiques. Ils sont dispersés dans la solution du sol et peuvent être présents en concentration élevée (108 à 1017 par dm^3 dans les eaux souterraines) (Swanton, 1995). Ils ont une importante surface spécifique et peuvent adsorber des solutés à leur surface. La fixation d'un soluté sur les colloïdes peut donc influencer son transport. Les HAP peuvent en effet être adsorbés sur des colloïdes qui

permettent, lorsqu'ils sont mobilisés, un transport accru des HAP (Laegdsmand *et al.*, 1999). Le déplacement des HAP est en effet accéléré et/ou amplifié, puisqu'il suit le chemin des particules colloïdales qui se déplacent dans la phase liquide (Pallud, 2000).

Le transport des colloïdes dans le sol a été majoritairement étudié en conditions d'écoulement saturé (McDowell-Boyer, 1992 ; Kretzschmar *et al.*, 1997 ; Grolimund *et al.*, 2001 ; Grolimund et Borkovec, 2001), les recherches en milieu non saturé ont commencé seulement ces dernières années. On trouve ainsi dans la littérature des travaux récents concernant le transport de colloïdes en conditions non saturées, par des expériences en colonnes avec des particules modèles (Wan et Wilson, 1994 ; Gamerdinger et Kaplan, 2001 ; Crist *et al.*, 2005 ; Zhuang *et al.*, 2005 ; Torkzaban *et al.*, 2008), ainsi qu'avec des colloïdes minéraux (Lenhart et Saiers, 2002 ; Gao *et al.*, 2004 ; Chen et Flury, 2005), ou par des travaux de modélisation (Corapcioglu et Choi, 1996). Une revue importante des recherches et perspectives sur le transport de colloïdes en conditions saturées et non saturées a été faite par McCarthy et McKay et par DeNovio (DeNovio *et al.*, 2004 ; McCarthy et McKay, 2004). Il en ressort en particulier un manque de connaissances sur le transport de colloïdes en milieu non saturé avec des limitations de cinétiques diffusionnelles, en présence de macropores et d'écoulements préférentiels (McCarthy et McKay, 2004), qui peuvent influencer fortement la mobilisation des colloïdes (Jacobsen *et al.*, 1998 ; Laegdsmand *et al.*, 1999 ; Kjaergaard *et al.*, 2004b ; Kjaergaard *et al.*, 2004c ; Mishurov *et al.*, 2008).

La mobilisation des colloïdes est facilitée par un changement de pH ou de force ionique, en particulier par une force ionique faible (Kretzschmar et Sticher, 1997 ; Gamerdinger et Kaplan, 2001 ; Rousseau *et al.*, 2004 ; Torkzaban *et al.*, 2008), la présence de cations monovalents, comme le sodium, par rapport aux cations divalents (Grolimund et Borkovec, 2006) ou par une augmentation des forces hydrostatiques liée à une infiltration d'eau, de même que des forces de cisaillement provoquées par une vitesse élevée (Roy et Dzombak, 1996 ; Kretzschmar et Sticher, 1998 ; Levin *et al.*, 2006). La teneur en eau initiale du milieu peut aussi influencer la mobilité et la dispersion des colloïdes (Kjaergaard *et al.*, 2004a ; Rousseau *et al.*, 2004), en particulier avec la présence de zones d'eau stagnantes qui peuvent retenir les colloïdes (Crist *et al.*, 2005 ; Torkzaban *et al.*, 2008) ; leur taille et leur propriété de surface jouent également un rôle important en conditions saturées et non saturées (Zhuang *et al.*, 2005).

Le transport de polluants facilité par les colloïdes dans les milieux poreux a été principalement étudié en conditions d'écoulement saturé (Gounaris *et al.*, 1993 ; Grolimund *et al.*, 1996), et plus récemment en non saturé (Choi et Corapcioglu, 1997). Une revue des connaissances sur le co-transport a été en particulier proposée par différents auteurs (McCarthy et Zachara, 1989 ; Kretzschmar *et al.*, 1999 ; Sen et Khilar, 2006).

Dans le cas des HAP, les premières recherches sur leur co-transport concernent majoritairement les milieux saturés (Backhus *et al.*, 1993 ; Jouannin, 2004 ; Benhabib, 2005). Backhus *et al.* (1993) ont en particulier mesuré des concentrations en HAP dans les eaux souterraines, supérieures à celles prévues par la loi de Raoult (Backhus *et al.*, 1993). Des expériences de lixiviation à écoulement continu d'une colonne de terre industrielle contaminée ont également montré le transport de certains HAP (surtout les composés les plus lourds) à des concentrations nettement supérieures à leur solubilité dans l'eau ; les HAP de poids limités (essentiellement jusqu'à 3 cycles) sont transportés sous forme dissoute et ceux de plus forte masse molaire sont associés à des colloïdes (Benhabib, 2005). De même, Jouannin a mis en évidence une répartition des HAP lixiviés en faveur d'un mécanisme de

transport particulaire, qui augmente avec le poids moléculaire et la diminution de la solubilité des HAP (Jouannin, 2004). Par ailleurs, il a été montré la masse très faible de HAP libérés au regard de ceux présents dans l'échantillon de terre contaminé et l'influence du temps de contact, de l'« histoire » de l'échantillon de sol du point de vue de son contact avec l'eau (Benhabib, 2005).

Totsche et son équipe se sont aussi intéressés ces dernières années au transport des HAP par les colloïdes et particules en suspensions, en conditions d'écoulement saturé et non saturé, à l'aide d'expériences en colonne ou lysimètre (Jann, 2005 ; Totsche *et al.*, 2006 ; Totsche *et al.*, 2007). Des lixiviations conduites sur des lysimètres, avec une terre contaminée (Jann, 2005 ; Totsche *et al.*, 2007), ont ainsi permis de mettre en évidence l'importance du transport « véhiculé des HAP » : le transport des HAP est dominé par un co-transport en association avec les colloïdes et les particules en suspension pour les fractions de 0,7 à 200 µm, la sortie des HAP sous forme dissoute est négligeable (Jann, 2005). Totsche et son équipe (Jann, 2005 ; Totsche *et al.*, 2006) ont également observé une sortie des HAP associés aux colloïdes limitée cinétiquement dans des colonnes de sol contaminé à texture grossière saturées. La présence dans les lixiviats des particules et des HAP associés aux particules dépend de la vitesse d'écoulement, la quantité de HAP associés à des particules est ainsi plus élevée aux grandes vitesses (Totsche *et al.*, 2006). Il s'avère cependant nécessaire de poursuivre les recherches sur la mobilisation et la migration des HAP co-transportés (Jann, 2005).

3.2.4. Modélisation du transport des HAP

La modélisation du transport des HAP dans le sol implique une prise en compte des différents processus auxquels ces composés sont soumis : sorption, convection, dispersion, co-transport...

Dans l'hypothèse d'une isotherme de sorption linéaire et uniquement dépendante de la matière organique, le coefficient de distribution K_d est lié à K_{oc} (cf. éq. I-49) et $\log K_{oc}$ est relié à $\log K_{ow}$ (cf. éq. I-50 et § 2.1.3.1). Le paramètre « a » de cette relation reste la plupart du temps voisin de 1 dans le cas des HAP (Means *et al.*, 1980 ; Karickhoff, 1981 ; Schwarzenbach *et al.*, 2003). Une des corrélations les plus utilisées est celle de Karickhoff (Karickhoff, 1981) :

$$\text{Log } K_{oc} = 0,989 \text{ Log } K_{ow} - 0,346 \quad (\text{éq. I-71})$$

Il existe d'autres types de corrélations basées sur la solubilité des HAP, celle-ci étant d'autant plus faible que K_{ow} est élevé (Miller *et al.*, 1985). Certains travaux ont également cherchés à prédire K_d à partir de propriétés et de la structure du composé (Poole et Poole, 1999).

Dans le cas d'une sorption non linéaire des HAP, les isothermes sont généralement représentées par les modèles de Langmuir ou Freundlich. Mais on peut rencontrer d'autres formulations. Certains auteurs proposent par exemple d'assimiler le modèle de Freundlich à la somme d'une équation linéaire et d'une équation non linéaire de type Langmuir (Pignatello, 1998 ; Xia et Ball, 1999), ce modèle est alors dit « de sorption mixte » divisant l'adsorbant en deux domaines : l'un permettant le partage des composés organiques apolaires et l'autre possédant des sites de sorption spécifiques. Il existe également d'autres modèles, comme par exemple le modèle de Polanyi, reposant sur l'existence d'un potentiel d'adsorption au voisinage de la surface de l'adsorbant, ou encore des modèles faisant intervenir le temps de

contact (Huang et Weber, 1998) ou des propriétés du substrat comme l'indice de polarité (Blanc *et al.*, 2006).

Seules quelques études dans la littérature ont été consacrées à la modélisation du transport des HAP, en colonne et à l'échelle du terrain (Weigand *et al.*, 1998 ; Rollin *et al.*, 2001 ; Weigand *et al.*, 2001a ; Prechtel *et al.*, 2002), pas systématiquement validée expérimentalement.

Une modélisation stochastique du transport de cinq HAP dans la zone non saturée d'un site industriel (Weigand *et al.*, 2001a) a en particulier permis de montrer l'effet de l'hétérogénéité du sol (nature, structure et localisation de la pollution) sur le transport des HAP. L'influence de la matière organique dissoute a également été prise en compte en colonne (Magee *et al.*, 1991), accompagnée du facteur temps à l'échelle du terrain (Weigand *et al.*, 1998 ; Prechtel *et al.*, 2002). D'autres études considèrent un transport de HAP (phénanthrène) avec une sorption limitée cinétiquement dans les modèles (Liedl et Ptak, 2003) ou avec des écoulements préférentiels (Rahman *et al.*, 2004) qui jouent un rôle important sur le transport des HAP (Totsche *et al.*, 2003).

Cependant les différentes modélisations effectuées se focalisent la plupart du temps sur un seul HAP, comme le phénanthrène, et ne prennent pas en compte le caractère multiconstituant. Par ailleurs, les modèles doivent être améliorés avec une considération du transport facilité par les colloïdes, généralement peu pris en compte dans les modèles de transport des polluants (Jarvis *et al.*, 1999 ; de Jonge *et al.*, 2004 ; Simunek *et al.*, 2006), la dynamique de la matière organique et des colloïdes étant aussi importante pour la prédiction du devenir des HAP.

La modélisation du transport des HAP en conditions d'écoulement non saturé en présence de non équilibres physiques et chimiques reste un challenge pour une prédiction à long terme, elle doit être accompagnée d'une analyse détaillée de l'hétérogénéité et d'un inventaire du site contaminé à l'échelle du terrain.

Conclusion

A l'issue de cette synthèse bibliographique, il apparaît que la maîtrise des écoulements en conditions non saturées reste une étape essentielle dans la connaissance du comportement dynamique des polluants. Les expériences visant à étudier le transport réactif de solutés dans les sols sont en effet le plus souvent effectuées dans des milieux saturés, l'écoulement en zone non saturée étant plutôt réservé à des études hydrodynamiques ou simplifiées du fait de la difficulté à le contrôler parfaitement. Les travaux sur le transport de HAP en milieu poreux non saturé restent en particulier encore limités ; une meilleure connaissance des mécanismes qui contrôlent leur devenir dans le sol est nécessaire, notamment en ce qui concerne le transport colloïdal ou la présence de limitations de cinétique de transfert.

Des recherches restent encore à effectuer sur la modélisation des écoulements non saturés en présence d'interactions physico-chimiques. L'étude du couplage interactions - écoulement en conditions non saturées représente ainsi un enjeu important, avec en particulier la question de savoir s'il est possible, et dans quelles conditions, de transposer au milieu non saturé les résultats obtenus en conditions saturées.

Notre travail s'inscrit dans cette problématique. Nous allons ainsi étudier le couplage entre interactions et écoulement en conditions d'écoulement saturé et non saturé ; l'objectif étant de

voir en quoi **le taux de saturation du milieu affecte la réactivité du sol vis-à-vis des polluants.**

Pour cela, la méthodologie adoptée associe des expérimentations en colonne de laboratoire en conditions contrôlées, en régime permanent et une modélisation des résultats.

On considèrera trois types d'interactions connues, selon une complexité croissante :

- l'échange de cations calcium-zinc sur un milieu modèle ;
- la sorption/désorption d'un contaminant organique sur une terre non contaminée ;
- le transport de HAP dans une terre industrielle polluée.

Dans chaque cas, les résultats obtenus en conditions saturées et non saturées, seront comparés.

CHAPITRE II

Matériels et méthodes

Introduction

Nos travaux sont fondés sur des expériences en colonnes, à l'échelle du laboratoire, avec des milieux poreux saturés ou non saturés. L'échelle d'observation est ainsi réduite par rapport au terrain et l'isolement des différents phénomènes est possible, ce qui permet une investigation approfondie des mécanismes fondamentaux.

Nous avons choisi tout d'abord de travailler avec deux matériaux non pollués, donnant lieu à des systèmes modèles destinés à étudier individuellement une interaction donnée (échanges d'ions, adsorption / désorption) en milieu saturé et non saturé. Il s'agit, d'une part, d'un mélange de sable et d'argile et d'autre part, d'une terre agricole sablo-limoneuse. Ces matériaux de texture majoritairement sableuse permettent de faciliter la mise en place des conditions non saturées. Puis, nous avons employé un milieu poreux plus complexe, une terre provenant d'une friche industrielle, afin d'étudier le transport des HAP dans différentes conditions de saturation en eau du sol.

Nous présenterons tout d'abord les milieux poreux étudiés, ainsi que les dispositifs expérimentaux utilisés, permettant de réaliser des expériences en colonnes de laboratoire dans des conditions d'écoulement saturé et non saturé. Nous décrirons ensuite les techniques analytiques mises en œuvre et les différents codes de calcul employés pour modéliser les résultats obtenus.

1. Matériaux étudiés

1.1. Milieux modèles

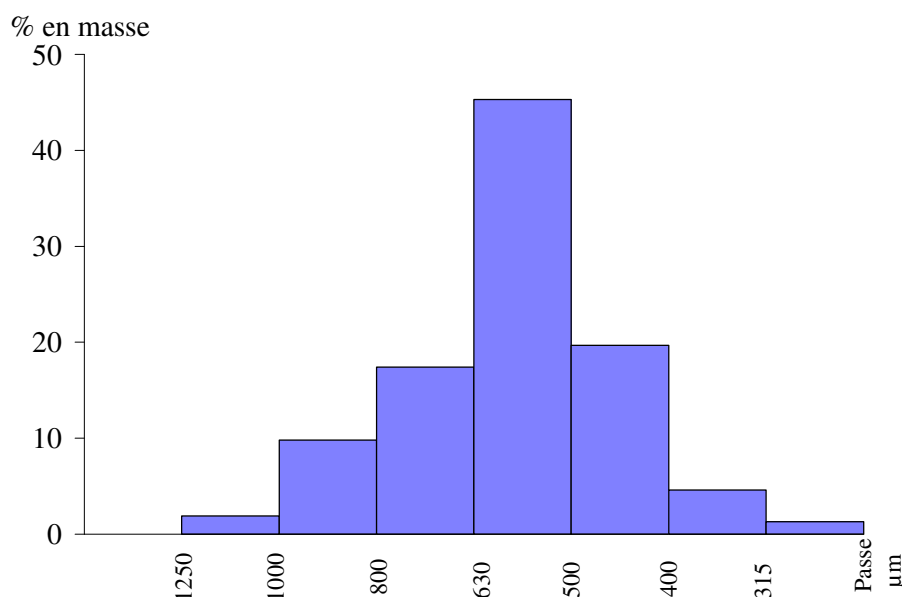
1.1.1. Sable d'Hostun (S30)

Nous avons choisi le sable S 30 fourni par la société SIKA (Silice Kaolin, SA, Hostun, Drôme). Sa densité réelle est de 2,65, sa densité apparente (sable sec) de 1,45 et son pH voisin de 7,5 (données du fournisseur).

Sa composition chimique est donnée dans le Tableau II.1 et sa distribution granulométrique sur la Figure II.1. La distribution est étalée entre 0,30 et 1,25 mm, avec un pic autour de 0,50-0,63 mm. C'est cette caractéristique qui justifie le choix de ce sable. En effet, une distribution granulométrique resserrée conduit à une courbe caractéristique d'humidité très particulière avec une frange capillaire très faible et une rupture de pente brutale, ce qui rend plus difficile l'obtention de conditions d'un profil de saturation contrôlé en colonne non saturée.

Tableau II.1. *Composition chimique type du sable S 30 (données fournisseur)*

Eléments	Teneur massique (%)
SiO ₂	> 99,0
Fe ₂ O ₃	< 0,1
Al ₂ O ₃	< 0,4
Na ₂ O + K ₂ O	< 0,2
CaO + MgO	< 0,1

Figure II.1. *Distribution granulométrique du sable S 30 (données fournisseur)*

1.1.2. Mélange sable + kaolinite

Ne contenant pas d'argiles, le sable d'Hostun a une très faible CEC : d'après nos mesures, elle est de l'ordre de 0,2 meq kg⁻¹. C'est pourquoi nous avons décidé de mélanger ce sable à de l'argile, afin d'augmenter sa CEC. L'argile choisie est la kaolinite, argile non gonflante et possédant une capacité d'échange de cations comprise entre 50 et 150 meq kg⁻¹ (Morel, 1996) : kaolin blanc en poudre (VWR). Sa surface spécifique, mesurée par BET (ThermoQuest) avec de l'azote est de 9,61 m² g⁻¹. Son diamètre médian en volume est de 8,4 µm (granulomètre Malvern Mastersizer).

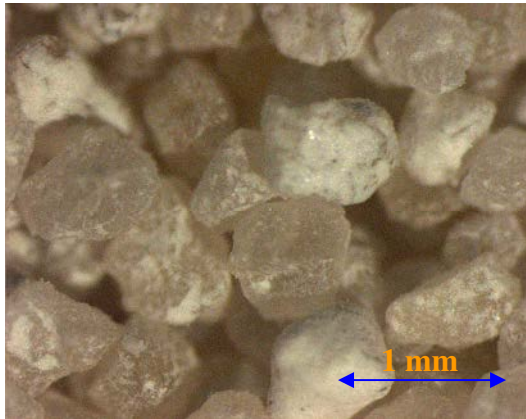
Nous avons choisi un pourcentage massique d'argile 5 % dans le mélange, afin d'avoir des durées d'expériences raisonnables, mais également pour éviter les colmatages de colonne.

Le mélange a été préparé par voie humide, selon la technique décrite dans la thèse de F. Lefèvre (Lefèvre, 1996)² : les constituants secs ont été introduits et pesés successivement dans un flacon, puis le mélange a été humidifié par une solution de chlorure de calcium à 5.10⁻² mol L⁻¹. Il a été agité ensuite mécaniquement et/ou manuellement, puis séché à l'étuve

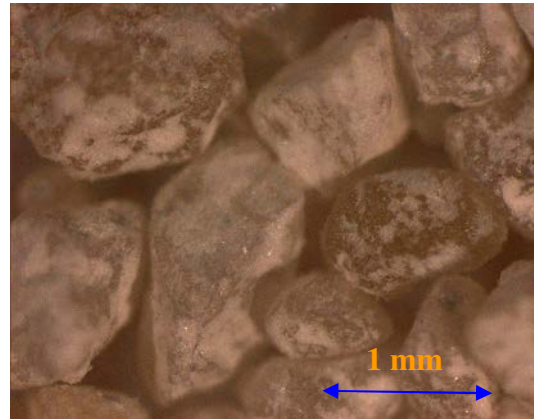
² F. Lefèvre a montré que ce mode de préparation permettait d'obtenir un mélange plus homogène qu'une préparation à sec, avec une disparition des fines et une agglomération majoritaire de l'argile sur les grains de silice.

à une température inférieure à 50°C pour ne pas modifier la structure des minéraux. Le milieu obtenu présente une couleur uniforme.

Des observations à la loupe binoculaire nous ont permis de vérifier l'homogénéité du matériau (Figure II.2). On peut remarquer la présence de particules de kaolinite déposées en surface des grains de sable.



Mélange grossi 25 x



Mélange grossi 32 x

Figure II.2. Observations du mélange de sable - kaolinite à la loupe binoculaire

Des essais de tamisage du mélange à sec ont aussi permis de montrer que l'argile était liée aux grains de sable à plus de 90%, et que le sable et le mélange avaient une granulométrie semblable. Dans la suite du texte, ce mélange sera noté SKA.

1.2. Terre non contaminée

Il s'agit d'une terre agricole sablo-limoneuse, prélevée dans l'horizon supérieur d'une parcelle cultivée sur un sol brun acide, située sur la commune de Chenevères (Meurthe-et-Moselle). La terre prélevée a été préalablement séchée à l'air et tamisée entre 50 μm et 2 mm.

L'échantillon considéré sera noté CHE, dans la suite du texte.

Ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau II.2 (Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA à Arras). Des caractéristiques complémentaires concernant la granulométrie et les éléments échangeables sont données en Annexe II.1 (Tableau A.II.1).

Tableau II.2. *Caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon de terre étudié*

Texture (% massique)	Argiles (< 2 µm)	5,0
	Limons (2 - 50 µm)	6,3
	Sables (50 - 2000 µm)	88,7
Données physico-chimiques	pH	4,72
	Teneur en C organique (%)	1,24
	Teneur en N total (%)	0,12
	Rapport C/N	10,4
	Matière organique (%)	2,14
	Calcaire (CaCO ₃) total (g kg ⁻¹)	< 1
	Teneur en P ₂ O ₅ (Olsen) (g kg ⁻¹)	0,139
	CEC (Metson) (cmol ⁺ kg ⁻¹)	4,81

1.3. Terre de cokerie

Le troisième matériau étudié correspond à une terre industrielle provenant de la friche d'une ancienne cokerie³ située à Homécourt, en Meurthe-et-Moselle (54).

De nombreuses investigations menées depuis 1992 ont mis en évidence sur le site de l'ancienne cokerie une pollution des sols (0 à 5 m de profondeur) par des goudrons et des hydrocarbures dont des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques), ainsi que par des métaux (plomb, arsenic, mercure...) et localement par des cyanures (Source BASOL⁴).

Cette terre a déjà été étudiée dans le cadre du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles), en particulier dans la thèse de K. Benhabib (Benhabib, 2005) et de P. T. De Souza e Silva (De Souza e Silva, 2007).

Notre échantillon provient d'une campagne d'échantillonnage menée en juillet 2003. Après une première homogénéisation du tas à l'aide d'une pelle mécanique, un quartage, suivi d'un criblage à 15 cm puis 4 cm avaient été effectués. Une cinquantaine de kilos, récupérée de cette fraction, a été séchée à l'air et tamisée à 2 mm (donnant un lot d'environ 30 kg) puis à 50 µm, afin d'enlever les particules fines. La fraction intermédiaire obtenue, entre 2 mm et 50 µm, constitue ainsi l'échantillon d'étude, utilisé dans nos expériences. Il sera noté HOM dans la suite du texte.

Le Tableau II.3 présente quelques caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon de terre étudié (Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA à Arras). Le détail de ces analyses est donné en Annexe II.1 (Tableau A.II.1).

³ Ce site sidérurgique (Arcelor Mittal) a été occupé par deux cokeries successives, l'une entre 1922 et 1962, puis la seconde de 1962 à 1980 installée sur les fondations de la première. Un vaste crassier, où étaient notamment déversés les résidus de l'activité sidérurgique (laitiers, scories...), était situé à proximité immédiate de la cokerie. Les activités ont été arrêtées en 1980 et les installations ont été démantelées en 1985.

⁴ Base de données BASOL sur les sites et sols pollués (<http://basol.environnement.gouv.fr/>)

Tableau II.3. *Caractéristiques physico-chimiques du milieu HOM*

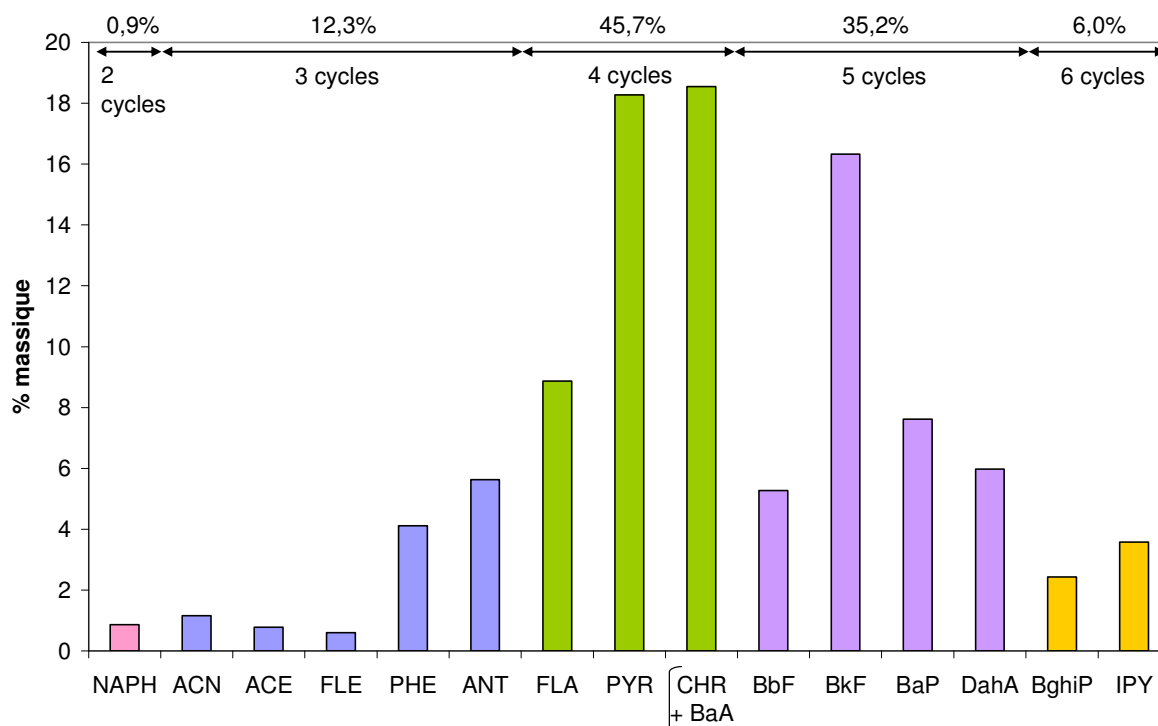
Texture (% massique)	Argiles (< 2 µm)	13,0
	Limons (2 - 50 µm)	19,2
	Sables (50 - 2000 µm)	67,8
Données physico-chimiques	pH	8,77
	Teneur en C organique (%)	12,2
	Teneur en N total (%)	0,23
	Rapport C/N	52,4
	Matière organique (%)	21,2
	Calcaire (CaCO ₃) total (g kg ⁻¹)	323
	CEC (Metson) (cmol ⁺ kg ⁻¹)	11,2

Le milieu HOM a un pH basique, caractéristique d'un sol calcaire, une texture majoritairement sableuse et une teneur en carbone organique élevée, voisine de 12 %.

La concentration des HAP de l'échantillon étudié a été quantifiée au laboratoire, après extraction à l'ASE, par analyse HPLC (§ 6.2.2). Les résultats sont donnés sur la Figure II.3 et sur le Tableau A.II.2 en Annexe II.1.

La concentration massique des 16 HAP est ainsi d'environ 6,8 g kg⁻¹ de terre (en moyenne sur trois répétitions, avec moins de 4 % d'écart). Parmi ces composés, on retrouve principalement les HAP à 4 et 5 cycles, notamment le pyrène et le benzo(k)fluoranthène (Figure II.3).

Ce profil de distribution des HAP reste relativement proche de ceux observés sur d'autres sites industriels contaminés anciennement occupés par des activités liées à la pyrolyse du charbon, tels que les anciennes usines à gaz, excepté pour le fluoranthène et le phénanthrène moins présents ici ou le benzo(k)fluoranthène plus représenté dans notre cas (Saponaro *et al.*, 2002 ; Lundstedt, 2003).

Figure II.3. *Répartition massique des 16 HAP de la liste US-EPA dans le milieu HOM*

L'échantillon de terre contient aussi des métaux lourds en quantité élevée, tels que le zinc, le plomb et le cadmium, caractéristiques d'une pollution d'ancienne cokerie (Tableau A.II.1, Annexe II.1).

2. Mesures de caractéristiques physiques des milieux étudiés

Pour déterminer les conditions opératoires à utiliser lors des expériences en colonne en conditions non saturées, il faut au préalable mesurer la courbe caractéristique d'humidité et la conductivité hydraulique à saturation des milieux poreux.

2.1. Détermination de la courbe de rétention d'eau

2.1.1. Principe de la mesure

Un dispositif a été mis au point au laboratoire pour la détermination préliminaire du profil de saturation en eau des différents milieux poreux étudiés. Il s'agit d'une colonne démontable en PVC de 1 m de long et de 2,6 cm de diamètre, composée de 20 cylindres de 2 cm de hauteur, et de 10 éléments de 6 cm de hauteur (Figure II.4).

Pour la mesure, la colonne est saturée par le bas à l'aide d'une solution saline (chlorure de calcium pour les milieux SKA et CHE et nitrate de calcium pour le milieu HOM, à 2 mM), puis mise à drainer par gravité. Une petite dépression, généralement de 1 à 3 cm, peut alors être appliquée en pied de colonne, pour faciliter le drainage. Les différents éléments de la colonne sont ensuite séparés et les échantillons de terre contenus dans chaque cylindre sont pesés, avant et après passage à l'étuve à 105°C pendant 24 h. On obtient ainsi la masse d'eau et la masse de sol sec de chaque échantillon, ce qui permet de calculer la teneur en eau massique W et volumique θ , à différentes hauteurs de la colonne.

Après le drainage, la phase liquide du sol est en équilibre hydrostatique (absence d'écoulement sur toute la profondeur du sol), donc le profil hydrique $z(\theta)$ correspond à la courbe caractéristique d'humidité du sol $h(\theta)$, représentant les variations du potentiel de pression en fonction de la teneur volumique en eau (cf. I § 1.2.2.3).

Trois à quatre essais sont généralement effectués par milieu étudié. Dans un premier temps, les éléments constitutifs de 2 cm de haut sont placés en bas de colonne, afin d'avoir plus d'informations sur la frange capillaire. Une fois la hauteur de celle-ci déterminée, on peut lors des essais suivants placer les éléments différemment selon la zone de la courbe où l'on souhaite avoir davantage de précision.

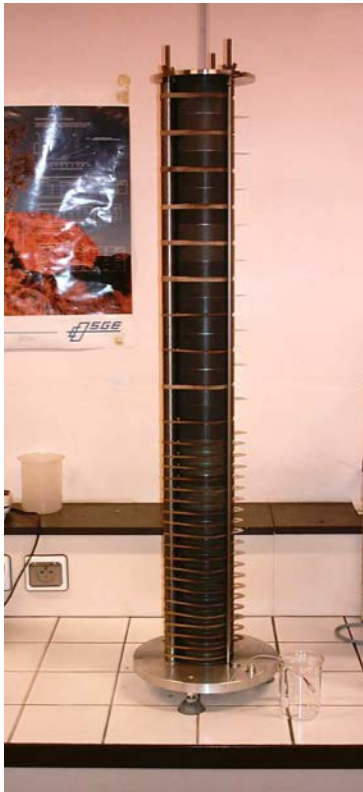


Figure II.4. *Colonne utilisée pour la détermination de la courbe caractéristique d'humidité*

En complément, des mesures de certaines humidités remarquables, telles que la capacité au champ (pF 2) ou le point de flétrissement permanent (pF 4,2) ont été effectuées. Nous avons pour cela utilisé la méthode des « presses à membrane ». Le protocole correspondant est décrit en Annexe II.2 (LSE, 2006). Nous avons également essayé d'utiliser cette méthode pour d'autres valeurs de pF (1,7 et 1,9), afin de comparer avec la courbe obtenue au moyen de la colonne démontable. Cependant les mesures sont restées imprécises du fait de la non-stabilité de la pression pour des valeurs inférieures à 100 mbar.

2.1.2. Modélisation de la courbe caractéristique d'humidité

Les courbes de rétention d'eau $h(\theta)$ obtenues expérimentalement pour les différents milieux étudiés sont modélisées à l'aide du code RETC (van Genuchten et al., 1991), par la relation de Van Genuchten (van Genuchten, 1980), avec le critère de Mualem (Mualem, 1976), dont l'équation est donnée au Chapitre I, § 1.2.2.3 (éq. I-13 et I-14). Cette relation permet de représenter les propriétés hydriques des milieux de manière très satisfaisante.

On peut ainsi identifier les paramètres (α , n , θ_r et θ_s) qui correspondent le mieux aux matériaux étudiés.

Les valeurs de θ_r et θ_s sont fixées à partir des données expérimentales :

- θ_r correspond à l'asymptote verticale pour les grandes valeurs de succion,
- θ_s est obtenue d'après la moyenne (sur les différents essais) des résultats de pesée de la solution utilisée pour saturer les colonnes.

Les paramètres α et n sont alors ajustés pour approcher au mieux la courbe expérimentale (méthode d'optimisation des moindres carrés), en particulier dans le domaine de pression où la teneur en eau présente le plus de variation.

2.1.3. Courbes de rétention d'eau des matériaux étudiés

La courbe de rétention d'eau moyenne obtenue est donnée sur la Figure II.5, pour les milieux poreux considérés. Elle est accompagnée dans chaque cas de la courbe modélisée avec la relation de van Genuchten-Mualem (van Genuchten, 1980). Les paramètres correspondant sont regroupés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4. Paramètres de la relation de van Genuchten pour les milieux étudiés

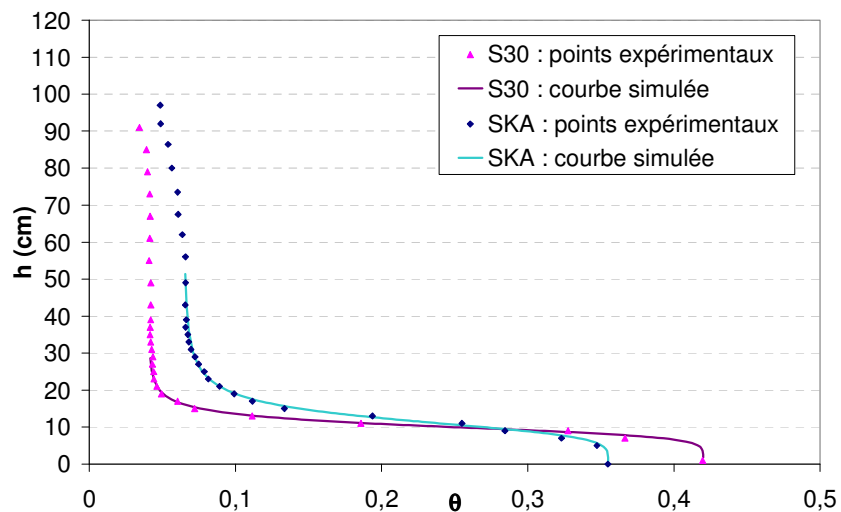
Paramètres	Sable S 30	SKA	CHE	HOM
θ_r	0,040	0,065	0,170	0,280
θ_s	0,42 ($\pm 0,01$)	0,355 ($\pm 0,006$)	0,42 ($\pm 0,01$)	0,47 ($\pm 0,01$)
α (cm^{-1})	0,100	0,089	0,021 ($\pm 0,002$)	0,040
n	6,66	4,94	6,08 (± 1)	5,76

Au préalable, l'homogénéité et la reproductibilité du remplissage de la colonne ont été vérifiées dans chaque cas, à l'aide du calcul de la masse volumique sèche apparente. Celle-ci est globalement proche pour les essais effectués sur chaque matériau, elle s'élève à $1,53 (\pm 0,01) \text{ g cm}^{-3}$ pour le sable seul ; à $1,56 (\pm 0,01) \text{ g cm}^{-3}$ pour SKA ; $1,40 (\pm 0,02) \text{ g cm}^{-3}$ pour CHE et $1,20 (\pm 0,006) \text{ g cm}^{-3}$ pour HOM. Sa variation entre chaque tranche reste de plus acceptable pour chaque milieu, au maximum de 3%, reflétant une bonne uniformité sur la hauteur de colonne.

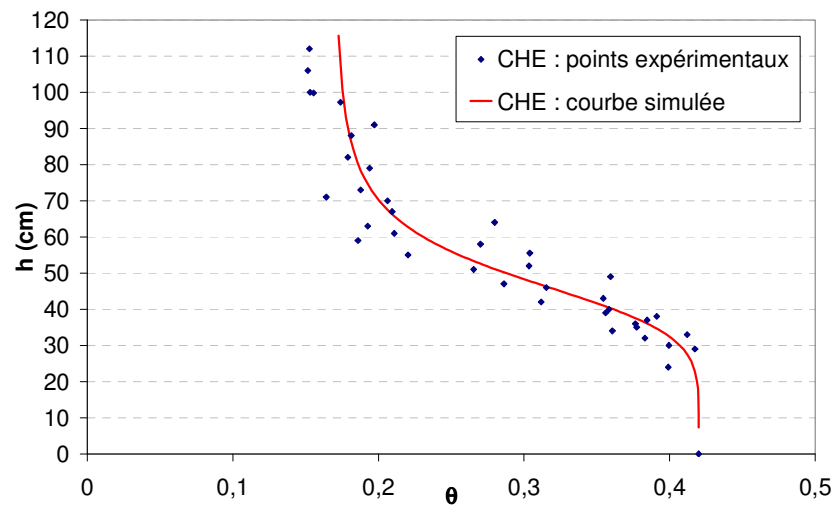
Les résultats des mesures d'humidités caractéristiques complémentaires avec les presses à membrane à différents pF sont par ailleurs regroupés dans le Tableau A.II.3 en Annexe II.2.

La courbe simulée représente bien l'évolution moyenne de la pression matricielle en fonction de la teneur en eau pour chaque milieu, avec une précision satisfaisante (Figure II.5). Les points expérimentaux restent dans l'ensemble assez proches, la gamme de variation de θ entre deux essais est en moyenne de 0,02 pour une même pression, ce qui est acceptable pour des échantillons naturels.

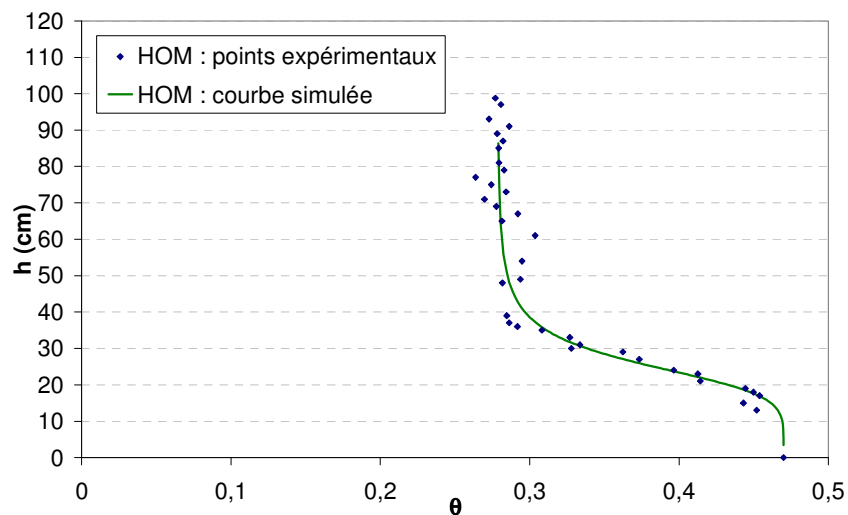
Les paramètres de la relation de van Genuchten obtenus pour la simulation des courbes du sable et du milieu SKA sont voisins de ceux rencontrés dans la littérature pour des sables ou sols sableux (van Genuchten et al., 1991). De même, les paramètres relatifs aux milieux CHE et HOM sont proches de ceux trouvés habituellement pour des sols naturels, avec présence d'argiles et de limons (Calvet, 2003b).



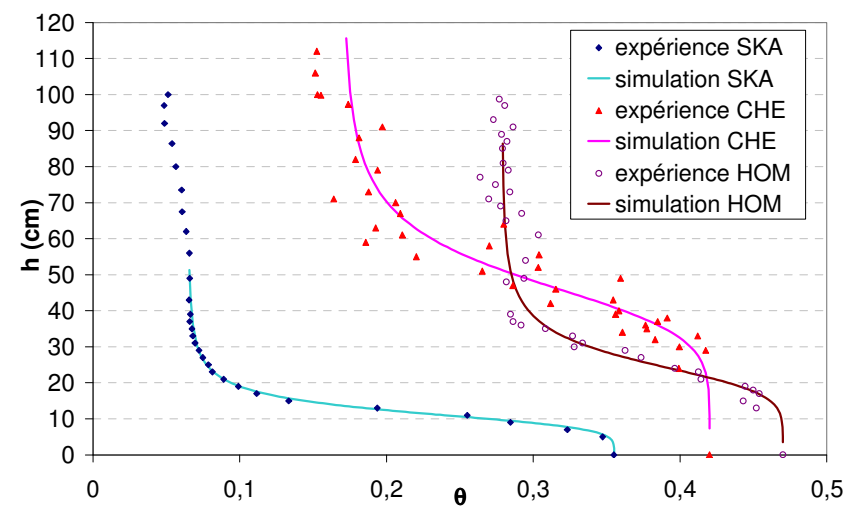
(a) S30 et SKA



(b) CHE



(c) HOM



(d) SKA, CHE et HOM

Figure II.5. Courbes de rétention d'eau moyennes des milieux étudiés, expérimentales et modélisées à l'aide de la relation de van Genuchten

La courbe de rétention d'eau pour le milieu SKA (Figure II.5a) a l'allure attendue pour un sol majoritairement sableux, avec une hauteur de frange capillaire peu élevée traduisant une faible rétention et un drainage rapide (Calvet, 2003b). Elle est semblable à celle du sable seul, reflétant un comportement hydrique similaire. La courbe de rétention d'eau du mélange a, en revanche, une rupture de pente moins brutale (entre -5 et -30 cm de dépression) que pour le sable seul, caractérisant un drainage plus progressif, du fait de la présence de kaolinite. Le décalage des courbes traduit également une plus forte rétention du mélange par rapport au sable.

Les courbes de rétention obtenues pour les milieux CHE et HOM (Figure II.5, b et c respectivement) se caractérisent par une hauteur de frange capillaire plus élevée, ainsi qu'une transition plus progressive entre les fortes et les basses pressions matricielles, comparativement au milieu SKA. Cette évolution reflète bien un étalement dans la distribution granulométrique des échantillons, ainsi que la présence d'argiles et de limons. La transition est cependant plus progressive et la frange capillaire plus grande pour CHE que pour HOM (Figure II.5 d), comme le souligne la valeur de α plus faible pour CHE (Tableau II.4).

Les courbes $h(\theta)$ pour CHE et HOM sont par ailleurs caractéristiques d'un drainage plus lent, moins aisé que pour un sable, avec une rétention qui reste élevée même pour des grandes succions matricielles, comme le montre la valeur de θ_r (Tableau II.4). Cette dernière est plus forte pour HOM étant donnée la plus grande proportion d'argiles dans le milieu, conduisant à une gamme de variation de teneur en eau sur l'ensemble de la courbe plus restreinte.

Le comportement au drainage des milieux, reflété par la hauteur de frange capillaire et la pente de la zone de transition des courbes entre les fortes et les basses pressions, est en accord avec une taille de pore relativement élevée et homogène pour SKA et plutôt étalée avec une présence plus limitée de macropores pour CHE et HOM.

Ceci est confirmé à l'aide d'une approximation de la loi de Jurin (cf. I § 1.2.2.2, éq. I-10) qui permet d'estimer pour chaque valeur de potentiel matriciel, l'ordre de grandeur des rayons d'entrée de pores correspondant, principalement autour de 100-160 μm pour SKA et variant principalement entre 15 et 70 μm (avec une majorité autour de 32 μm) pour CHE et entre 20 et 80 μm pour HOM.

C'est également cohérent avec les mesures effectuées par porosimétrie au mercure, données en Annexe II.3. Celles-ci montrent par ailleurs la présence plus marquée de pores de petits diamètres ($< 4 \mu\text{m}$) pour HOM que pour les deux autres milieux, liée à la plus grande part d'argiles.

2.2. Mesure de la conductivité hydraulique à saturation

Une mesure de la conductivité hydraulique à saturation K_s , est également effectuée au laboratoire pour les sols étudiés.

2.2.1. Principe de la mesure

La technique employée est celle du « perméamètre à charge constante » ; elle repose sur l'application de la loi de Darcy aux observations de la circulation d'un flux d'eau à travers un échantillon de sol.

Celui-ci est au préalable saturé par remontée capillaire à l'aide d'une solution de chlorure de calcium ou nitrate de calcium (CaCl_2 à 2 mM pour SKA ou 20 mM pour CHE ; CaNO_3 à 2 mM pour HOM).

Le montage utilisé pour la mesure de K_s se compose d'une colonne de sol, reliée à une colonne d'eau, connectée en circuit fermé à une pompe péristaltique et à un réservoir d'eau (Klute et Dirksen, 1986), (Figure II.6 et Annexe II.4).

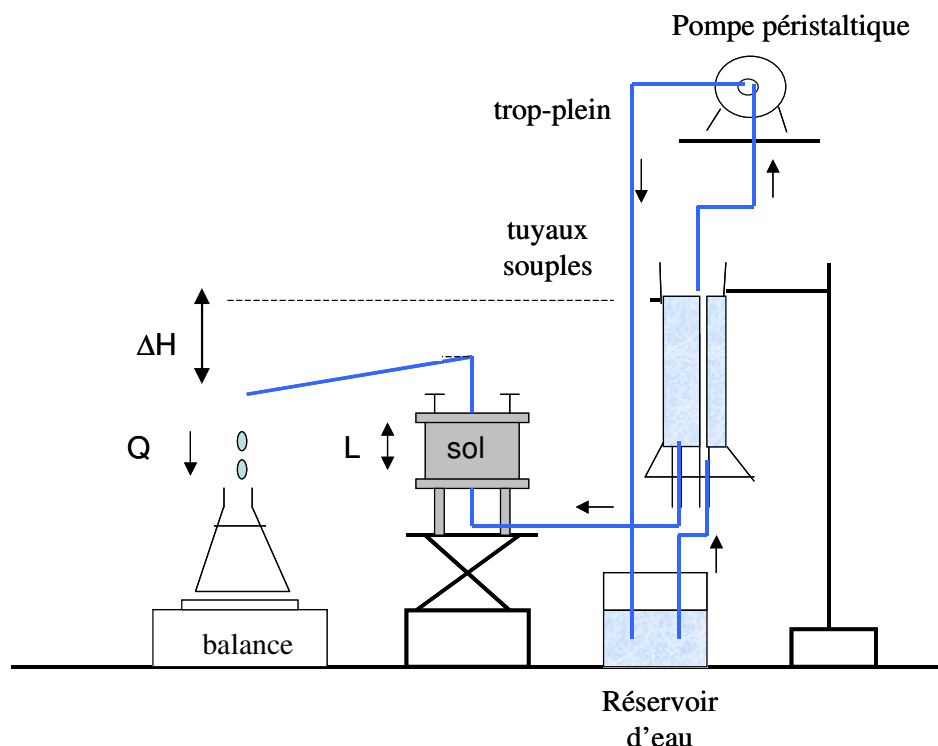


Figure II.6. Schéma du dispositif expérimental utilisé pour la détermination de la conductivité hydraulique à saturation K_s .

Le cylindre de sol a une hauteur de 5 cm et un diamètre intérieur de 8 cm (volume : 251 cm^3). A la base, se trouve un tamis en tissu de $300 \mu\text{m}$. Le cylindre et le tamis sont insérés dans un cylindre en PVC (le tout est isolé par un couvercle pour éviter l'évaporation). Cet ensemble est placé sur une grille, puis sur un des joints du dispositif. Le tout est placé dans une cuvette émaillée.

Le flux qui traverse le cylindre est recueilli et mesuré en fonction du temps, à l'aide d'une balance (précision 0,1 g). Le gradient hydraulique étant constant, la mesure du débit Q ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$) en sortie de la colonne de sol permet de déterminer la conductivité hydraulique à saturation K_s (cm min^{-1}) selon :

$$Q = A K_s \frac{\Delta H}{L} \quad (\text{éq. II-1})$$

où ΔH (cm) est la différence de niveau entre le niveau constant de la cuve d'alimentation et le niveau de l'orifice de sortie, L (cm) est la hauteur de l'échantillon de sol dans le cylindre et A (cm^2) la section de l'échantillon cylindrique.

La reproductibilité de la mesure est vérifiée en effectuant trois essais, avec trois différences de niveau ΔH distinctes pour un même échantillon : 1 ; 1,5 et 2 cm. L'écoulement

doit de plus être laminaire pour assurer la validité de la loi de Darcy, le nombre de Reynolds devant alors être inférieur à 10 (Bear, 1972). Pour s'approcher au mieux de la valeur de K_s des matériaux étudiés, deux à cinq répétitions sont effectuées avec, dans chaque cas, un nouvel échantillon du milieu considéré.

2.2.2. Valeurs de K_s obtenues pour les matériaux d'étude

La valeur moyenne de la conductivité hydraulique à saturation K_s obtenue à l'issue des mesures effectuées au laboratoire est donnée dans le Tableau II.5 pour les différents milieux poreux étudiés.

Pour ces expériences, le débit mesuré en sortie pour chaque pression positive est constant, la variation maximale observée étant de 2 %. Il correspond bien au domaine de validité de la loi de Darcy, le nombre de Reynolds restant en effet largement inférieur à 10 (atteignant au maximum la valeur de 0,5).

Tableau II.5. *Conductivité hydraulique à saturation moyenne des matériaux étudiés*

Milieu	Sable S 30	SKA	CHE	HOM
K_s (mm s ⁻¹)	1,1 ± 0,1	0,7 ± 0,1	0,31 ± 0,05	0,65 ± 0,02

Les valeurs de K_s obtenues expérimentalement pour le sable S30 et le milieu SKA sont cohérentes avec celles rencontrées généralement dans la littérature pour les sables et sables grossiers, entre 0,5 et 2 mm s⁻¹ (Calvet, 2003b). La conductivité hydraulique à saturation est un peu plus faible pour SKA que pour le sable seul du fait de la présence de la kaolinite, mais reste tout de même très élevée. Ceci est caractéristique d'un drainage rapide, en accord avec la courbe de rétention d'eau.

Pour les milieux CHE et HOM, la conductivité hydraulique à saturation est de l'ordre de grandeur de celles rencontrées dans la littérature pour des sols sableux, entre 10⁻² et 1 mm s⁻¹ (Musy et Soutter, 1991). Ce résultat est cohérent avec la texture majoritairement sableuse des deux matériaux (Tableau II.2 et Tableau II.3). La valeur de K_s obtenue est cependant plus faible pour le milieu CHE que pour HOM, en accord avec les comportements observés sur la courbe de rétention d'eau (comparaison des hauteurs de frange capillaire et zones de transition, § 2.1.3). Elle est environ deux fois plus faible pour CHE que pour le milieu SKA, et proche de celle du milieu SKA pour HOM.

Ces conductivités élevées sont par ailleurs en accord avec une faible durée de remontée capillaire observée au cours des mesures (2 min pour SKA et moins de 10 min pour CHE et HOM), qui reflète un comportement non hydrophobe des matériaux étudiés, avec également une porosité déterminée par pesée de la colonne après remontée capillaire proche de la porosité totale (estimée à partir de la masse volumique sèche apparente) à plus de 80 % (respectivement 99- 84-83 % pour les milieux SKA, CHE et HOM).

La variabilité des mesures reste cependant élevée (Tableau II.5), en particulier pour les matériaux très sableux tels que le milieu SKA et le sable S30. Ceci peut s'expliquer par la difficulté de reproduire un empilement homogène des grains dans la colonne malgré la bonne reproductibilité de la masse volumique apparente. Cet effet est généralement limité dans le cas d'échantillons de sol non perturbés (Chossat, 2005).

3. Etudes en colonne de laboratoire en conditions saturées

Un banc expérimental classique a été utilisé pour les expériences en conditions d'écoulement saturé (Figure II.7). Une colonne, en verre ou inox, contenant l'échantillon de milieu poreux étudié, est alimentée de bas en haut à l'aide d'une pompe. La conductivité est mesurée en sortie en continu, à l'aide d'un conductimètre (Amersham Biosciences), ainsi que le pH dans la plupart des cas (PHM210 Radiometer Analytical). Ces données sont enregistrées grâce à un système d'acquisition ou par un enregistreur. Des fractions peuvent également être collectées en sortie de l'installation pour être analysées. Un by-pass est présent, afin de stabiliser l'écoulement avant injection des solutions dans la colonne et de calibrer les différents appareils de mesure.

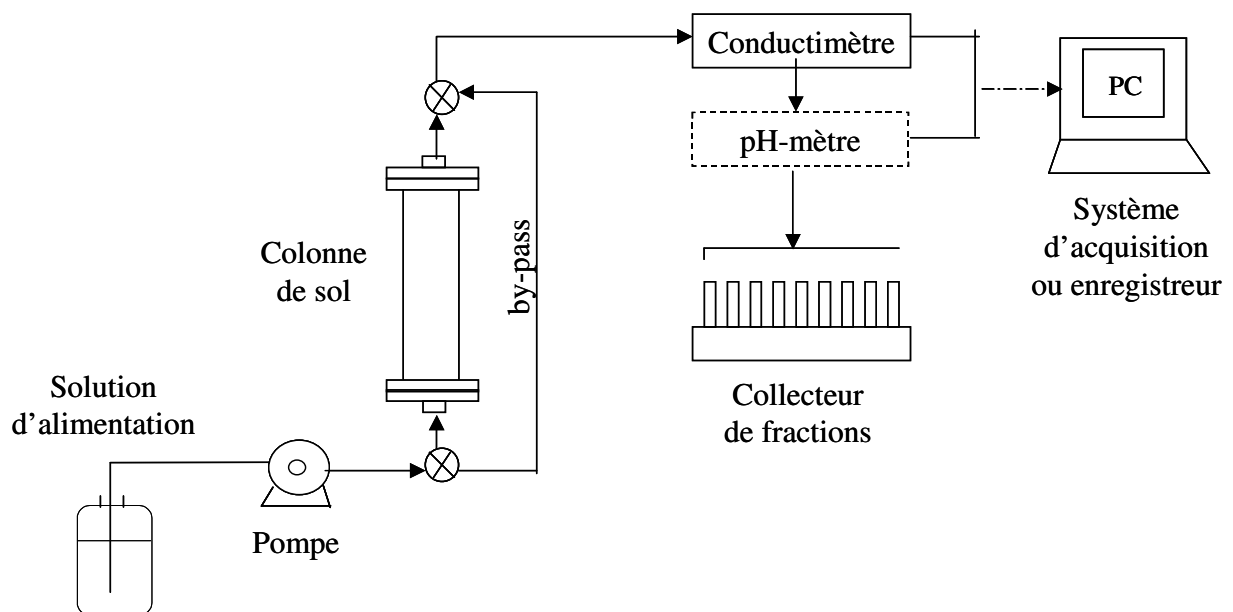


Figure II.7. Schéma général du montage expérimental utilisé en conditions saturées

Deux types de colonnes ont été utilisés :

- colonne en verre (Amersham Biosciences), CL_p , à hauteur de lit ajustable par deux pistons, sur lesquels se trouve une membrane d'une porosité de $10\ \mu\text{m}$: soit de 2,6 cm de diamètre contenant du sol sur une hauteur de 15 cm environ, ou de 1,6 cm de diamètre avec une hauteur de milieu poreux proche de 9 cm ;
- colonne en inox (emc), CL_g , de 9,4 cm de diamètre et de 21 cm de haut (correspondant à un volume de 1,5 L), avec de part et d'autre une toile en inox d'une porosité de $140\ \mu\text{m}$.

Les colonnes en verre, CL_p , de diamètre 2,6 cm ont été remplies à l'aide d'un tube, de diamètre légèrement plus faible, au bas duquel sont disposés deux grilles, ce qui permet d'homogénéiser le matériau versé. La longueur du tube est d'environ 50 cm, afin d'obtenir une pluie homogène et la hauteur séparant les deux grilles est d'environ 8 cm. Les mailles de la grille ont un diamètre supérieur aux particules de sol (celles-ci sont de tailles inférieures à 2 mm pour tous les milieux étudiés), afin de ne pas tamiser de nouveau l'échantillon. Celui-ci est versé sec dans le tube grâce à un cône en papier cartonné, le tube est alors remonté au fur et à mesure du remplissage, tout en maintenant une hauteur constante entre le bas du tube (dernière grille) et la surface du sol versé. Cette technique est bien adaptée pour un sol

sableux et permet ainsi de remplir la colonne de manière homogène. Elle a également été utilisée pour le remplissage de la colonne démontable servant à la détermination de la courbe de rétention d'eau du milieu (cf § 2.1).

Pour les colonnes en inox de plus grand volume, CL_g , nous avons utilisé une autre méthode de remplissage plus adaptée à ces dimensions. Le milieu poreux a été introduit progressivement dans la colonne de manière uniforme, et pour chaque quantité égale introduite, des mouvements horizontaux ont été effectués sur la colonne, afin d'obtenir un remplissage homogène. Ceci a notamment été vérifié par le calcul de la masse volumique sèche de nos matériaux.

Les colonnes ont également été pesées avant et après saturation, afin de connaître leur teneur en eau à saturation (θ_s).

4. Etudes en colonne de laboratoire en conditions non saturées

4.1. Description du montage expérimental utilisé

Afin d'assurer lors d'une expérimentation un contrôle du taux de saturation en eau du milieu poreux étudié, nous avons utilisé un banc expérimental en inox adapté (Totsche et Scheibke, 1999), commercialisé (par la société allemande « emc », *environmental measurement and consult*).

Ce montage (Figure II.8 et Annexe II.5) utilise une colonne en inox, CL_g (i.d. = 9,44 cm, longueur : 21 cm, volume : environ 1,5 L). Deux tensiomètres (EcoTech) peuvent y être insérés - la colonne est alors notée CL_{gTS} - ce qui permet de connaître la pression en eau et donc la teneur en eau, à deux niveaux dans l'échantillon de sol (le premier est placé au premier tiers de la longueur totale et le second au deuxième tiers). Ils sont constitués d'un manomètre électronique, d'une tige en verre (borosilicaté) et d'une céramique poreuse de 6 mm de diamètre.

La colonne est équipée d'un système d'alimentation goutte à goutte (« sprinkler unit »), ainsi que d'une membrane poreuse en bas de colonne d'une porosité de 0,5 μm . L'alimentation est assurée par une pompe péristaltique multi-canaux (Ismatec). Une succion permettant la création de l'insaturation est appliquée en bas de la colonne au niveau de la membrane poreuse, par l'intermédiaire d'une cellule spécifique (« outflow cell »), grâce à une pompe à vide (à membrane, KNF). Celle-ci régule une dépression (pouvant aller jusqu'à 800 mbar), maintenue constante dans un réservoir de 5 L. En sortie de la cellule, la pompe péristaltique permet l'aspiration du liquide. Le montage est également équipé d'un collecteur de fractions (Spectra/Chrom), en vue d'analyses ultérieures des effluents.

L'ensemble est piloté par ordinateur, un logiciel gérant le fonctionnement et la commande des différents appareils (pompes, collecteur), des sondes, ainsi que l'ouverture et la fermeture des vannes. Une vanne supplémentaire (V1) a par ailleurs été ajoutée en entrée de colonne, assurant un changement de solution d'alimentation sans interruption du débit.

La température de la pièce est de plus maintenue constante (autour de 22°C).

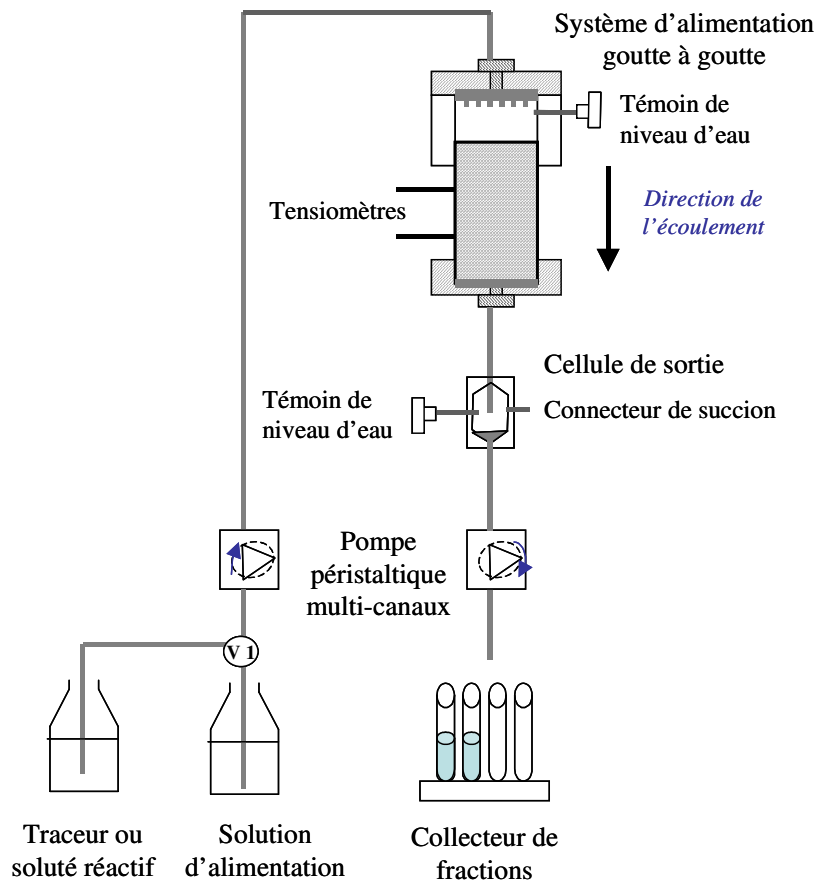


Figure II.8. Schéma du montage expérimental permettant de travailler en conditions d'écoulement non saturé

4.2. Conduite d'expériences en conditions non saturées

Toutes les solutions utilisées pour alimenter les colonnes sont préparées avec de l'eau déionisée dégazée.

La colonne contenant l'échantillon de sol étudié est tout d'abord saturée de bas en haut, à l'aide d'une solution de chlorure de calcium ou de nitrate de calcium à 2 mM. On utilise pour cela un très faible débit ($0,1$ ou $0,2 \text{ mL min}^{-1}$ suivant le milieu considéré, ce qui correspond respectivement à des vitesses de Darcy de l'ordre de $0,09$ ou $0,17 \text{ cm h}^{-1}$), afin d'éviter la création de chemins préférentiels et la présence d'air résiduel entre les agrégats. Ceci est également assuré par injection (de haut en bas) d'un gaz soluble dans l'eau, le dioxyde de carbone, dans le milieu sec avant la mise en eau de la colonne.

Ensuite l'alimentation de la colonne de haut en bas est démarrée à un débit constant, ainsi que la succion à une dépression constante.

Le débit de fonctionnement est fixé par la courbe de variation de la conductivité hydraulique en fonction de la teneur en eau. En effet, si le profil est uniforme, pour une teneur en eau θ_0 fixée, on a une valeur de la conductivité hydraulique K_0 , ce qui nous permet d'avoir

accès à la vitesse de Darcy correspondante par la relation : $q_0 = K_0(\theta) \left| \frac{\partial H}{\partial z} \right|$ (cf. I § 1.3.3).

En général, le rapport $\frac{\partial H}{\partial z}$ est voisin de 1 (dans le cas d'un profil uniforme). On peut ainsi connaître le débit à utiliser pour avoir la teneur en eau souhaitée.

Nous n'avons pas pu mesurer expérimentalement la conductivité hydraulique à différentes teneurs en eau pour nos matériaux, celle-ci étant généralement difficile à obtenir en milieux non saturés. Nous avons prédit l'allure de la courbe de variation de la conductivité hydraulique du milieu en fonction de la teneur volumique en eau $K(\theta)$ par modélisation, à l'aide du code RETC (van Genuchten et al., 1991), connaissant la valeur de la conductivité hydraulique à saturation K_s , ainsi que la courbe caractéristique d'humidité du milieu $h(\theta)$ avec les valeurs des paramètres de la relation de van Genuchten correspondante. Nous avons utilisé pour cela la relation de Brooks et Corey (Brooks et Corey, 1964), représentant bien la conductivité hydraulique pour des sols à texture sableuse caractérisés par des distributions de tailles de pores ou de particules plutôt étroites (éq. I-17, I § 1.3.2) ou celle de van Genuchten (éq. I-18, I § 1.3.2).

La dépression à appliquer en bas de colonne pour obtenir la teneur en eau voulue est choisie à partir de la courbe de rétention d'eau. Le montage expérimental utilisé nous permet de régler cette valeur de succion à 1 cm de hauteur d'eau près.

Il est ensuite nécessaire de laisser le régime permanent s'établir pendant un certain temps (de deux jours à plus d'une semaine) avant de pouvoir commencer les expériences. L'établissement du régime permanent est vérifié par des mesures de débits en entrée et en sortie, ceux-ci doivent être égaux et constants.

La valeur de la teneur en eau du milieu est ainsi guidée par le choix des conditions opératoires (vitesse de Darcy et succion). Elle a été mesurée par pesée de la colonne avant et après les expériences. Le résultat donné par les deux micro-tensiomètres (dont la gamme de mesure s'étend jusqu'à 850 hPa) placés une fois le milieu saturé dans la colonne, n'a été utilisé que dans un but qualitatif, en particulier pour contrôler d'éventuelles variations au cours de la percolation. En effet, pour que ceux-ci puissent fonctionner de manière efficace, il est nécessaire qu'il y ait un bon contact entre leur céramique poreuse et les particules du sol ; ceci est favorisé avec des milieux ayant une granulométrie étalée avec notamment la présence d'une fraction limoneuse, mais reste généralement difficile à assurer complètement en pratique. De plus, la mesure s'avère peu précise pour des humidités proches de la saturation, en particulier en raison du phénomène d'hystérèse de la courbe de rétention d'eau de la céramique poreuse (Whalley *et al.*, 2007).

5. Expériences réalisées

Notre démarche consiste à comparer en conditions saturées et non saturées le transport de solutés réactifs en colonnes de laboratoire et, plus particulièrement, le couplage entre écoulement et mécanismes d'interactions physico-chimiques.

La mise en œuvre des expériences repose sur les méthodes de la chromatographie éluot-frontale. Le signal d'entrée est contrôlé et correspond à l'injection d'une concentration donnée pendant un temps donné. L'écoulement et le profil de saturation sont permanents. La concentration du soluté est suivie en sortie de colonne et l'analyse des courbes de percée

permet, d'une part, une identification des phénomènes impliqués dans le comportement du soluté au cours de son transfert dans le sol et, d'autre part, une estimation des paramètres qui rendent compte de ces phénomènes.

Trois systèmes réactifs ont été étudiés : l'échange de cations, l'adsorption d'un composé organique, la lixiviation d'un milieu contaminé. Dans tous les cas, des expériences de traçage ont permis de caractériser l'hydrodynamique des systèmes.

5.1. Expériences de traçage

Des traçages avec un traceur non réactif ont d'abord été effectués, afin de déterminer les paramètres hydrodynamiques du système. Les traceurs utilisés sont les ions chlorures (Cl^-), pour les milieux SKA et CHE, et les ions nitrates (NO_3^-) pour HOM. Ces deux composés n'interagissent pas avec la matrice poreuse ni avec les différentes molécules auxquelles on s'intéresse dans notre étude.

Après avoir équilibré la colonne avec une solution de traceur de composition constante (CaCl_2 2 mM pour SKA, 20 mM pour CHE ; CaNO_3 2 mM pour HOM), on a imposé un signal d'entrée injection-échelon avec une solution de concentration plus élevée (CaCl_2 5 mM et 25 mM, respectivement pour SKA et CHE ; CaNO_3 2,5 mM pour HOM), puis une purge-échelon avec la solution de départ.

L'exploitation des courbes de percée obtenues grâce au suivi conductimétrique, et/ou à la mesure analytique des concentrations ioniques (calcium, chlorure ou nitrate, respectivement pour SKA, CHE et HOM) nous a ainsi permis de vérifier le bon remplissage de nos colonnes et de connaître, en complément de la mesure par pesée, le volume d'eau contenu dans la colonne V_0 . La méthodologie d'exploitation de ces courbes de percée est détaillée en Annexe II.6.

5.2. Echanges de cations

Les expériences d'échange de cations ont été effectuées sur le milieu SKA. Les cations choisis étaient le calcium, cation majoritaire dans les solutions de sol, et le zinc, représentatif de nombreuses pollutions.

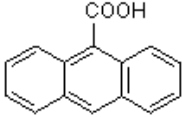
L'échange a été réalisé dans les deux sens, en conditions d'écoulement saturé et non saturé. Les sites d'échange ont d'abord été conditionnés en calcium en alimentant la colonne avec une solution de CaCl_2 à 2 mM, puis une solution de ZnCl_2 2 mM a été injectée selon une injection-échelon. Ensuite l'échange inverse a été effectué en alimentant de nouveau la colonne par la solution de CaCl_2 .

5.3. Sorption et désorption d'un composé organique

L'interaction étudiée sur le milieu CHE est la sorption/désorption d'un contaminant organique modèle. Il s'agit du 9-anthracène acide carboxylique (9-ACA), produit de synthèse chimique, considéré comme un « mime » du Bisphénol-A. Nous n'avons pas pu travailler avec un HAP tel que le phénanthrène en raison de durées d'expériences prohibitives. Notre choix s'est porté sur le 9-ACA car ses propriétés s'approchent de celles des HAP. De plus, il n'est pas volatil et possède des valeurs de constantes de partage K_{oc} et K_{ow} compatibles avec

des durées d'expériences raisonnables. Quelques unes de ses propriétés sont présentées dans le Tableau II.6. La valeur donnée pour $\text{Log } K_{oc}$ a été déterminée pour l'acide humique Aldrich dans la thèse de Jonassen (Jonassen, 2003). La valeur de $\text{Log } K_{ow}$ (bien supérieure à 1,5) témoigne du caractère hydrophobe de la molécule.

Tableau II.6. *Quelques propriétés chimiques du 9-ACA (Jonassen, 2003 ; Kimura et al., 2003)*

Formule	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Solubilité (mg L ⁻¹)	Log K _{ow}	Log K _{oc}	pKa	Constante de Henry (Pa)
 C ₁₅ H ₁₀ O ₂	222	85	3,85	2,93 ± 0,18	3,65	1,03 10 ⁻⁹

Le 9-ACA étant peu soluble dans l'eau, comme c'est le cas pour les HAP, il est nécessaire d'utiliser un co-solvant pour le mettre en solution. On a choisi le méthanol, qui est totalement miscible avec l'eau. Une solution mère de 9-ACA, conservée au réfrigérateur, a donc été préparée dans du méthanol, puis diluée pour obtenir la concentration souhaitée dans la solution d'alimentation des colonnes.

Cette dernière est ainsi constituée de chlorure de calcium 20 mM, dans 1 % en volume de méthanol, à laquelle nous avons ajouté 200 mg L⁻¹ d'azoture de sodium (soit 3 mM). Nous avons choisi d'utiliser un biocide (ou antimicrobien) tel que l'azoture de sodium, afin d'inhiber toute activité microbienne, pour éviter toute dégradation du 9-ACA au cours des expériences. La solution est cette fois plus concentrée en chlorure de calcium que pour les expériences d'échange d'ions, la force ionique a en effet été augmentée pour limiter l'entraînement de colloïdes (Grolimund et Borkovec, 2006). Le méthanol, présent à une faible teneur (1% en volume) n'a par ailleurs pas d'influence sur les propriétés de sorption des HAP (Nkedi-Kizza *et al.*, 1985 ; Dridi-Dhaouadi, 1997), ni sur les caractéristiques hydrodynamiques du système (Bouchard, 1998).

Pour la réalisation des expériences de sorption / désorption du 9-ACA, la colonne est prééquilibrée avec la solution d'alimentation ne contenant pas de 9-ACA, afin de stabiliser le milieu (en particulier au niveau du pH et de la conductivité de la solution en sortie). Puis un échelon avec une solution de même matrice à 1 mg L⁻¹ de 9-ACA est imposé, jusqu'à ce que la concentration de sortie atteigne celle de l'entrée. Cette injection est suivie d'une purge-échelon, permettant de désorber les molécules de 9-ACA fixées. Ces expériences ont été conduites à la fois en conditions d'écoulement saturé et non saturé.

On a vérifié au préalable la stabilité de la concentration en 9-ACA de la solution d'alimentation sur la durée d'une expérience, ainsi que l'absence d'adsorption du 9-ACA sur les tuyaux du circuit en amont et en aval de la colonne.

5.4. Lixiviation d'une terre contaminée en HAP

Les expériences de lixiviation ont été menées, avec le milieu HOM, à différentes conditions de saturation en eau, en régime permanent. Un essai a ainsi été mis en œuvre en conditions non saturées et deux essais ont été conduits par ailleurs en conditions saturées, avec une colonne de terre CL_g, comportant en tête soit un fritté de porosité 140 μm, soit de

0,5 μm , dans le but d'évaluer la part du transport colloïdal dans les processus de migration des HAP.

Dans chaque cas, la colonne est au préalable saturée, du bas jusqu'à la surface, à faible débit ($0,2 \text{ mL min}^{-1}$), à l'aide d'une solution d'alimentation de nitrate de calcium à 2 mM. La percolation de la colonne par cette même solution se fait ensuite en continu, au débit choisi pour la lixiviation, en conditions d'écoulement saturé ou non saturé.

La solution d'alimentation utilisée ici est du nitrate de calcium au lieu du chlorure de calcium, en raison du caractère moins complexant des ions nitrates avec les métaux par rapport aux ions chlorures (Février, 2001).

Lors de la lixiviation, des fractions de 250 mL (collecteur Gilson) ont été collectées en sortie, afin de suivre la composition des effluents au cours du temps. Sont ainsi mesurés le pH, la concentration en HAP, ainsi que celle en carbone organique total COT.

5.5. Conditions expérimentales choisies

Le Tableau II.7 regroupe l'ensemble des conditions opératoires utilisées pour les expériences en colonne, effectuées avec les différents matériaux en vue d'une comparaison du transport réactif à différents taux de saturation. Les valeurs données entre parenthèses correspondent à la précision de la valeur donnée, quand l'écart à la moyenne est significatif. Le type de colonne utilisé y est également précisé avec la masse volumique apparente moyenne du milieu, une bonne reproductibilité du remplissage ayant été observée pour chaque série d'expériences.

Tableau II.7. Conditions opératoires utilisées pour les expériences en colonne sur les trois milieux en conditions d'écoulement saturé et non saturé

Milieu	Conditions	Q (mL min^{-1})	q (cm min^{-1})	h (cm)	colonnes	$M_{\text{matériau}}$ (kg)	ρ_d (g cm^{-3})
SKA	Saturé (S_{gTS})	4	0,06	0	CL_{gTS}	2,3	1,5
	Non saturé 1 (U1)	4	0,06	-10 (± 1)			
	Non saturé 2 (U2)	1,9	0,03	-14 (± 1)			
	Non saturé 3 (U3)	0,80 ($\pm 0,02$)	0,01	-20 (± 2)			
CHE	Saturé	3,90 ($\pm 0,04$)	0,055	0	CL_g	2,1	1,4
	Non saturé	1,45 ($\pm 0,01$)	0,020	-52 (± 1)			
HOM	Saturé (140 μm)	3,4 ($\pm 0,1$)	0,048	0	CL_g	1,8	1,2
	Saturé (0,5 μm)	3,1 ($\pm 0,1$)	0,044	0			
	Non saturé	2,9 ($\pm 0,1$)	0,040	-31 (± 1)			

Les conditions opératoires (débits et succions) ont été choisies à partir de la connaissance des caractéristiques hydriques des milieux (cf. § 4.2), c'est-à-dire de leur courbe de rétention d'eau $h(\theta)$, ainsi que de leur courbe d'évolution de la conductivité hydraulique $K(\theta)$, donnée en Annexe II.7 pour les trois matériaux étudiés. On se limite, en pratique, à des débits inférieurs à 5 mL min^{-1} et à moins de 60 cm de hauteur d'eau pour la dépression.

Par ailleurs, pour avoir des temps d'expériences raisonnables, nous avons globalement travaillé avec des valeurs de débits relativement élevées, imposées également par les fortes valeurs de K_s .

Remarque : Dans la plupart des cas, des vitesses de Darcy comparables sont employées pour les conditions d'écoulement saturé et non saturé, à l'exception du milieu CHE où l'utilisation de débits supérieurs à 2 mL min^{-1} était proscrite en conditions non saturées en raison d'une tendance à la formation de croûte superficielle.

5.6. Représentation des résultats

Les différentes expériences conduites en colonne de laboratoire ont permis l'obtention de courbes de percée. Afin de faciliter la comparaison des résultats entre eux, il est nécessaire que le tracé des courbes soit effectué à l'aide de variables adimensionnelles, en raison de la grande diversité de conditions opératoires utilisées (débit, saturation variable...).

Ainsi l'abscisse des courbes correspond à un volume relatif, adimensionnel : volume élué V au cours du temps (corrigé du volume mort⁵ du circuit) divisé par le volume d'eau total dans la colonne V_0 . L'ordonnée est la concentration normée, C/C_0 , C_0 étant la concentration imposée en entrée de colonne.

6. Méthodes analytiques

6.1. Analyses ioniques

Les ions contenus dans les collectes récupérées en sortie de colonne, lors des expériences de traçages et d'échanges d'ions, ont été analysés de différentes manières, dépendant de la disponibilité matérielle, ainsi que de la concentration de l'élément recherché.

Les concentrations en calcium et zinc ont été déterminées dans un premier temps par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) avec flamme air-acétylène (Thermo Scientific). Dans un second temps, le zinc a été analysé par Spectrométrie d'Emission de Plasma à Couplage d'Induction (ICP-AES, Varian). Les concentrations en cations (calcium) et anions (chlorures, nitrates) ont par la suite été mesurées par chromatographie ionique (Dionex, colonne cationique CS12A et anionique AS11-HC), avec comme éluant : de l'hydroxyde de potassium pour les anions et de l'acide méthanesulfonique pour les cations.

⁵ Les volumes morts ont été déterminés expérimentalement par des expériences de traçages sans milieu poreux. Ils représentent entre 4 et 8 %, selon les cas, du volume d'eau participant au transport.

6.2. Analyses des composés organiques

6.2.1. Analyse du 9-anthracène acide carboxylique

Le 9-anthracène acide carboxylique a été analysé par spectrofluorescence (Abdel-Mottaleb *et al.*, 2000). Nous avons utilisé un spectrofluorimètre (Jasco FP 15-20), avec une longueur d'onde d'excitation de 235 nm et d'émission de 411 nm, après avoir vérifié la linéarité de la réponse pour la gamme de concentration souhaitée (inférieure à 1 mg L⁻¹). La solution utilisée comme « blanc » avait la même composition que la solution saline alimentant les colonnes de milieu CHE (constituée de chlorure de calcium à 20 mM et de 200 mg L⁻¹ d'azoture de sodium, dans 1 % en volume de méthanol). On effectue à chaque fois trois répétitions par échantillons, la mesure est alors reproductible avec moins de 1,5 % d'écart.

6.2.2. Analyse des HAP

Les concentrations des 16 HAP de la liste US-EPA contenus dans le milieu HOM, ainsi que dans les effluents aqueux collectés à l'issue des expériences de lixiviations des colonnes de terre ont été déterminées après extraction et changement de solvant, par chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

6.2.2.1. Extraction des matrices solides

Afin de déterminer la teneur en HAP présents dans le milieu HOM, une extraction par solvants accélérée (ASE 200, Dionex) a été réalisée. La technique repose sur une extraction liquide-solide à l'aide de solvants, permettant d'extraire, à pression et à température élevées, la matière organique de matrices solides. L'utilisation de pressions élevées assure un maintien du solvant dans son état liquide aux températures utilisées.

En pratique, une masse connue de terre (1 g pour HOM) est introduite dans une cellule cylindrique en acier. Celle-ci contient déjà 1 g de sulfate de sodium anhydre et 1 g de fluorisil, séparées de la terre par un filtre, ce traitement va permettre d'éliminer l'eau résiduelle ainsi que les macromolécules co-extraites avec les polluants qui pourraient interférer lors de l'analyse à l'HPLC. Des billes de verre sont également ajoutées pour compléter le remplissage et limiter ainsi la consommation de solvant.

Un mélange d'acétone et de dichlorométhane (50/50 en vol.) est injecté dans la cellule et l'extraction est réalisée à 140 bars, à 100°C. Les extraits sont récupérés dans des tubes en verre de 60 mL. On effectue généralement trois répétitions.

Cette méthode présente plusieurs avantages comparativement à d'autres techniques d'extraction telles que le Soxhlet. Elle consomme peu de solvants, le temps nécessaire à l'extraction est réduit (15 à 20 min) et elle est aussi très efficace (Pörschmann et Plugge, 1999).

6.2.2.2. Extraction liquide/liquide

Pour quantifier la concentration en HAP des lixiviats (§ 5.4), il faut d'abord concentrer les échantillons, recueillis en solution aqueuse, dans un solvant organique. Pour cela, une

extraction liquide/liquide a été effectuée avec du dichlorométhane (solvant polaire aprotique) sur les matrices aqueuses.

L'extraction a été réalisée sur un prélèvement de 50 mL d'échantillon aqueux avec 3 fois 10 mL de dichlorométhane et à chaque fois une agitation de 4 minutes, suivie d'une décantation de 6 min.

On a ainsi récupéré 30 mL de phase organique concentrée en HAP, les trois cycles d'agitation / décantation réalisés successivement devant permettre le transfert de tous les HAP contenus initialement dans l'échantillon aqueux (Vessigaud, 2007). Nous avons pu vérifier ce résultat grâce à l'obtention de bons rendements d'extraction (Annexe II.8, Tableau A.II.5) pour les 16 HAP. On a obtenu en effet une valeur moyenne de 93 %, le rendement est cependant un peu plus faible pour le naphthalène qui s'évapore facilement.

6.2.2.3. *Changement de solvant*

L'extraction est suivie d'une étape de changement de solvant qui consiste en l'évaporation du solvant d'extraction (station d'évaporation sous flux d'azote, à température ambiante, Turbo Vap LV), suivie d'une reprise de l'extrait dans l'acétonitrile. Les extraits sont filtrés à 0,22 µm (filtres en PTFE), puis stockés au congélateur avant analyse.

6.2.2.4. *Analyse HPLC*

La concentration en HAP dans les extraits filtrés est déterminée grâce à une chaîne HPLC (Varian), équipée d'un détecteur UV à barrette de diodes, avec balayage de longueurs d'onde entre 200 et 400 nm. Les 16 HAP sont tous détectés à 210 nm.

La colonne utilisée est remplie d'une phase stationnaire greffée (chaîne alkyle linéaire à 18 atomes de carbone), non polaire (colonne Waters). L'éluant est un mélange eau ultrapure / acétonitrile (spécifique HPLC, Carlo-Erba) de composition variable dans le temps. Le gradient d'éluant eau/acétonitrile (en volume) pour un débit constant de 0,8 mL min⁻¹ est le suivant : 40/60 initialement, puis passage progressif de 40/60 à 10/90 pendant 15 minutes, ensuite passage progressif de 10/90 à 5/95 pendant 3 minutes, enfin stabilisation à 5/95 pendant 17 minutes. La durée d'une analyse est ainsi de 35 minutes par échantillon. Le standard utilisé pour l'étalonnage (PAH Mix 9, Alltech) contient les 16 HAP à la concentration de 100 mg L⁻¹ dans l'acétonitrile. Les temps de rétention de chaque HAP (le benzo(a)anthracène et le chrysène étant co-élus) et les limites de détection et de quantification sont regroupées dans l'Annexe II.8, Tableau A.II.6.

6.2.3. *Mesure du carbone organique total (COT)*

Les mesures de carbone organique total (COT) dans les effluents aqueux de colonne de terre polluée ont été effectuées de deux manières.

La concentration en COT de quatre échantillons de lixiviation correspondant à des temps de percolation différents a tout d'abord été déterminée par l'intermédiaire d'un COT-mètre, au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, CNRS). Ces échantillons ont été choisis de manière à recouvrir une large gamme de concentrations.

Pour les autres lixiviats collectés, une mesure a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption UV (Beckman DU-70), à une longueur d'onde de 240 nm. Il a en effet été montré que le COT était proportionnel à la densité optique DO (Benhabib, 2005). La quantification se fait par l'intermédiaire d'une droite d'étalonnage obtenue avec les quatre solutions dont on connaît la teneur en COT (déterminée au COT-mètre), et par

correction avec l'absorbance du solvant (nitrate de calcium 2 mM). La limite de quantification est en outre de 0,3 mg L⁻¹.

7. Codes de calcul utilisés pour la modélisation du transport de solutés

Les résultats obtenus par nos expériences en colonne ont été modélisés, afin de déterminer les paramètres hydrodynamiques et les paramètres de transport de solutés réactifs.

On utilise pour cela différents codes de calcul, basés sur deux types de modèles :

- des modèles systémiques : CHROMATO (Sardin *et al.*, 1991), IMPACT (Jauzein *et al.*, 1989) ;
- des modèles mécanistes : CXTFIT (Toride *et al.*, 1995), HYDRUS-1D (Simunek *et al.*, 1998).

Pour ces simulations, on considère que la matrice solide est indéformable, homogène et isotrope et que la phase liquide est continue, isotherme et incompressible. L'écoulement est de plus considéré comme unidirectionnel.

7.1. Modèles systémiques

Les codes de calcul CHROMATO et IMPACT ont été développés au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique. L'écoulement y est simulé par des approches de type discret (modèle étagé, cf. I § 1.6.2).

Le code CHROMATO (Sardin *et al.*, 1991) est utilisé pour les interactions linéaires, pouvant être limitées cinétiquement. Il a déjà été employé dans de nombreux cas pour la modélisation de résultats issus d'études en colonne de laboratoire (Harmand, 1996 ; Appert-Collin, 1999 ; Semra, 2003 ; Benhabib, 2005).

Il nous servira notamment à simuler des courbes de percée obtenues à l'issue d'expériences de traçages, DTS et DTR. Parmi les différents paramètres intervenant dans le calcul on peut citer : le nombre de mélangeurs en cascade équivalent à la colonne (J, reflétant la dispersion), le temps de séjour moyen c'est-à-dire le moment d'ordre 1 de la distribution (t_s), le facteur de capacité de l'échange (K', cf. éq. I-69 et I-70, § 2.3.1 du Chapitre I) et le temps caractéristique de transfert de matière (t_M). L'optimisation de l'un ou plusieurs de ces paramètres peut également être effectuée grâce à la méthode de Rosenbrock. Ce code présente cependant quelques limites, telles que sa durée de calcul et l'utilisation de fichiers ayant un nombre de points multiple de 2.

Le code de calcul IMPACT (Jauzein *et al.*, 1989) couple le transport en milieu poreux décrit par le modèle des mélangeurs en cascade et les interactions physico-chimiques à l'équilibre.

Ce code a déjà été utilisé pour décrire le transfert en colonne de différents solutés dans des conditions diverses (Fauré *et al.*, 1996 ; Marcos, 2001 ; Roussel, 2001 ; Scholtus, 2003 ; Simonnot et Ouvrard, 2005). Il permet de modéliser les interactions à l'équilibre entre phases gazeuse, liquide et solide et de représenter les courbes d'élution et les profils de concentrations dans les systèmes. On l'utilisera pour simuler les courbes de percée obtenues pour les expériences d'échanges de cations effectuées avec le milieu SKA.

L'écoulement au sein de la colonne, assimilée à une cascade de J réacteurs parfaitement agités, est défini dans ce code avec les paramètres hydrodynamiques déterminés par traçages. On fournit ainsi les données de temps de séjour, de débit et J .

Le calcul à l'aide d'IMPACT repose sur plusieurs hypothèses : la géométrie du milieu poreux n'évolue pas (porosité constante), l'équilibre thermodynamique local est établi, l'électroneutralité est respectée dans chacune des phases, la composition initiale de l'ensemble des phases est uniforme sur la totalité du milieu.

Il requiert la connaissance des espèces réactives considérées (avec leur charge), de leur stoechiométrie et des constantes d'équilibre décrivant les lois d'action de masse associées. Différents types de réaction peuvent ainsi être pris en compte comme les réactions d'adsorption, de précipitation-dissolution. Nous supposons dans notre étude que les coefficients d'activité des espèces chimiques en solution sont égaux à 1 (une correction étant possible par le logiciel), afin de limiter les temps de calculs. Deux mécanismes, constitués chacun d'un ensemble de réactions, avec des espèces inertes (chimiquement non réactives mais nécessaires au bilan de l'électroneutralité) doivent être définis : un mécanisme interne, exprimant les interactions qui ont lieu dans la colonne et un mécanisme externe, reflétant les interactions dans la solution d'alimentation. Il est ensuite nécessaire de préciser les conditions aux limites, à savoir : la composition initiale au sein de la colonne (dans le cas de l'échange d'ions la capacité d'échange cationique est ainsi donnée en terme de concentration exprimée en moles par litre de volume poreux), ainsi que la composition et la durée de l'échelon d'alimentation appliqué.

Le code IMPACT peut alors calculer les concentrations de toutes les espèces, en tout point du système, en intégrant simultanément l'influence de l'écoulement et des interactions soluté-matrice.

7.2. Modèles mécanistes

Les codes de calcul CXTFIT et HYDRUS-1D ont été mis au point par l'équipe de Van Genuchten (USDA United States Department of Agriculture, US Salinity Laboratory). L'approche est ici différente des modèles systémiques, puisqu'on se place du point de vue des modèles de l'écoulement et des modèles de transport de solutés non réactifs qui en sont issus (modèle convectif-dispersif, cf. I § 1.6.1), pour ensuite y ajouter des interactions et des réactions chimiques (cf. § 2.3.1 du Chapitre I).

Le code CXTFIT (Toride *et al.*, 1995) peut être utilisé pour la détermination des paramètres inconnus à partir des données mesurées de concentration, en ajustant les solutions analytiques des modèles théoriques de transport, basées sur l'équation de convection-dispersion (CDE), aux résultats expérimentaux (Parker *et al.*, 1985). L'optimisation se fait par la méthode des moindres carrés. Mais le code peut également servir au calcul direct de la solution pour un ensemble connu de paramètres, permettant ainsi de déterminer la concentration en fonction du temps et/ou de la position.

Les paramètres qui interviennent sont notamment : la vitesse interstitielle du fluide (ou vitesse de pore, v), le coefficient de dispersion (D), le facteur de retard (R). On supposera l'absence de dégradation et de terme de production. Il est possible de simuler l'adsorption linéaire de solutés réactifs et la présence d'eau immobile. Dans ce dernier cas, deux paramètres supplémentaires interviennent dans le calcul : un coefficient d'échange adimensionnel entre les deux régions d'eau ω , ainsi qu'un coefficient de partition adimensionnel β . Le paramètre ω est défini à partir du coefficient d'échange α_e selon :

$$\omega = \frac{\alpha_e L}{\theta v} \quad (\text{éq. II-2})$$

et le paramètre β s'obtient par la relation :

$$\beta = \frac{\theta_m + f \rho_d K_d}{\theta + \rho_d K_d} \quad (\text{éq. II-3})$$

où f correspond à la fraction de sites de sorption en équilibre avec la phase liquide mobile et K_d est le coefficient de distribution (cf. I § 2.2.2, éq I-58) ; en absence d'interactions β représente ainsi la fraction d'eau mobile (θ_m/θ).

On utilisera notamment le code CXTFIT pour simuler les courbes expérimentales obtenues à l'issue d'expériences de traçages (DTS pour lesquelles R sera fixé à 1 ; DTR) en conditions d'écoulement saturé et non saturé.

Le code HYDRUS-1D (Simunek *et al.*, 1998) est plus adapté aux études en conditions non saturées.

Il permet de simuler le transport unidimensionnel de solutés dans des milieux non saturés, partiellement saturés, mais également saturés. Le programme résout numériquement l'équation de Richards pour l'écoulement d'eau non saturé (par la méthode des éléments finis) et les équations de type convection-dispersion pour le transport de solutés.

Celles-ci considèrent le transport convectif-dispersif dans la phase liquide. Ce dernier peut être non linéaire et hors d'un équilibre chimique, utilisant dans ce cas un modèle à un ou deux sites de sorption (l'un étant instantané et l'autre décrit par une cinétique). Les équations incluent également les réactions entre les phases liquide et solide et entre les phases liquide et gazeuse, ainsi que des réactions de dégradation d'ordre 1. Nous supposons pour notre étude l'absence de terme de production et de dégradation. Il est aussi possible de prendre en compte la présence de deux régions d'eau, mobile et stagnante, il sera alors précisé la teneur en eau immobile θ_{im} , ainsi que le coefficient d'échange entre les deux phases α_e .

Différents modèles peuvent être utilisés pour évaluer les propriétés hydriques en conditions non saturées du système. HYDRUS-1D inclut notamment le code RETC (§ 7.1), pour la détermination des courbes $K(\theta)$ et $h(\theta)$, et il est possible de prendre en considération une éventuelle hystérèse des courbes de rétention d'eau.

Le programme requiert la définition des conditions aux limites de la colonne (vitesse de Darcy, succion, drainage libre...), ainsi qu'une condition initiale sur la teneur en eau ou la pression, une discrétisation du profil étant effectuée sur toute la hauteur de colonne.

En pratique, cette condition sur le profil hydrique peut être traitée de deux manières en régime permanent : soit en fixant la teneur en eau constante sur toute la hauteur de colonne, égale à la valeur de θ obtenue expérimentalement, soit en déterminant un profil de teneur en eau pour les conditions expérimentales fixées (vitesse de Darcy et dépression) à partir des paramètres de la relation de van Genuchten pour la courbe de rétention d'eau et de K_s . On utilisera plutôt, dans le cas de nos expériences, la première méthode, plus satisfaisante pour les milieux étudiés, en vue de la simulation des courbes de percée. Ceci permettra ainsi l'ajustement de différents paramètres, par modélisation inverse, comme par exemple la dispersivité longitudinale λ ou le coefficient de diffusion moléculaire dans la phase liquide, ainsi que le coefficient de distribution (de l'isotherme d'adsorption) K_d .

Pour le traitement des différents résultats de modélisation des courbes de traçages, on se limitera essentiellement au code CXTFIT dans les chapitres suivants, les codes HYDRUS-1D et CHROMATO donnant des résultats similaires.

8. Récapitulatif

Le schéma ci-dessus (Figure II.9) résume les différentes expérimentations effectuées au cours de notre étude, sur les milieux considérés.

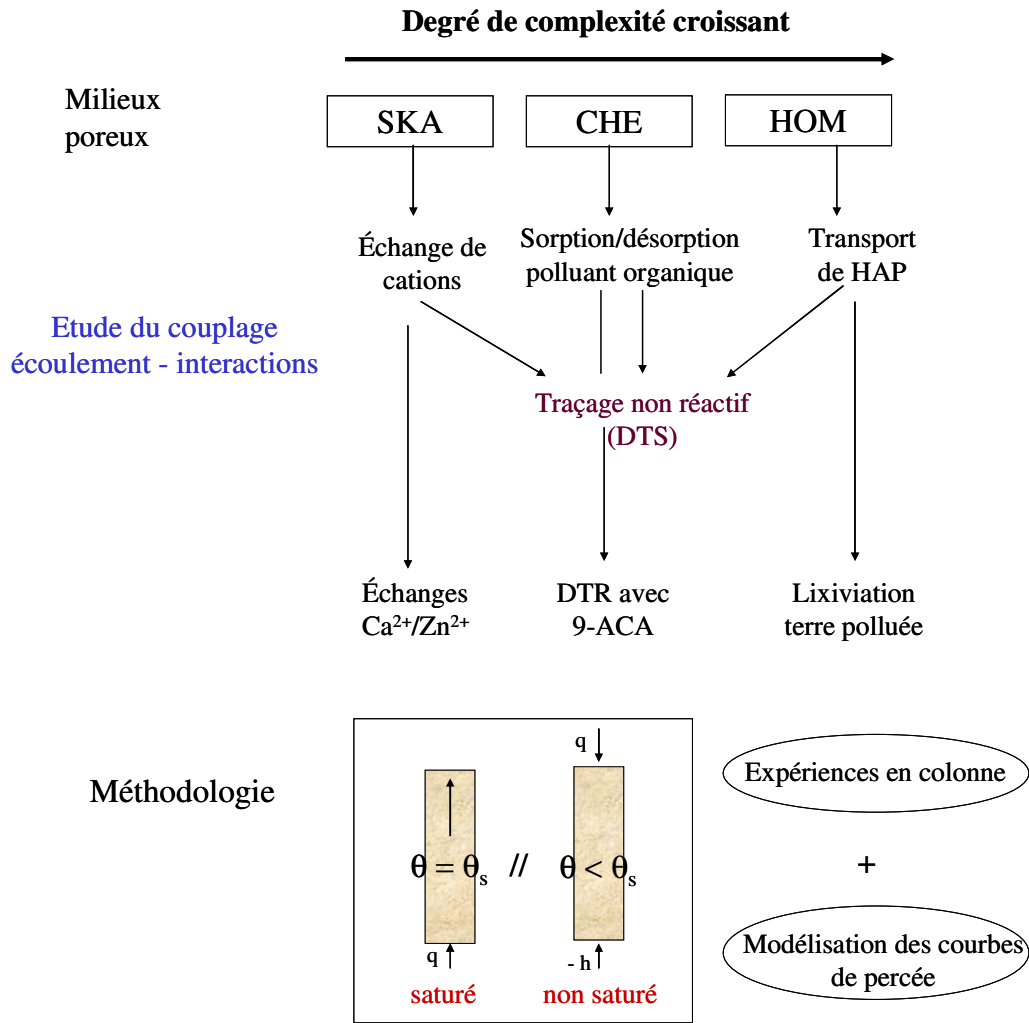


Figure II.9. Démarche du travail de thèse

CHAPITRE III

Influence du taux de saturation d'un milieu poreux modèle sur les courbes de percée résultant d'un échange de cations

Introduction

Il s'agit, dans ce chapitre, d'étudier sur un premier exemple le couplage entre écoulement et réactivité dans les sols, afin de déterminer l'influence que pourrait avoir la teneur en eau du milieu sur un processus tel que l'échange d'ions.

Nous nous sommes ainsi intéressés à un échange ionique binaire et homoivalent sur un milieu modèle, constitué d'un mélange de sable pur et de 5% de kaolinite, le milieu SKA (cf. II § 1.1.2). L'étude s'est portée sur l'échange cationique entre le calcium, un des cations majeurs de la solution de sols, et le zinc, souvent présent dans les sols contaminés par les métaux.

Des expériences de traçage, visant à caractériser l'hydrodynamique du système, puis d'échange entre ces deux cations ont ainsi été effectuées en colonne de laboratoire (CL_{gTS}) sur le milieu SKA, en conditions d'écoulement saturé et non saturé permanent. Cette approche expérimentale s'accompagne d'une modélisation à l'aide de codes de calculs, utilisant les modèles systémiques et mécanistes de transport en milieu poreux.

L'objectif est de voir s'il existe une relation entre la capacité d'échange de cations totale du milieu et la capacité d'échange mise en jeu à un taux de saturation en eau inférieur.

Nous nous intéresserons ainsi tout d'abord à l'influence de la teneur en eau du milieu sur l'hydrodynamique du système. Puis nous présenterons les résultats des expériences d'échanges de cations calcium-zinc à différentes conditions de saturation en eau.

1. Influence de la teneur en eau sur l'hydrodynamique

Dans cette partie, nous allons présenter et discuter des résultats obtenus à l'issue des expériences de traçage avec les ions chlorures (cf II § 5.1), effectuées sur les colonnes de milieu SKA, à différentes conditions de saturation en eau.

1.1. Traçages en conditions d'écoulement saturé

1.1.1. Résultats des expériences de traçage en conditions saturées

Le Tableau III.1 regroupe les conditions opératoires utilisées avec les colonnes CL_{gTS} , en présence de tensiomètres, en conditions d'écoulement saturé.

Tableau III.1. Conditions opératoires et résultats des expériences de traçage en colonnes de milieu SKA équipées de tensiomètres (CL_{gTS}) en conditions d'écoulement saturé

	Saturé (Q4)	Saturé (Q3)	Saturé (Q2)
Q (mL min^{-1})	4,1	3,1	2,1
q (cm min^{-1})	0,058	0,045	0,030
V_0 (mL)	460 (± 14)		
θ	0,32 ($\pm 0,01$)		

Les essais effectués sont reproductibles. De plus, les courbes de percée des échelons positifs et négatifs sont symétriques par rapport au point ($V/V_0 = 1$; $C/C_0 = 0,5$) et se coupent en $V = \mu_1$. On peut donc considérer que Cl^- est un bon traceur du milieu, il n'y a pas d'exclusion anionique.

On obtient une teneur en eau de $0,32 (\pm 0,01)$, à 3% près sur les différents essais réalisés, soit un degré de saturation de la colonne voisin de 90%.

La Figure III.1 compare les courbes obtenues aux différents débits étudiés. Celles-ci ont la même allure et restent proches, le faible écart observé entre les courbes rentre dans l'erreur expérimentale. Ceci est en accord avec un volume d'eau et donc une teneur en eau proche pour les différents essais (Tableau III.1).

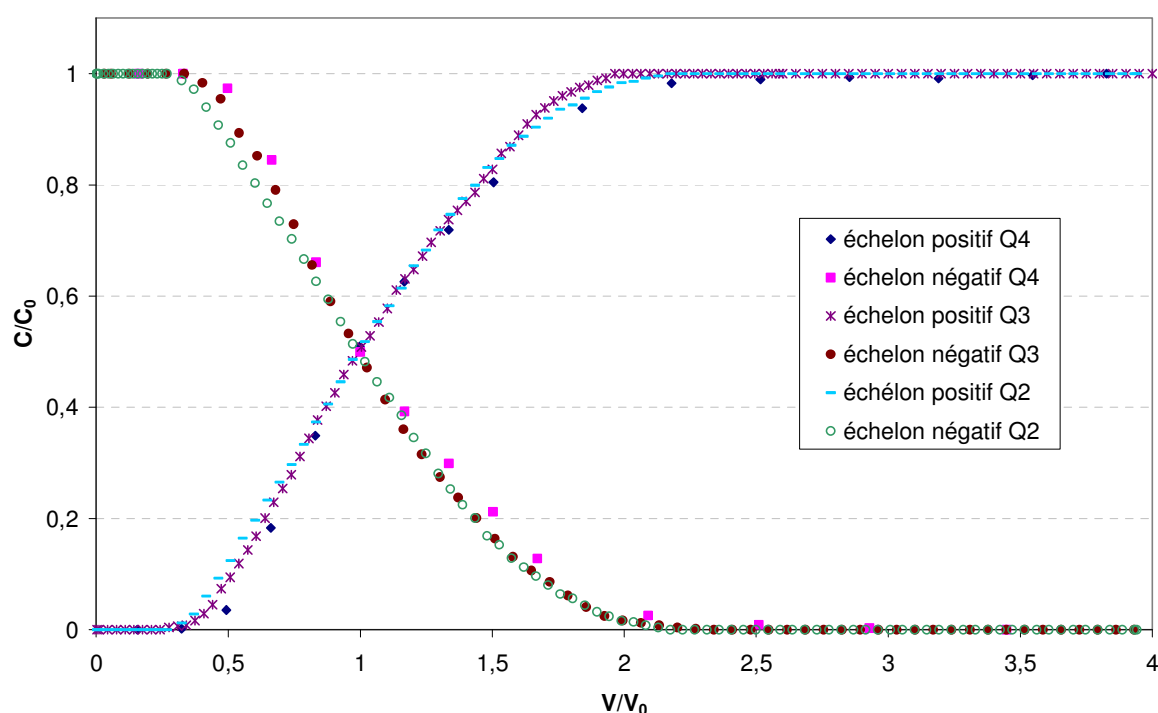


Figure III.1. Comparaison des courbes de DTS obtenues à des débits de 2,1 (Q_2) ; 3,1 (Q_3) et 4,1 (Q_4) $mL\ min^{-1}$, avec des colonnes CL_{gTS} contenant le milieu SKA

Il n'y donc pas de variation de la dispersion avec le débit. Cette absence d'influence du débit avait également été vérifiée au préalable sur des colonnes CL_g , en absence de tensiomètres, avec des débits d'alimentation variant entre 1 et 3 $mL\ min^{-1}$, soit des vitesses de Darcy comprises entre 0,02 et 0,05 $cm\ min^{-1}$.

Ainsi, dans le domaine considéré, une variation de débit n'a pas d'effet sur l'hydrodynamique du système.

Nous avons ensuite testé l'effet sur l'écoulement de la présence de tensiomètres (Figure III.2). En écoulement non saturé, les tensiomètres doivent permettre de connaître le niveau de saturation en eau à différentes hauteurs. L'objectif de la mesure de DTS en milieu poreux saturé avec tensiomètres est de se placer dans les mêmes conditions que celles prévues en non saturé.

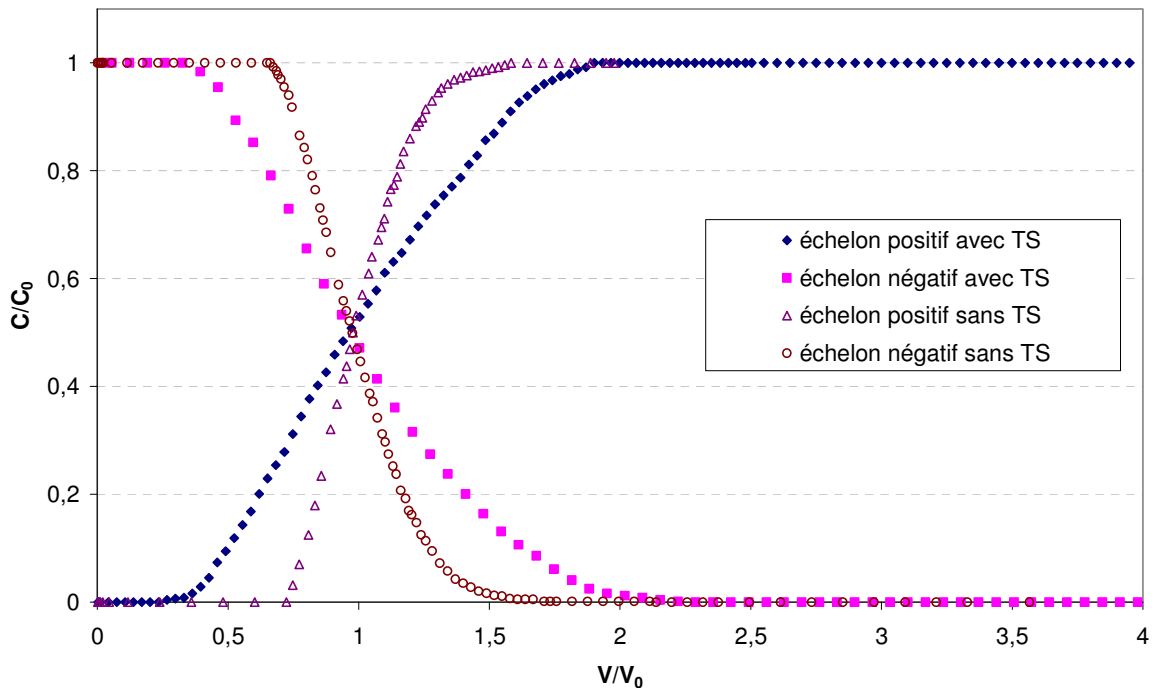


Figure III.2. Exemple de courbes de percée obtenues pour des expériences à 3 mL min^{-1} en présence et en absence de tensiomètres (TS dans la légende)

D'après la Figure III.2, la dispersion est plus élevée en présence de tensiomètres. Cependant l'allure des courbes montre qu'il n'y a pas de perturbations importantes dans le remplissage des colonnes (absence de zones mortes et d'écoulements préférentiels), en accord avec une même masse volumique sèche apparente que pour les essais réalisés sans tensiomètres ($1,52 \text{ g cm}^{-3}$).

Les mesures de DTS ont ainsi permis, en plus de la détermination de la teneur en eau et du volume d'eau contenu dans les colonnes saturées (équivalent ici au volume poreux), de démontrer l'absence d'influence du débit sur l'hydrodynamique du système, ainsi qu'une augmentation de la dispersion des courbes de percée en présence de tensiomètres.

1.1.2. Modélisation des résultats des traçages en conditions saturées

Les courbes de DTS obtenues ont été modélisées avec le code de calcul CXTFIT. Comme elles sont symétriques par rapport au point ($V/V_0 = 1$; $C/C_0 = 0,5$), nous avons d'abord choisi le modèle CDE, en fixant $R = 1$. Nous avons ensuite testé le modèle CDE-MIM. En effet, comme la saturation du milieu n'est jamais totale (degré de saturation supérieur à 85% pour CL_{gTS}), on peut supposer la présence d'une fraction d'eau immobile dans les colonnes. Un tableau complet regroupant les valeurs des paramètres obtenus avec ces deux modèles, pour les essais effectués aux trois conditions de débit, est donné en Annexe III.1 (Tableau A.III.1).

Les courbes expérimentales et simulées sont proches, en particulier au niveau du saut de concentration (voir l'exemple sur la Figure III.3). Les courbes simulées avec les modèles CDE et CDE-MIM sont de plus parfaitement superposées. En effet, la fraction d'eau

immobile trouvée reste très faible, inférieure à 1%. Ainsi, le modèle à une seule région d'eau suffit pour représenter nos résultats.

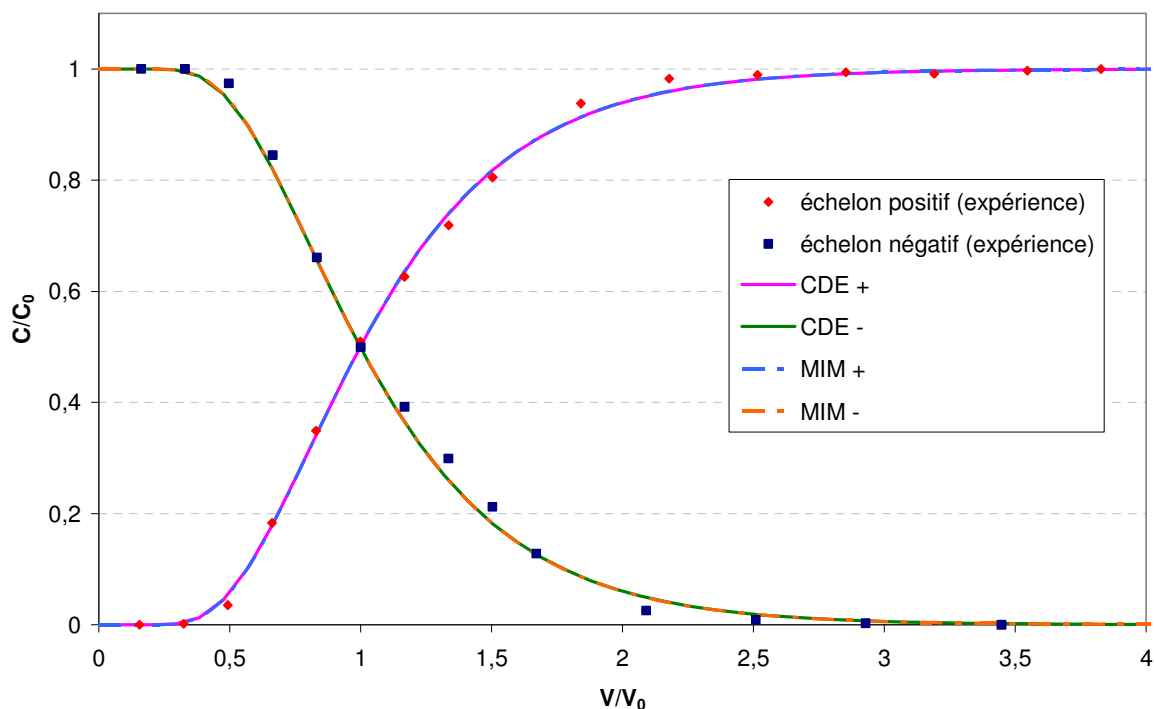


Figure III.3. Comparaison des courbes de DTS, expérimentales et simulées, en conditions saturées, en présence de tensiomètres, exemple pour un débit de $4,1 \text{ mL min}^{-1}$

Parmi les paramètres hydrodynamiques obtenus (Annexe III.1, Tableau A.III.1), on peut noter la valeur de la dispersivité λ autour de $2,2 \pm 0,1 \text{ cm}$ et du nombre de Péclet, voisin de 10. Le coefficient de dispersion D augmente avec le débit, D dépend en effet de la vitesse d'écoulement dans les pores v (cf. I § 1.4 et § 1.6.3.1). Mais la valeur de D reste du même ordre de grandeur (de $0,2$ à $0,4 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, respectivement pour des débits de 2 et 4 mL min^{-1}). A titre comparatif, pour les traçages réalisés en colonne sans tensiomètres, CL_g , la dispersion est bien inférieure, puisque la dispersivité est en moyenne de $0,6 \text{ cm}$ et le nombre de Péclet s'élève à 37.

Le Tableau III.2 donne le jeu de paramètres correspondant aux conditions saturées, pour les colonnes CL_{gTS} , avec pour rendre compte de la dispersion, la dispersivité et le nombre de Péclet ; et les valeurs de β , ω et α_e dans le cas du modèle MIM.

Tableau III.2. Paramètres de simulation des courbes de DTS en conditions saturées

θ	0,33
λ (cm)	2,2
Pe	10
β	0,995
ω	0,05
α_e (min^{-1})	$8 \cdot 10^{-5}$

La simulation effectuée avec le code CHROMATO donne des résultats similaires à ceux de CXTFIT (Annexe III.1, Tableau A.III.2 et Figure A.III.1).

Ainsi, pour le milieu poreux saturé, les courbes expérimentales sont bien représentées par le modèle de l'équation de convection-dispersion, où toute l'eau est mobile ; on a obtenu un jeu de paramètres unique représentant le système hydrodynamique en conditions saturées.

1.2. Traçages en conditions d'écoulement non saturé

Trois expériences ont été conduites en conditions non saturées, en régime permanent, avec les colonnes CL_{gTS}.

1.2.1. Résultats expérimentaux

Les trois expériences en conditions non saturées ont été effectuées avec différents débits et succions pour atteindre des états de saturation distincts. Les conditions opératoires correspondantes sont données dans le Tableau III.3, avec pour rappel, à titre comparatif, celles des conditions saturées. Les teneurs en eau respectives y sont également données.

Tableau III.3. Conditions opératoires et paramètres hydrodynamiques en conditions non saturées

	U1	U2	U3	Saturé (Q4)
θ	0,23	0,21	0,17	0,32
v (cm min ⁻¹)	0,23	0,12	0,06	0,18
Q (mL min ⁻¹)	3,90	1,90	0,80 (\pm 0,02)	4,07
q (cm min ⁻¹)	0,055	0,026	0,011	0,058
h (cm)	-10 (\pm 1)	-14 (\pm 1)	-20 (\pm 2)	0
V_0 (mL)	343	300	249	460
d° sat (%)	64	58	47	90

Pour les trois conditions de saturation, les deux échelons de concentration en chlorure de calcium sont reproductibles (la courbe inversée de l'échelon négatif est superposée à celle de l'échelon positif) et les courbes de percée se coupent en $C/C_0 = 0,5$ et $V/V_0 = 1$.

Pour chaque essai, nous avons vérifié *a posteriori* que l'empilement des grains dans la colonne et la porosité du milieu n'étaient pas modifiés par le passage en conditions non saturées. Ceci a été réalisé au moyen d'expériences de DTS en conditions saturées, avant et après l'essai en non saturé, donnant des courbes de percée superposées avant et après l'expérience (un exemple de courbes obtenues est donné en Annexe III.2, Figure A.III.2).

La Figure III.4 compare les courbes de DTS, obtenues dans les trois conditions de saturation. Les différents paramètres hydrodynamiques correspondant, comme la teneur volumique en eau θ (à 2,5% près, prenant en compte la pesée des colonnes et le calcul à partir des courbes), le volume d'eau impliqué (V_0 , moment d'ordre 1 des courbes) et la vitesse de circulation dans les pores v , se trouvent dans le Tableau III.3. Le degré de saturation, « d° sat », donné ici a été calculé par rapport à la teneur en eau à saturation θ_s issue de la courbe de rétention d'eau.

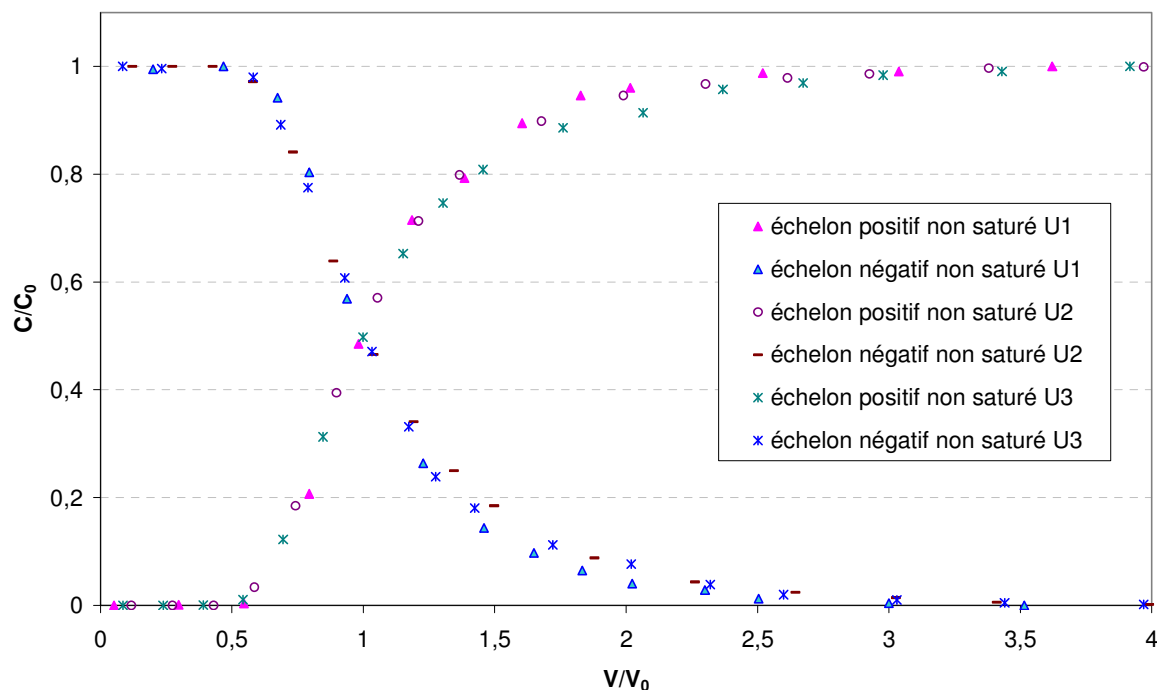


Figure III.4. Comparaison des courbes obtenues pour les expériences de DTS en conditions non saturées

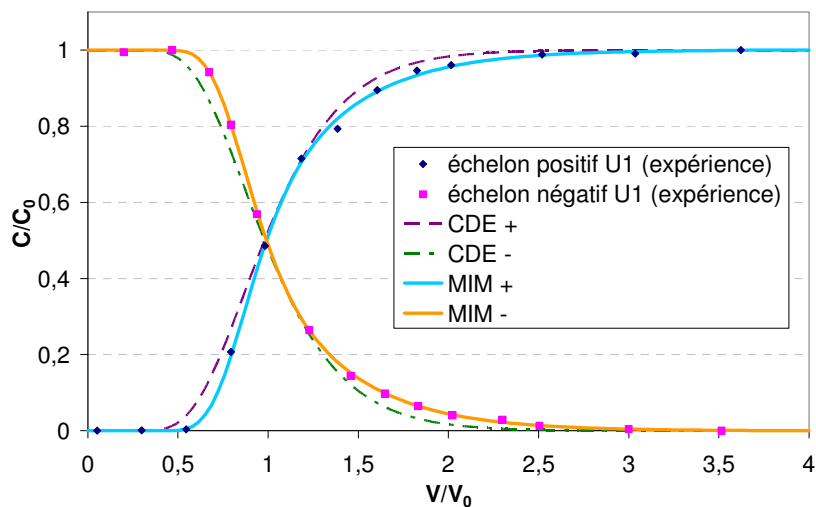
Les courbes obtenues dans les trois conditions de saturation sont proches (Figure III.4). Elles semblent même quasiment superposées au départ, avant $V = V_0$, puis s'éloignent davantage par la suite. Une tendance à l'augmentation de la dispersion quand la teneur en eau diminue est tout de même observée, un peu moins visible sur les échelons négatifs. Ceci va être confirmé par une modélisation de nos résultats.

1.2.2. Modélisation des résultats des traçages en conditions non saturées

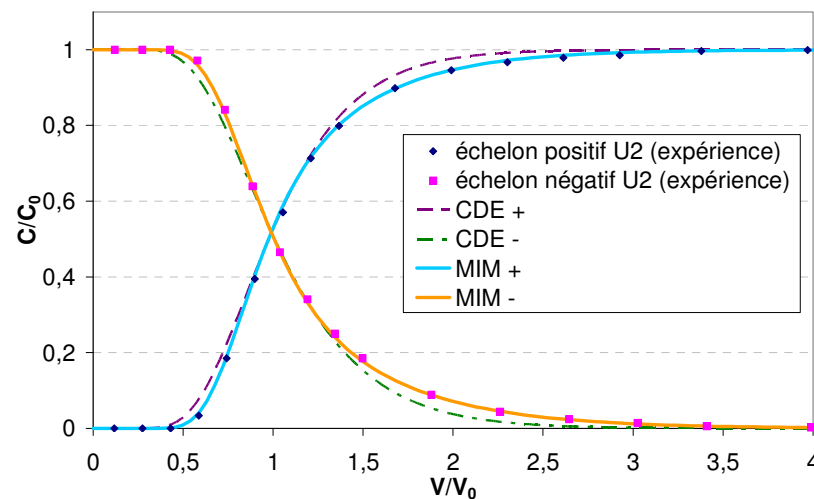
Les résultats obtenus ont été modélisés avec CXTFIT. A chaque fois, on a d'abord utilisé le modèle simple CDE puis le modèle CDE-MIM.

Sur la Figure III.5, a, b et c, sont comparées, pour chacune des trois conditions de saturation, les courbes expérimentales et les courbes simulées avec CXTFIT. Sur ces graphes, le signe « + » se réfère à l'échelon positif de la DTS et le signe « - » à l'échelon négatif. L'ensemble des paramètres correspondant à ces simulations est donné en Annexe III.3 (Tableau A.III.3).

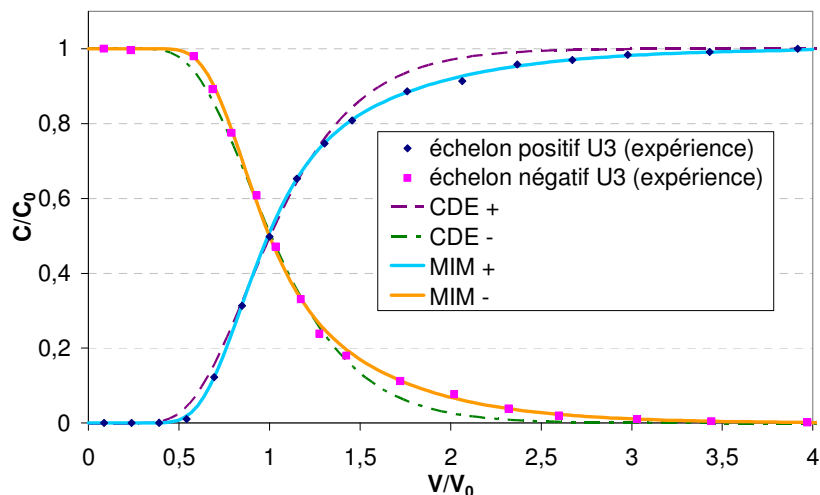
D'après les trois graphes (Figure III.5, a, b et c), le modèle à deux régions d'eau restitue mieux les résultats expérimentaux que le modèle classique CDE. La courbe simulée par le modèle CDE-MIM est en effet superposée à celle issue des expériences pour les trois conditions. Ceci montre bien l'existence d'une région d'eau immobile dans les colonnes de mélange en conditions d'écoulement non saturé. Cette zone d'eau résulte de la désaturation des pores les plus gros avec l'apparition d'un film d'eau autour des grains.



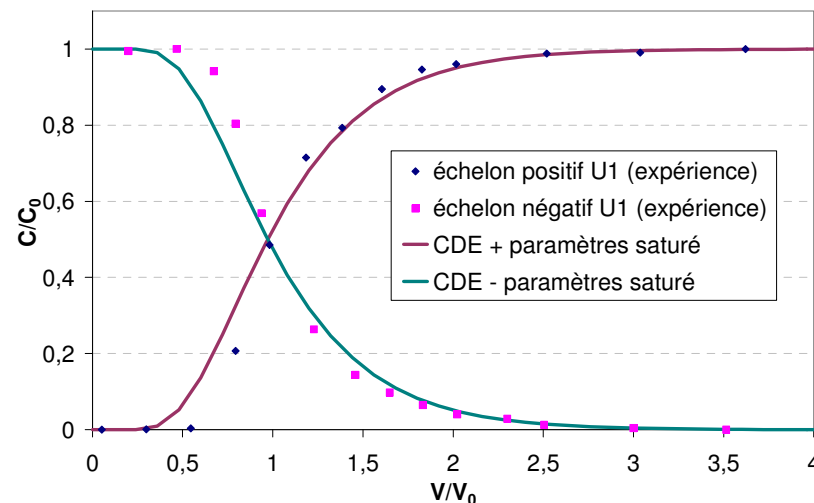
(a) simulation U1



(b) simulation U2



(c) simulation U3



(d) paramètres des conditions saturées pour U1

Figure III.5. Comparaison des courbes de percée expérimentales et simulées avec CXTFIT

Sur la Figure III.5 d, est représentée en complément la courbe qui résulterait de la simulation avec le modèle CDE en utilisant les paramètres de dispersion issus de l'ajustement des expériences en conditions saturées (cf. § 1.1.2). En effet, dans une approche expérimentale classique, les mesures seraient effectuées en conditions saturées et on utiliserait alors les valeurs obtenues pour prédire les résultats en conditions non saturées. Pour cela, la courbe simulée est ici déterminée en considérant la vitesse expérimentale v des essais en écoulement non saturé et la dispersion caractérisant l'écoulement saturé (cf. § 1.1.2), c'est-à-dire en toute rigueur avec le coefficient de dispersion D qui correspond à cette vitesse et qui est calculé à partir de la dispersivité moyenne λ de 2,2 cm relative aux conditions saturées (puisque $D = \lambda v$), soit une valeur de D de 0,52-0,26-0,14 $\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$, respectivement pour U1-U2-U3. On se limite ici au modèle CDE, puisque le modèle à deux régions d'eau donne une courbe identique en conditions saturées (avec une fraction d'eau mobile supérieure à 99%).

D'après la Figure III.5 d pour U1 et la Figure A.III.3 a et b en Annexe III.3 pour U2 et U3, les courbes simulées de cette manière sont éloignées des courbes expérimentales.

Le pouvoir prédictif de cette méthode reste ainsi insuffisant, comparativement aux résultats de la modélisation indirecte des courbes expérimentales (Figure III.5 a, b et c), pour lesquels l'ajustement est meilleur. **Ceci montre clairement une différence de dispersion entre les conditions saturées et non saturées.**

Le Tableau III.4 donne les principaux paramètres issus de l'ajustement des courbes expérimentales par le modèle CDE-MIM pour chacune des trois expériences (il s'agit ici d'une moyenne des valeurs pour les échelons positifs et négatifs).

Tableau III.4. *Principaux paramètres hydrodynamiques déterminés pour les trois expériences en conditions non saturées (modèle MIM)*

	U1	U2	U3
q (cm min^{-1})	0,055	0,026	0,011
v (cm min^{-1})	0,23	0,12	0,06
θ	0,235	0,216	0,176
β	0,82	0,82	0,80
θ_m	0,195	0,177	0,141
θ_{im}	0,040	0,039	0,035
α_e (min^{-1})	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
D ($\text{cm}^2 \text{min}^{-1}$)	0,11	0,09	0,05
t_s (min)	91	177	329
t_{conv} (min)	74	144	263
t_α (min)	26	63	137
t_D (min)	2	5	8
Pe	47	29	33
λ (cm)	0,45	0,73	0,63

D'après le Tableau III.4, on constate tout d'abord que la fraction d'eau mobile, β , est de l'ordre de 80% pour les trois expériences. Cette présence majoritaire d'eau mobile est en accord avec les caractéristiques hydriques du milieu (cf. II § 2.1.3 et II § 2.2.2), ainsi qu'avec la présence d'une macroporosité et d'une taille élevée de grains. Elle est quasiment la même pour les trois essais, mais légèrement moins élevée pour la teneur en eau la plus faible. Ceci est conforme à l'étude faite par Griffioen (Griffioen *et al.*, 1998).

Concernant la teneur en eau mobile, on constate une diminution avec v et q , directement liée à la baisse de teneur en eau globale. En revanche, pour la teneur en eau immobile, la variation entre les trois conditions est moins marquée (diminution de l'ordre de 3.10^{-3} entre U1 et U2 et de 4.10^{-3} entre U2 et U3).

Le coefficient d'échange (transfert de soluté) entre les deux régions d'eau, α_e , diminue quand la teneur en eau θ ainsi que θ_m diminuent et quand la vitesse de circulation dans les pores v diminue. Le coefficient α_e est proportionnel à $v_m^{1,4}$, v_m étant la vitesse d'écoulement dans la région d'eau mobile ($v_m = v\theta/\theta_m$) :

$$\alpha_e = 0,0093 v_m^{1,4}, \quad R^2 = 0,9997 \quad (\text{éq. III-1})$$

Ceci est en accord avec des résultats de corrélation entre ces deux paramètres dans la littérature, comme Griffioen, qui a proposé une gamme d'exposants de v_m entre 0,6 et 1,4 (Griffioen *et al.*, 1998).

Le coefficient de dispersion D diminue également quand la teneur en eau décroît, comme l'ont déjà observé d'autres auteurs (Gaudet *et al.*, 1977 ; Lim *et al.*, 1998). En même temps, D diminue avec v , selon une relation non linéaire (Feyen *et al.*, 1998) du type :

$$D = a.v^b, \quad \text{avec ici } a = 0,28 \text{ et } b = 0,59, \quad R^2 = 0,935 \quad (\text{éq. III-2})$$

Quant à la dispersivité λ (calculée par le rapport D/v), sa valeur semble augmenter quand la teneur en eau diminue (en comparant U1 avec U2 et U3), tandis que le nombre de Péclet décroît globalement avec θ . Cette observation est conforme à d'autres recherches menées à l'aide d'expériences en colonne en régime d'écoulement non saturé permanent (Fesch *et al.*, 1998a ; Padilla *et al.*, 1999). Cependant dans notre cas, la gamme de variation de λ et Pe reste relativement restreinte, étant donné que les teneurs en eau sont assez proches.

La comparaison des différents temps caractéristiques montre une prépondérance de la convection dans les processus d'écoulement, reflétée aussi par la valeur du nombre de Péclet (Tableau III.4). Le temps caractéristique du transport par convection dans la fraction d'eau mobile t_{conv} est en effet proche du temps de séjour t_s (80%, correspondant à β). Le temps d'échange t_α , équivalent au temps caractéristique du transfert de matière t_M du modèle systémique, est plus faible. Mais sa valeur reste conséquente (29, 36, 42% de t_s respectivement pour les trois conditions) et semble d'autant plus grande que la teneur en eau diminue. Ceci suggère une augmentation de la résistance au transfert de soluté et un transport se faisant davantage dans la zone immobile lorsque θ diminue, conformément aux résultats de Toride (Toride *et al.*, 2003). Le temps caractéristique de la dispersion hydrodynamique dans la fraction d'eau mobile t_D est en revanche beaucoup plus faible que t_{conv} ou t_α , sa valeur étant en effet réduite au profit de t_α dans le modèle MIM.

Une modélisation avec le code HYDRUS-1D, en supposant la teneur en eau θ constante, conduit à des résultats très proches de ceux obtenus avec CXTFIT (Tableau A.III.4 et Figure A.III.4, en Annexe III.4).

La modélisation du comportement hydrodynamique de nos expériences en conditions non saturées a ainsi pu être effectuée avec succès à l'aide du code de calcul CXTFIT. La prise en compte d'une régionalisation de l'écoulement (MIM) paraît nécessaire et offre une bonne description de l'effet de traînée observé sur les courbes de DTS, conformément à d'autres

études en régime permanent en conditions non saturées (Bond et Wierenga, 1990). De plus, la prépondérance de la convection indique une relative homogénéité de l'écoulement.

1.3. Comparaison des écoulements à différents teneurs en eau

Dans cette partie, nous allons comparer les résultats obtenus à l'issue des traçages dans les différentes conditions de saturation étudiées, et en particulier entre les conditions saturées et non saturées.

Le Tableau III.5 regroupe les principaux résultats relatifs à l'hydrodynamique pour les différentes expériences conduites en conditions d'écoulement saturé et non saturé, en présence de tensiomètres (CL_{gTS}).

Tableau III.5. *Récapitulatif des principaux résultats relatifs à l'hydrodynamique en conditions saturées et non saturées*

	Saturé (Q4)	Non saturé U1	Non saturé U2	Non saturé U3
V_0 (mL)	460	343	300	249
θ	0,32	0,23	0,21	0,17
Q (mL min ⁻¹)	4,1	3,9	1,9	0,80 ($\pm 0,02$)
q (cm min ⁻¹)	0,06	0,06	0,03	0,01
v (cm min ⁻¹)	0,18	0,23	0,12	0,06
h (cm)	0	-10 (± 1)	-14 (± 1)	-20 (± 2)
$\beta_{(MIM)}$	0,99	0,82	0,82	0,80
$Pe_{(MIM)}$	10	47	29	33
$D_{(MIM)}$ (cm ² min ⁻¹)	0,40	0,11	0,09	0,05
$\lambda_{(MIM)}$ (cm)	2,2	0,4	0,7	0,6

On a vu qu'en milieu saturé, la totalité de l'eau contenue dans la colonne était mobile. En revanche, en non saturé, la teneur en eau se partage en deux zones, mobile –prépondérante- et immobile. La fraction d'eau mobile est de plus légèrement plus faible pour la plus petite teneur en eau étudiée.

La Figure III.6 compare les courbes de DTS obtenues dans les différentes conditions de saturation en eau.

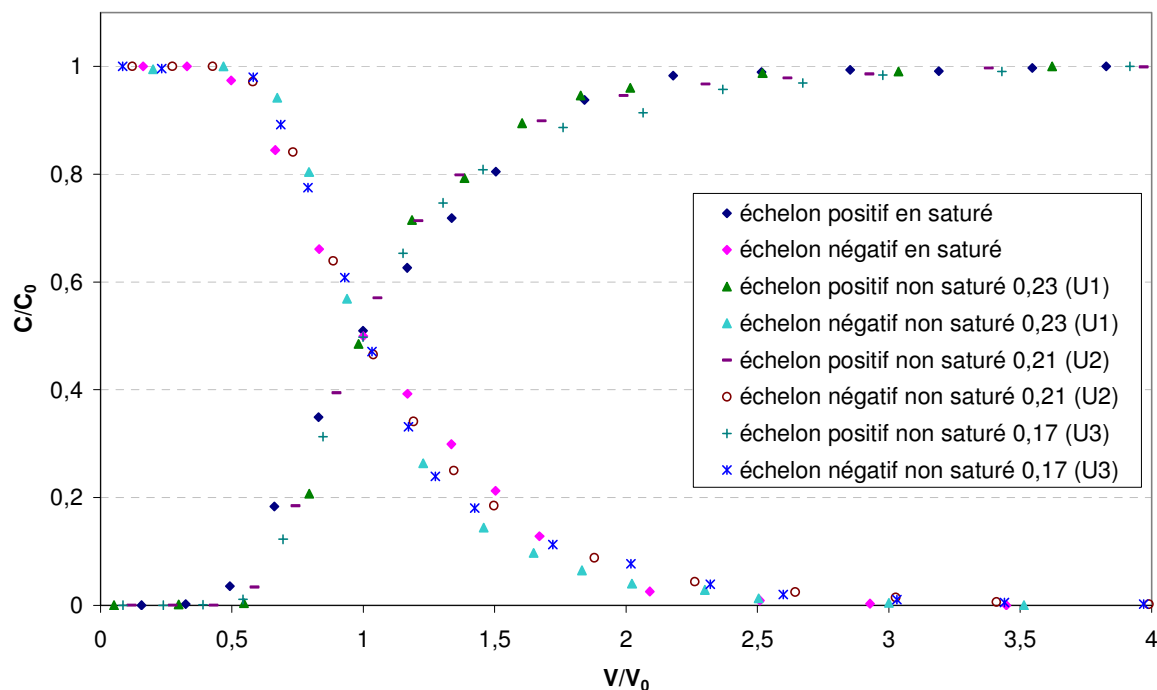


Figure III.6. Comparaison des courbes de DTS pour les expériences en conditions saturées et non saturées

La Figure III.6 montre qu'au-delà de $2V_0$ percolés un effet de traînée apparaît en conditions non saturées, la longueur de la traînée augmente tandis que la teneur en eau diminue. Ceci est lié au transfert de matière avec la zone d'eau immobile, pour laquelle la variabilité de la direction des écoulements est plus grande. Le transfert se fait moins dans la macroporosité, contrairement au cas de l'écoulement saturé. Ceci ne se vérifie pas pour un volume percolé plus faible où la logique semble moins respectée entre les différents états de saturation.

D'après la Figure III.6 et les valeurs obtenues pour D , λ et Pe (Tableau III.5), la dispersion est plus forte en colonne saturée qu'en milieu non saturé. Or des recherches antérieures avaient plutôt montré une dispersivité plus faible en conditions saturées (Maraqa *et al.*, 1997 ; Padilla *et al.*, 1999 ; Nützmann *et al.*, 2002), mais cette tendance semble dépendre fortement du milieu considéré. En effet, pour d'autres études menées sur des matériaux plus grossiers, la valeur de la dispersivité était plus forte en saturé qu'en non saturé (Février, 2001), conformément à nos observations. De plus, ce comportement ne semble pas être dû à la prise en compte de l'existence d'une région d'eau immobile en conditions non saturées, mais donc plutôt à la macroporosité du milieu.

Par contre, la valeur du coefficient de dispersion D , en colonne non saturée, augmente avec la vitesse de circulation dans les pores, de la même façon qu'en colonne saturée.

Le débit d'infiltration et, plus généralement, la vitesse d'écoulement semblent être des facteurs importants, influençant la répartition de l'eau dans la porosité du milieu, de même que la connectivité des pores et la tortuosité. Ceux-ci jouent un rôle sur le transport convectif, dominant ici, puisque le milieu reste proche de la saturation.

La Figure III.7 représente l'évolution du coefficient de dispersion D (a) et de la dispersivité λ (b) en fonction de la teneur en eau. Les points les plus hauts correspondent aux

conditions saturées. Globalement, **diminuer la teneur en eau revient à diminuer la dispersion**. Cette même tendance a déjà été observée par Gaudet et Lim pour des sables (Gaudet *et al.*, 1977 ; Lim *et al.*, 1998), ainsi que par Février (Février, 2001), dont les points expérimentaux sont également présentés sur la Figure III.7.

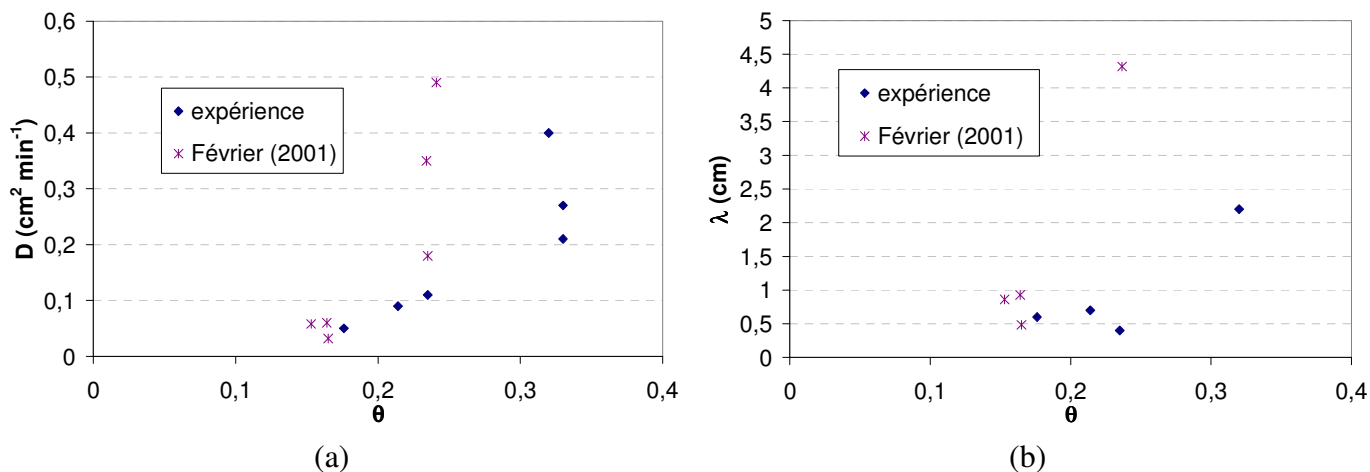


Figure III.7. Coefficient de dispersion et dispersivité en fonction de la teneur en eau, pour nos expériences avec le milieu SKA et pour Février (2001) avec un sol sableux grossier

Lors de la désaturation du milieu SKA, les pores de plus grande taille, intergranulaires, se vident en premier ; les chemins empruntés par l'écoulement deviennent alors plus restreints, diminuant dans le même temps la dispersion. Cependant les teneurs en eau correspondant aux trois conditions opératoires considérées restent principalement dans la « zone de transition » de la courbe de rétention d'eau $h(\theta)$ du milieu SKA, avant les fortes désaturations (Annexe III.5, Figure A.III.5).

L'hydrodynamique du système a ainsi pu être caractérisée dans différentes conditions de saturation en eau, avec une diminution de la dispersion avec la teneur en eau et l'apparition d'une région d'eau immobile en conditions non saturées. Intéressons nous maintenant au transport couplé aux échanges de cations calcium-zinc.

2. Echanges calcium - zinc

2.1. Mesure de la CEC du milieu SKA

Des expériences d'échanges de cations calcium/zinc ont été effectuées dans les deux sens sur les colonnes de milieux SKA en conditions d'écoulement saturé, suivant les méthodes présentées au chapitre II (§ 5.2). Dans chaque cas, la normalité totale, donnée par la somme des concentrations de calcium et zinc reste constante et égale à celle de l'alimentation, pour chaque volume élué. Les concentrations des solutions mères de chlorure de calcium et de chlorure de zinc sont aussi égales. La température est la même pour chaque essai (24 °C) et le pH des solutions est de l'ordre de 6 ; celui-ci ne varie quasiment pas au moment de l'échange (de moins de 0,5 unités pH).

Un exemple de courbe de percée mesurée pour le calcium et le zinc, sur une colonne CL_{gTS} , est représenté sur la Figure III.8.

Les courbes de percée obtenues dans les deux sens d'échange, pour les différents essais effectués, ont la même allure et sont même quasiment superposées (cf. Annexe III.6, Figure A.III.6 a). Cela signifie que les ions calcium et zinc ont la même affinité pour les sites échangeurs de cations du milieu SKA. Or on pouvait s'attendre à une différence d'affinité entre le zinc et le calcium (Van Bladel *et al.*, 1993 ; Marcos, 2001). Le comportement observé s'apparente alors plus à un échange calcium-magnésium. Des expériences préliminaires d'échange calcium-magnésium sur petite colonne avaient montré une superposition des courbes pour les deux sens. L'absence d'échange de cations sur les membranes poreuses des tensiomètres a par ailleurs été vérifiée.

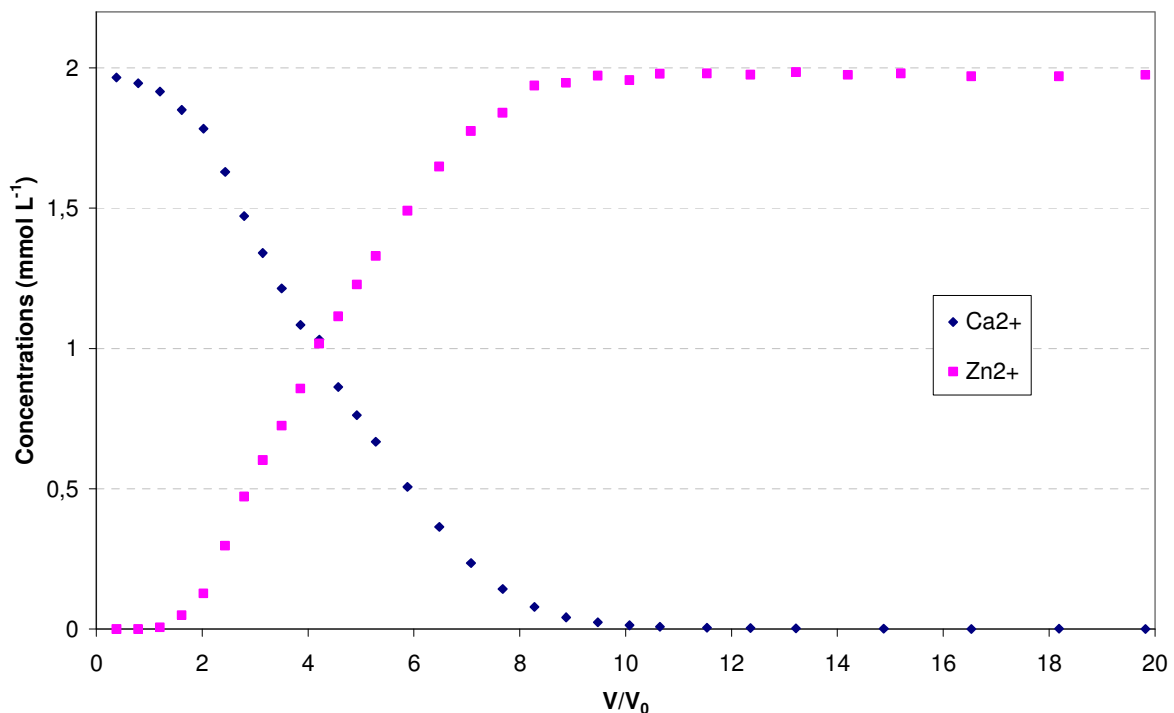


Figure III.8. Courbe de percée du calcium et du zinc lors d'un échange entre le calcium et le zinc sur une colonne CL_{gTS} contenant le milieu SKA

La dispersion des courbes de percée de l'échange est comparée avec celle des courbes de la DTS (Figure III.9).

Les courbes sont quasiment superposées, ce qui montre sans ambiguïté que la dispersion est due à l'écoulement. Il n'y a, de plus, pas de perturbations du milieu au cours de la série d'expériences.

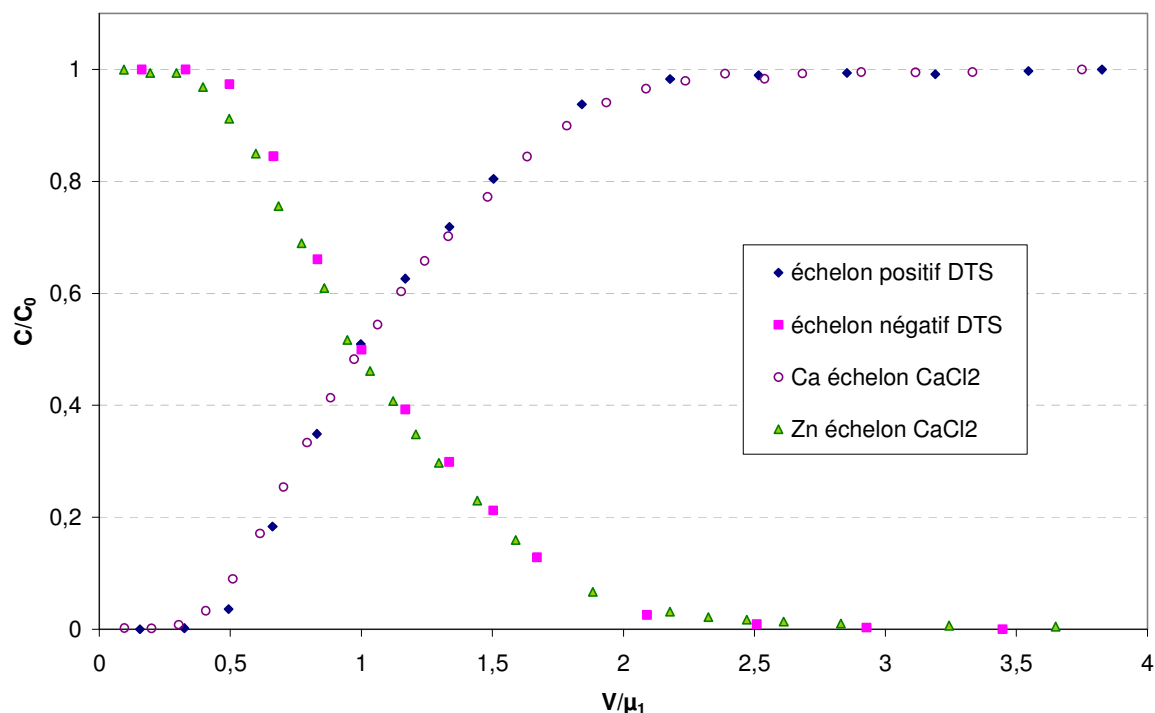


Figure III.9. Comparaison des courbes de percée du calcium et du zinc dans le cas d'un échange entre le zinc et le calcium avec celles de la DTS pour une colonne CL_{gTS}

Les résultats obtenus pour le facteur de retard R , et la capacité d'échange cationique CEC du milieu, calculée par bilan de matière, sont donnés dans le Tableau III.6. Les valeurs données correspondent à une moyenne sur la série d'expériences, avec échange dans les deux sens.

Tableau III.6. Résultats du calcul de la CEC pour les expériences d'échanges calcium/zinc en conditions saturées, avec les colonnes CL_{gTS}

Paramètres	Résultats
Q (mL min^{-1})	4
q (cm min^{-1})	0,06
V_0 (mL)	460
V_r (mL)	1 900
C (CaCl_2) (mol L^{-1})	0,0020
C (ZnCl_2) (mol L^{-1})	0,0020
R	4,2
CEC (meq kg^{-1})	2,53 ($\pm 0,02$)

La valeur de la capacité d'échange cationique moyenne du milieu SKA est ainsi de $2,53 \pm 0,02 \text{ meq kg}^{-1}$ (résultat validé par d'autres essais sur différents types de colonnes). Cette valeur de la capacité d'échange est essentiellement due à la présence des argiles dans le mélange (cf. II § 1.1.2). Elle est également en accord avec la capacité d'échange cationique connue de la kaolinite (entre 50 et 150 meq kg^{-1} , cf. II § 1.1.2), puisque l'on retrouve une valeur de 50 meq kg^{-1} (connaissant les masses de mélange et donc de kaolinite introduites).

2.2. Détermination de la constante d'échange calcium - zinc par modélisation avec le code IMPACT

Les courbes de percée obtenues pour les différentes expériences d'échanges conduites en conditions saturées ont été modélisées à l'aide du code IMPACT, dont les hypothèses sont vérifiées.

La capacité d'échange cationique peut être supposée constante dans les conditions de nos expériences, puisque le pH, voisin de 6, ne varie quasiment pas lors des expériences. Les ions H^+ n'interviennent ainsi pas dans les processus d'échange, malgré la présence de certains sites de surface de la kaolinite sous forme $SiOH$, à ce pH. Le processus concerné est donc bien un échange d'ions. En témoigne également la conservation de la somme des concentrations en calcium et zinc lors des essais. De plus à ce pH, le zinc est sous la forme Zn^{2+} en solution et le calcium sous forme Ca^{2+} . Il n'y a pas de précipitation de ces ions (ni avec la calcite, ni avec OH^-).

Pour les simulations avec le code IMPACT, on définit un schéma réactionnel comportant les mécanismes en solution et ceux au sein de la colonne. Les espèces présentes sont H^+ , OH^- , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Ca_f , Zn_f (l'indice f indiquant que ces espèces sont sorbées sur la phase solide) et Cl^- pour l'électroneutralité. Il n'y a pas de réaction en solution, en dehors de la dissociation de l'eau. Dans la colonne, il y a en plus une réaction de sorption, correspondant soit à une fixation du zinc, lors d'un échange entre le calcium et le zinc, soit à une fixation du calcium, pour un échange entre le zinc et le calcium. Les réactions correspondantes ainsi que les valeurs des constantes sont données dans le Tableau III.7. On suppose par ailleurs pour le module hydrodynamique que toute l'eau contenue dans la colonne est mobile.

Tableau III.7. Mécanismes réactionnels en solution et dans la colonne

en solution	- réaction de dissociation de l'eau : $H_2O = H^+ + OH^-$	$\log(K_w) = -13,8^*$
dans la colonne	- réaction de dissociation de l'eau : $H_2O = H^+ + OH^-$ - réaction de fixation du zinc : $Zn^{2+} + Ca_f = Zn_f + Ca^{2+}$	$\log(K_w) = -13,8$ $\log(K_{Ca-Zn})$

* : valeur issue de (Lide, 1995) à 25°C

Nous avons recherché les valeurs des paramètres correspondant à la réactivité, à savoir la constante d'échange calcium-zinc K_{Ca-Zn} et la capacité d'échange cationique CEC, qui approchaient le mieux les courbes expérimentales. Pour l'ajustement de la CEC, les courbes simulées et expérimentales devaient se couper au même point (où $V/V_r = 1$), on a pris comme point de départ la valeur expérimentale. Quant à $\log(K_{Ca-Zn})$ et J, ils ont une influence sur l'inclinaison des courbes, de part et d'autre du point d'intersection. J a été fixé à la valeur trouvée lors de la simulation des DTS (§ 1.1.2).

Les courbes obtenues pour les expériences en colonnes CL_{gTS} dans les deux sens d'échange sont données sur la Figure III.10 et la Figure III.11 et les paramètres correspondant à ces simulations sont présentés dans le Tableau III.8.

Tableau III.8. Paramètres obtenus pour les simulations avec IMPACT

Echange	J	CEC (mol L ⁻¹)	CEC (meq kg ⁻¹)	log (K _{Ca-Zn})
Ca -> Zn	5	6,7.10 ⁻³	2,55	- 0,06
Zn -> Ca				

Les courbes de percée calculées à l'aide du code IMPACT approchent les courbes expérimentales, dans les deux sens d'échange. De plus, la CEC est sensiblement égale à celle déterminée à partir des résultats expérimentaux (Tableau III.6).

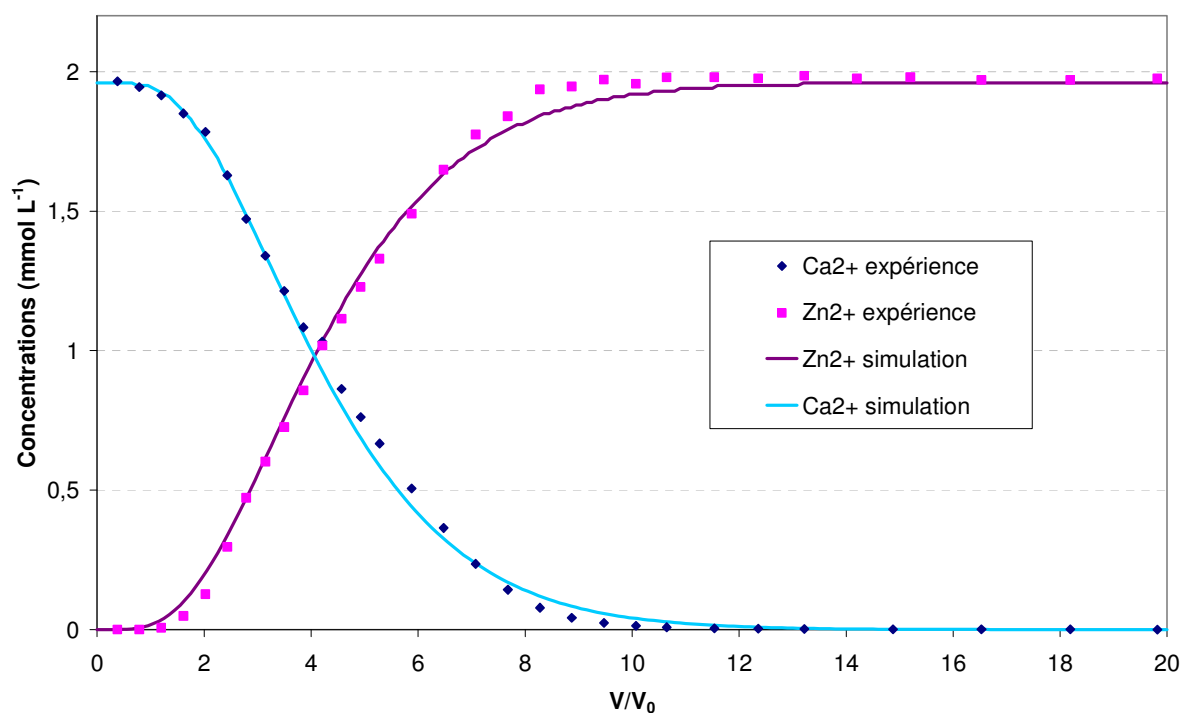


Figure III.10. Courbes de percée du calcium et du zinc expérimentales et simulées lors d'un échelon de ZnCl₂ (échange du calcium par le zinc) pour une colonne CL_{gTS}

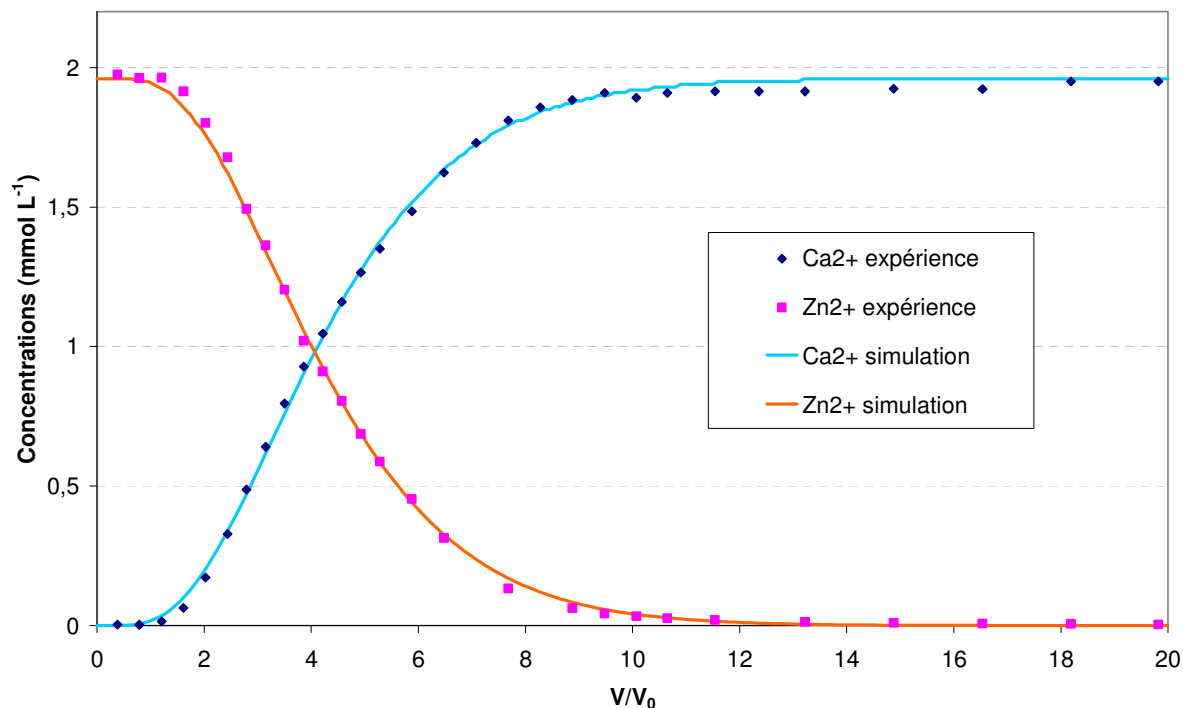


Figure III.11. Courbes de percée du calcium et du zinc expérimentales et simulées lors d'un échelon de CaCl_2 (échange du zinc par le calcium) pour une colonne CL_{gTS}

La simulation avec IMPACT nous a ainsi permis de déterminer la valeur de la constante d'échange calcium-zinc $K_{\text{Ca-Zn}}$ à 0,87 et de confirmer la valeur de la capacité d'échange cationique du milieu SKA à $2,55 \text{ meq kg}^{-1}$.

2.3. Influence de la teneur en eau sur la CEC explorée

2.3.1. Résultats expérimentaux

Des expériences d'échanges d'ions entre le calcium et le zinc ont été effectuées comme pour les conditions saturées, à la suite des expériences de DTS, dans chacune des trois conditions d'insaturation U1, U2, U3.

Les courbes de percée obtenues pour le calcium et le zinc dans les trois états de saturation ont des allures similaires à celles des conditions saturées. Elles sont très proches dans les deux sens d'échange (Annexe III.6, Figure A.III.6 b, c et d), ce qui confirme la faible différence d'affinité entre le calcium et le zinc pour les sites d'échanges (§ 2.1). La constante d'échange est la même qu'en conditions saturées. Un effet de traînée apparaît également ici pour les deux cations.

Les courbes de percée ont été comparées avec celles obtenues pour la DTS, afin de vérifier si cet effet peut être attribué au seul écoulement. La Figure III.12 permet cette comparaison pour la première expérience (U1), les courbes y sont normées en ordonnées (concentration) et en abscisse (volume élué réduit par rapport au moment d'ordre 1 des

courbes). Les graphes correspondant aux mêmes comparaisons pour les deux autres conditions (U2 et U3) sont en Annexe III.6 (Figure A.III.7 a et b).

Les courbes de percée, du traceur et des cations, sont ainsi quasiment superposées. Elles semblent s'écarter légèrement lorsque V/μ_1 devient supérieur à 1,5, en particulier pour les conditions U2 et U3, mais cet écart reste peu significatif, dans le domaine de l'erreur expérimentale. Ainsi, la dispersion des courbes d'échange peut être majoritairement attribuée à l'écoulement.

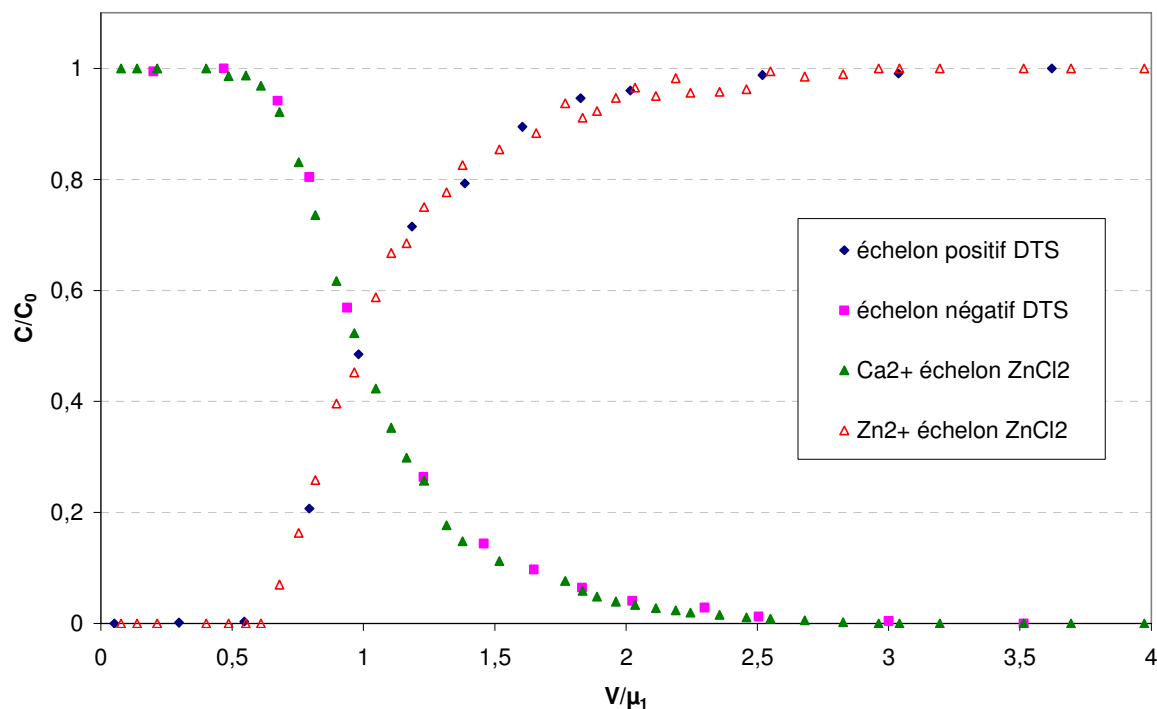


Figure III.12. Comparaison des courbes de percée de la DTS et de l'échange calcium-zinc, pour l'expérience en conditions non saturées U1 ($\theta = 0,23$)

Cette dispersion paraît par ailleurs s'accroître légèrement quand la teneur en eau devient plus faible. Ceci se vérifie sur la Figure III.13 et la Figure III.14, où sont comparées les courbes de percée normées obtenues entre les trois conditions d'insaturation pour un même sens d'échange. La diminution de la teneur en eau augmente la traînée des courbes. Ceci est principalement le cas pour les courbes de percée du zinc, mais beaucoup moins visible sur celles du calcium dans les deux sens d'échange, un ordre logique étant alors difficile à établir (plus particulièrement entre U2 et U3). La dispersion n'est, de plus, pas toujours au même niveau sur les courbes. Il apparaît également une pente plus raide pour les plus fortes teneurs en eau, tant que le volume percolé reste inférieur au moment d'ordre 1.

Ces différentes observations sont globalement en accord avec les tendances constatées au moment de la comparaison des courbes de DTS (§ 1.3) et des valeurs de dispersivité en conditions non saturées (§ 1.2.2).

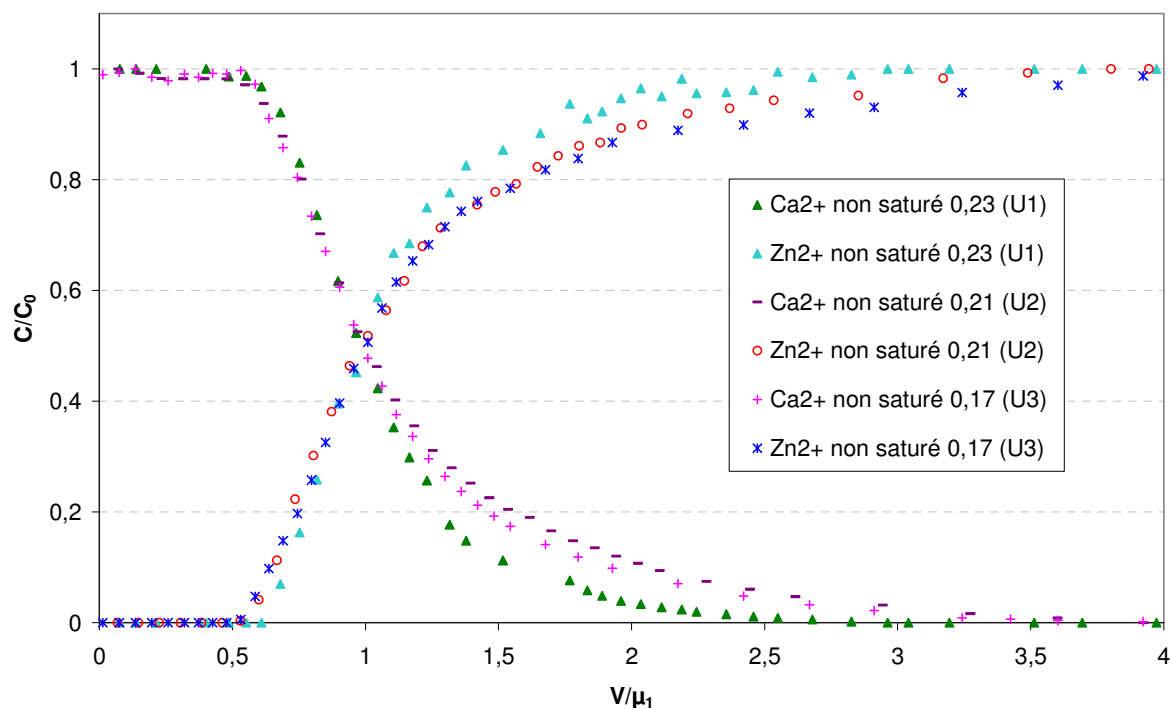


Figure III.13. Comparaison des courbes d'évolution des concentrations en calcium et zinc pour un échelon de chlorure de zinc (échange du calcium par le zinc) en conditions non saturées

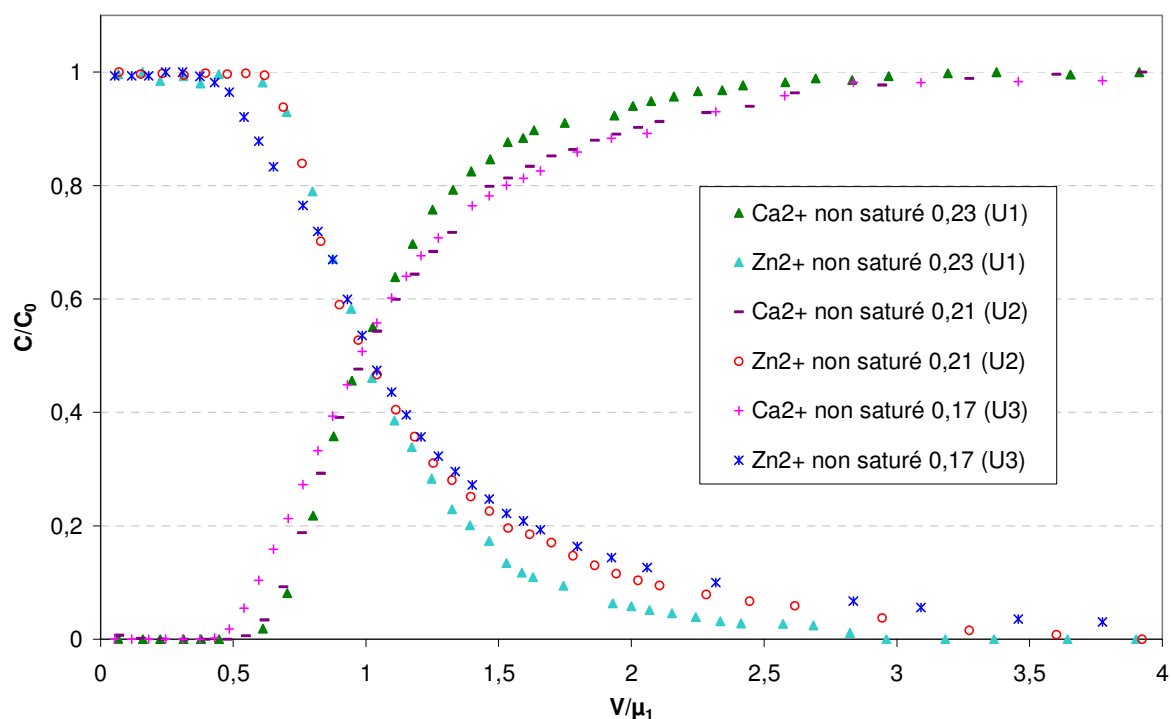


Figure III.14. Comparaison des courbes d'évolution des concentrations en calcium et zinc pour un échelon de chlorure de calcium (échange du zinc par le calcium) en conditions non saturées

Le Tableau III.9 regroupe le résultat des calculs de CEC à partir des courbes de percée mesurées. La CEC est donnée pour chaque sens d'échange, accompagnée de sa précision, puis nous avons calculé la moyenne de ces deux valeurs. Les résultats obtenus en conditions saturées sont rappelés.

Tableau III.9. Résultats du calcul de la capacité d'échange de cations CEC pour les trois expériences en conditions d'écoulement non saturé

	U1	U2	U3	Saturé
Q (mL min ⁻¹)	3,90	1,90	0,80 (± 0,02)	4
h (cm)	-10 (± 1)	-14 (± 1)	-20 (± 2)	0
q (cm min ⁻¹)	0,055	0,026	0,011	0,06
v (cm min ⁻¹)	0,23	0,12	0,06	0,18
V ₀ (mL)	343	300	249	460
θ	0,23	0,21	0,17	0,32
CEC (échelon ZnCl ₂) (meq kg ⁻¹)	2,58 (± 0,03)	2,39 (± 0,04)	2,36 (± 0,15)	-
CEC (échelon CaCl ₂) (meq kg ⁻¹)	2,49 (± 0,07)	2,31 (± 0,02)	2,19 (± 0,07)	-
CEC moyenne (meq kg ⁻¹)	2,54 (± 0,06)	2,35 (± 0,06)	2,28 (± 0,12)	2,53 (± 0,02)
Incertitude CEC moyenne (%)	2,5	2,4	5,3	0,8

La CEC tend à diminuer lorsque la teneur en eau diminue (Tableau III.9). Mais la variation reste dans le domaine de l'erreur expérimentale (Figure III.15), en raison d'une gamme restreinte de teneur en eau, proche de la saturation. Néanmoins, une telle diminution, observée aussi dans un cas particulier par Hartmann, sur un sol sableux structuré avec des débits d'infiltration supérieurs à 10 cm j⁻¹ et pour des valeurs de succions de -80 et -150 cm (Hartmann *et al.*, 1998), s'expliquerait assez bien pour de faibles teneurs en eau : le volume d'eau ne serait pas suffisant pour atteindre tous les sites d'échange.

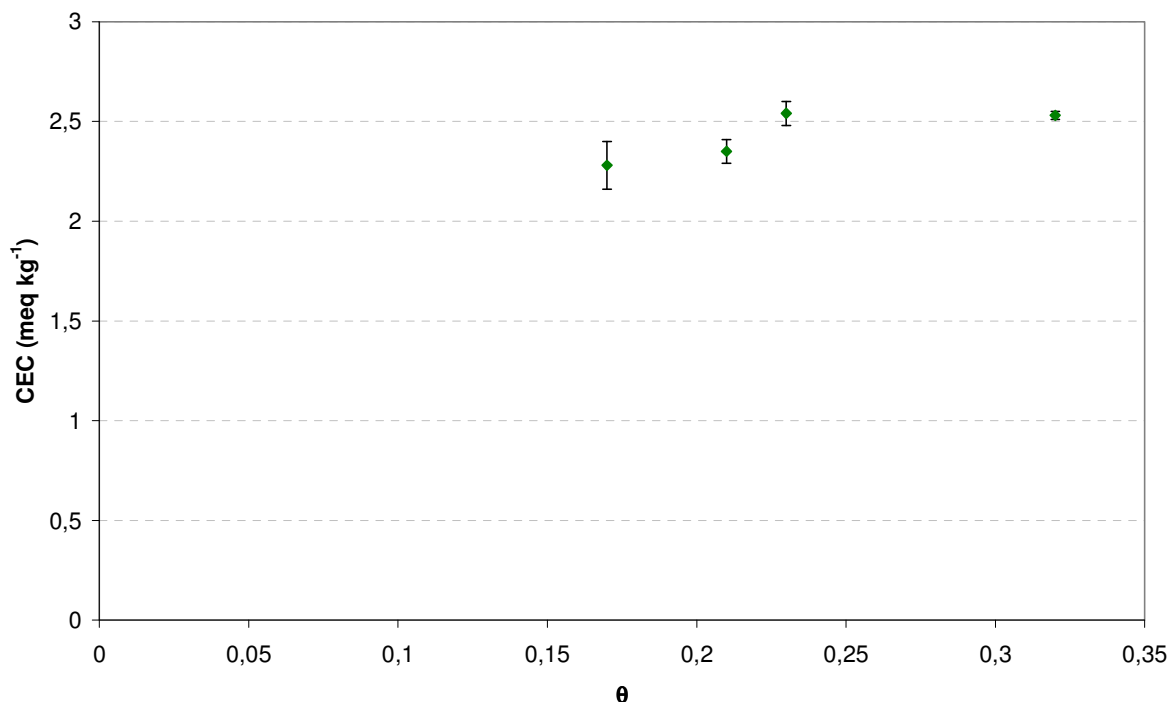


Figure III.15. Evolution de la capacité d'échange cationique mise en jeu en fonction de la teneur en eau

D'après ces résultats expérimentaux, on peut considérer alors que dans les trois cas U1-U3, l'eau mouille bien les zones argileuses échangeuses de cations et que tous les sites échangeurs de cations participent à l'échange.

Cette interprétation va être complétée par les résultats de modélisation.

2.3.2. Modélisation de l'échange de cations à différentes teneurs en eau

On cherche à quantifier par modélisation une différence entre les courbes de percée de l'échange pour les différentes conditions de saturation.

Les codes de calcul utilisés précédemment ne permettent pas de simuler en toute rigueur nos courbes de percée de l'échange de cations. Le code IMPACT, employé en conditions saturées, n'est en effet pas adapté aux conditions non saturées. De même, le code CXTFIT ne convient pas pour modéliser l'échange d'ions calcium-zinc, car il s'agit d'un processus non linéaire. Le code HYDRUS-1D n'est pas non plus adapté, l'échange y serait pris en compte avec une isotherme d'adsorption linéaire ou non linéaire, de type Langmuir ou Freundlich. Il faudrait plutôt envisager d'utiliser un code tel que HP1, résultant d'un couplage entre HYDRUS-1D et un code géochimique PHREEQC (Jacques *et al.*, 2006).

On choisit alors de quantifier la différence entre les courbes obtenues en écoulement non saturé, visuellement peu évidente, par une modélisation des courbes de percée normées pour le calcium et le zinc (en V/μ_1 en abscisses) effectuée de la même manière que pour les DTS, avec CXTFIT. Ceci permet de déterminer une éventuelle variation de la dispersion, même si la réactivité n'y est pas rigoureusement quantifiée.

La régionalisation de l'écoulement est prise en compte par l'utilisation du modèle MIM, permettant une bonne approche des courbes expérimentales normées par les courbes simulées.

Les paramètres obtenus sont rassemblés dans le Tableau III.10, il s'agit dans chaque cas d'une moyenne sur les courbes du calcium et du zinc pour les deux sens d'échange.

Tableau III.10. Résultats des essais de simulation en conditions non saturées

	U1	U2	U3
θ	0,23	0,21	0,17
v (cm min ⁻¹)	0,235	0,123	0,064
D (cm ² min ⁻¹)	0,11 (\pm 0,01)	0,08	0,06 (\pm 0,01)
β	0,82	0,74 (\pm 0,01)	0,73 (\pm 0,03)
ω	0,53	0,55	0,47
Pe	44	31	26
λ (cm)	0,48 (\pm 0,03)	0,67 (\pm 0,04)	0,79 (\pm 0,02)
f	0,8	0,7	0,7

La modélisation nous montre ainsi, comme pour le cas de la DTS, une variation de la dispersion. Les valeurs trouvées pour les différents paramètres restent proches de celles obtenues à l'issue des expériences de DTS, montrant une dispersion due majoritairement à l'écoulement. L'effet de traînée que l'on avait observé sur les courbes de percée est ici également pris en compte par la régionalisation de l'écoulement, en plus de la dispersion. Le paramètre β est également légèrement différent puisqu'il prend en considération la réactivité.

Comme pour l'hydrodynamique, le coefficient de dispersion D décroît avec la teneur en eau. Mais, dans le même temps, la valeur de la dispersivité augmente, tandis que celle du nombre de Péclet diminue. Cependant les variations observées restent faibles, l'écart-type due à l'erreur expérimentale étant relativement élevé. De plus, les valeurs sont du même ordre de grandeur pour les trois conditions ; enfin le domaine de teneur en eau est aussi très restreint.

2.4. Comparaison des courbes de percée à différents teneurs en eau

Dans cette partie, sont comparés les résultats obtenus dans les différentes conditions de saturation étudiées, en particulier entre les conditions saturées et non saturées.

Le Tableau III.11 regroupe les principaux résultats relatifs à l'échange de cations, pour les différentes expériences conduites en conditions d'écoulement saturé et non saturé, en présence de tensiomètres (CL_{gTS}).

Tableau III.11. *Récapitulatif des principaux résultats relatifs à l'échange calcium - zinc en conditions saturées et non saturées*

	Saturé	Non saturé U1	Non saturé U2	Non saturé U3
θ	0,32	0,23	0,21	0,17
q ($cm \min^{-1}$)	0,06	0,06	0,03	0,01
v ($cm \min^{-1}$)	0,18	0,23	0,12	0,06
h (cm)	0	-10 (± 1)	-14 (± 1)	-20 (± 2)
$\beta_{(MIM)}$	0,99	0,82	0,82	0,80
$D_{(MIM)}$ ($cm^2 \min^{-1}$)	0,40	0,11	0,09	0,05
$\lambda_{(MIM)}$ (cm)	2,2	0,4	0,7	0,6
R	4,2	5,4	5,5	6,3
CEC ($meq \text{ kg}^{-1}$)	2,53 ($\pm 0,02$)	2,54 ($\pm 0,06$)	2,35 ($\pm 0,06$)	2,28 ($\pm 0,12$)

Les courbes de percée obtenues dans les différentes conditions d'écoulement, normées en concentration et en volume (par rapport à leur moment d'ordre 1 respectif) ont été comparées pour les deux sens d'échange (Figure III.16 et Figure III.17). Une traînée moins importante est observée pour les courbes de percée normées obtenues en écoulement saturé comparativement à celles obtenues en non saturé, ceci malgré une plus forte dispersion en conditions de complète saturation. La concentration en calcium ou zinc atteint, en effet, plus tardivement le palier (ici 1 ou 0) en conditions d'écoulement non saturé. Cet effet est d'ailleurs d'autant plus marqué que θ est faible, mais reste surtout visible pour des volumes élués supérieurs à $2V_r$. Il semble masqué par la dispersion pour des volumes percolés plus petits. D'autre part, pour les expériences d'échange en conditions saturées, la dispersion peut être attribuée à la seule dispersion hydrodynamique, tandis que pour les colonnes non saturées, il faut prendre en compte l'effet du transfert de matière, plus limitant.

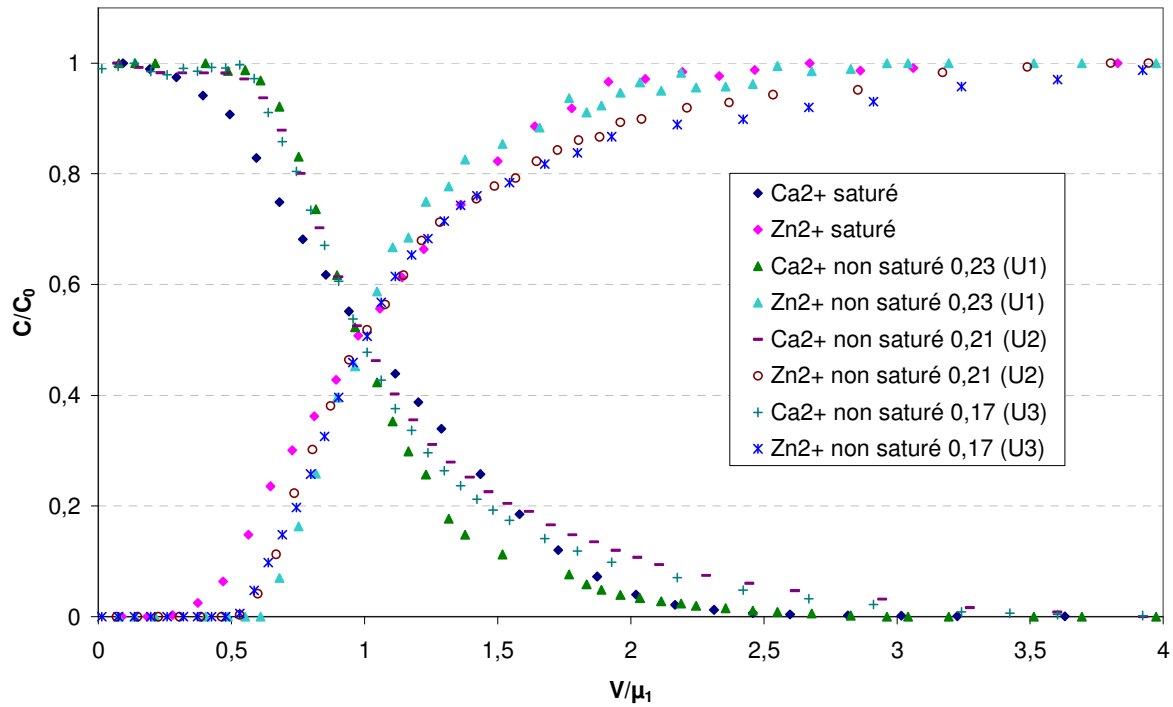


Figure III.16. Comparaison des concentrations en calcium et zinc obtenues en conditions saturées et non saturées pour un échelon de chlorure de zinc (échange du calcium par le zinc)

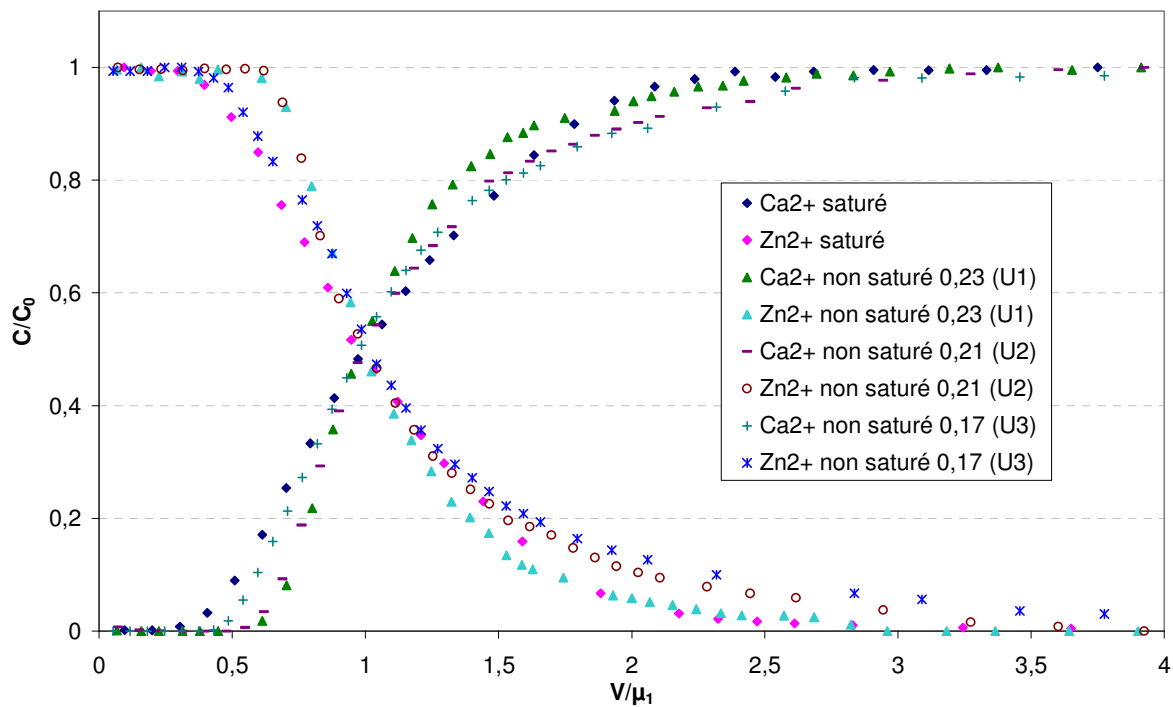


Figure III.17. Comparaison des concentrations en calcium et zinc en conditions saturées et non saturées pour un échelon de chlorure de calcium (échange du zinc par le calcium)

Ainsi, dans le domaine étudié, le taux de saturation a peu d'influence sur l'échange d'ions, plus particulièrement sur la capacité d'échange de cations mise en jeu (cf. Tableau III.11). Les

conditions proches de la saturation favorisent l'écoulement convectif dans les pores de plus grand diamètre (davantage présents dans le milieu SKA d'après la distribution des tailles de pores, cf. Annexe II.4). De plus, l'eau a tendance à se diriger plutôt vers les surfaces des grains de sable recouvertes par les argiles (plus hydrophiles). Celles-ci, malgré la faible proportion de kaolinite, restent équitablement réparties, de façon homogène, dans la colonne du fait du mode de préparation du milieu (cf. II 1.1.2) et de l'absence de transport particulaire.

Le débit d'infiltration, ainsi que la vitesse d'écoulement dans les pores peuvent également jouer un rôle dans nos expériences, compte tenu de la nature majoritairement sableuse du milieu SKA. Hartmann avait en effet montré une influence de la structure du sol et de la conductivité hydraulique sur les processus d'échanges d'ions ; une augmentation de la capacité d'échange avait par exemple été obtenue pour de très faibles vitesses de Darcy du fait d'une augmentation du temps d'échange (Hartmann *et al.*, 1998). Ainsi, dans notre cas, en diminuant la teneur en eau, la proportion de sites d'échange en contact avec l'eau mobile devrait logiquement décroître, mais cet effet peut être compensé par la plus faible vitesse d'écoulement dans les pores, qui augmente alors dans le même temps le temps de contact avec les sites.

Il serait intéressant de confirmer cette tendance pour des teneurs en eau plus éloignées de la saturation. Nous n'avons cependant pas réussi avec notre système à obtenir des résultats en conditions non saturées à une teneur en eau plus faible, un régime d'écoulement permanent n'ayant pas pu être atteint avec des débits plus faibles et des succions plus fortes (-30 à -50 cm). Ceci peut s'expliquer en partie par des limitations liées au matériel d'étude (valeur minimale du débit d'alimentation possible avec la pompe péristaltique ou mauvaise stabilité du vide), et par la forme de la courbe de rétention du milieu. En effet, à plus forte dépression, on peut rapidement basculer vers des zones de faible rétention d'eau.

Dans le domaine de teneur en eau étudié, le couplage entre l'hydrodynamique et l'échange de cations est ainsi peu influencé par l'état de saturation en eau.

Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'étude du couplage entre écoulement et réactivité pour un milieu modèle sable-argile. Il s'agissait notamment de déterminer le comportement du système en conditions non saturées. Les essais, intéressant deux cations Ca^{2+} et Zn^{2+} , ont été conduits en faisant varier la teneur en eau dans une gamme proche de la saturation.

Dans ces conditions, les résultats démontrent que, sur le plan hydrodynamique, la dispersion décroît avec la teneur en eau. En milieu non saturé, une région d'eau immobile a par ailleurs été observée.

Sur le plan de la réactivité, les conditions d'écoulement en milieu non saturé entraînent une augmentation de la traînée sur les courbes de percée quand la teneur en eau diminue. Par contre, la capacité d'échange cationique n'a pas été modifiée par la baisse du taux de saturation. Pour le mélange sable-argile, où la réactivité est uniformément distribuée, une même quantité de sites d'échange intervient dans les différentes conditions de saturation.

Ainsi, nous démontrons que, dans la gamme de teneur en eau étudiée, le couplage entre la réactivité et l'hydrodynamique n'est globalement pas affecté par la diminution de la teneur en eau. On peut alors s'attendre à une cohérence entre la réactivité en conditions saturées et non saturées dans une gamme de teneur en eau proche de la saturation. En particulier, pour le transport de polluants métalliques, une même sorption et disponibilité à la migration peut être

attendue, mais également pour un diagnostic de fonctionnement d'un sol, une même rétention des éléments nutritifs, pouvant être mis à disposition des cultures, peut être envisagée en conditions saturées et pour des teneurs en eau voisines de la saturation.

Il est nécessaire de vérifier, cependant, si ce résultat est valable pour des teneurs en eau plus faibles, d'une part, et pour des systèmes plus complexes, proches des milieux naturels, d'autre part.

CHAPITRE IV

Sorption/désorption d'un composé organique sur une terre non contaminée - Influence de la saturation en eau

Introduction

Il s'agit d'étudier dans ce chapitre, le couplage entre écoulement et réactivité dans les sols en considérant un autre type d'interaction, la sorption d'un contaminant organique. On choisit de se placer dans un domaine de réactivité réversible.

L'objectif est de voir si le taux de saturation en eau du système influence la rétention du composé.

Des expériences de sorption puis désorption d'un soluté réactif, le 9-anthracène acide carboxylique (9-ACA), ont ainsi été conduites en colonne de laboratoire sur le milieu CHE, correspondant à une terre agricole sablo-limoneuse non contaminée (cf. II, § 1.3), en conditions d'écoulement saturé et non saturé permanent. Ces expériences sont précédées de traçages par les chlorures, afin de caractériser l'hydrodynamique du système, et accompagnées d'une modélisation à l'aide de codes de calculs existants.

On cherchera tout d'abord à caractériser la réactivité du 9-ACA avec le milieu CHE, pour déterminer les conditions opératoires des expériences en colonne. Puis, nous présenterons les résultats concernant l'hydrodynamique du système en conditions saturées et non saturées. Nous étudierons ensuite la sorption du 9-ACA par des traçages réactifs en conditions de saturation variées. Les résultats obtenus dans les conditions d'écoulement saturé et non saturé seront alors comparés, afin de déterminer l'évolution de la réactivité en fonction du taux de saturation.

1. Caractérisation de la réactivité du 9-ACA avec le milieu CHE

A la suite de premiers tests en réacteur fermé pour définir la gamme de concentration où la sorption du 9-ACA sur le milieu CHE est linéaire, nous avons choisi de travailler avec une concentration de 1 mg L^{-1} , soit $4,5 \text{ }\mu\text{M}$ de 9-ACA. Cette concentration, environ cent fois inférieure à la solubilité dans l'eau à 25°C , permet d'obtenir un retard suffisant de la courbe de percée par rapport à celle du traceur et une durée d'expérimentation raisonnable.

Des expériences préliminaires d'adsorption et désorption du 9-ACA ont été effectuées en conditions d'écoulement saturé, en petite colonne. Une colonne de verre (Amersham Biosciences, i.d. 1,6 cm, hauteur 9,3 cm, 26 g de terre CHE) a été saturée en eau, prééquilibrée, puis soumise à un signal échelon de solution (i) contenant le 9-ACA puis (ii) sans 9-ACA (cf. chapitre II, § 5.3). Le débit était de $1,4 \text{ mL min}^{-1}$. La teneur en eau à saturation était de 0,42 (soit $V_p = 7,8 \text{ mL}$).

Les données et résultats sont résumés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1. Résultats des expériences préliminaires en petite colonne (milieu CHE)

M_{terre} (g)	26
V_{terre} (mL)	18,7
Q (mL min ⁻¹)	1,4
V_p (mL)	7,8
θ	0,42
S (mg kg ⁻¹)	0,48 (\pm 0,01)
R	2,64
K_d (L kg ⁻¹)	0,49

Sur la Figure IV.1, sont représentées les courbes de percée obtenues pour la sorption et la désorption. Ces courbes se superposent correctement si l'on trace l'inverse de la courbe obtenue pour la désorption, ce qui montre bien la réversibilité et la linéarité de la sorption. Ce type de comportement a déjà été rencontré dans le cas de composés à tendance hydrophobe, en particulier pour le 9-ACA pour différents types de sols et sédiments à des faibles concentrations (Means *et al.*, 1982).

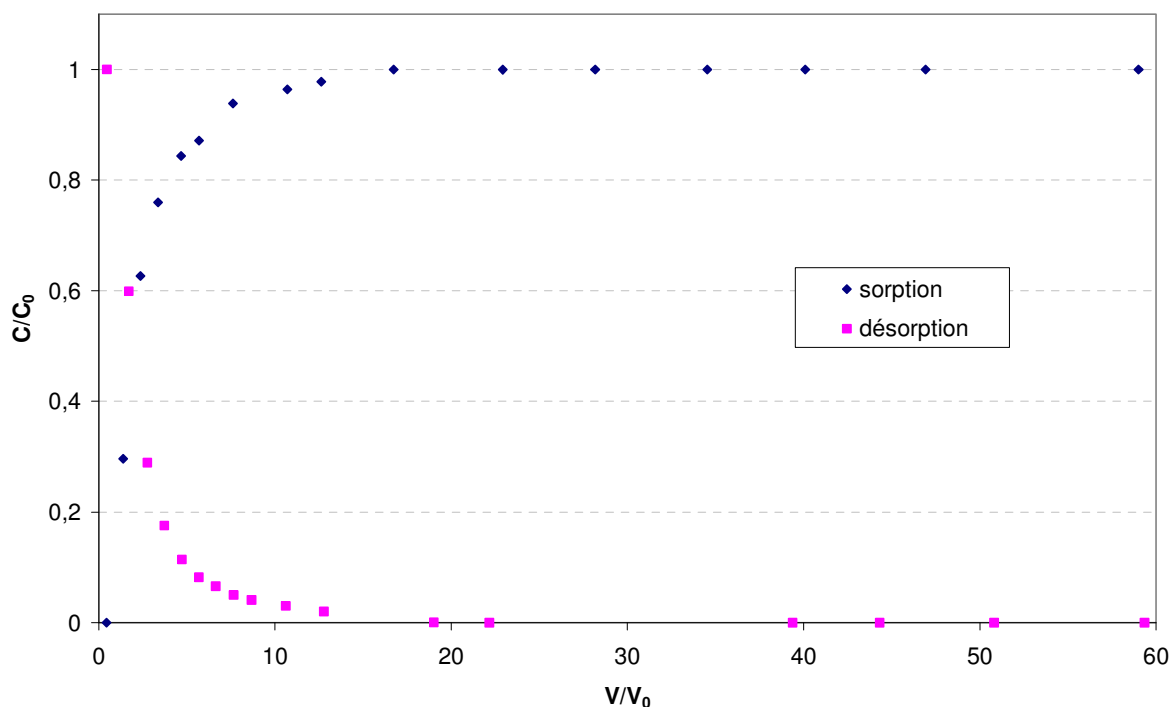


Figure IV.1. Sorption et désorption du 9-ACA sur une petite colonne de terre de Chenevières

En fin d'expérience près de 95% de la concentration de la solution d'alimentation initiale en 9-ACA est retrouvée dans les fractions collectées et un palier est obtenu, indiquant qu'il n'y a pas d'autre processus de rétention supplémentaire après 15 volumes poreux élués (Figure IV.1).

Le coefficient de retard R est de 2,64. Les bilans de matière indiquent des masses sorbée et désorbée de 9-ACA de $0,48 (\pm 0,01)$ mg kg⁻¹, avec moins de 2,5% d'écart entre sorption et désorption. Le coefficient de partage K_d est de **0,5 L kg⁻¹** (Tableau IV.1), ce qui, connaissant

la teneur en carbone organique du milieu CHE (1,24%, II § 1.2), correspond à une valeur de K_{oc} de $39,4 \text{ L kg}^{-1}$ (éq. I-49), soit une valeur de **log K_{oc} de 1,6**.

On remarquera que le K_d ne pouvait pas être prévu par la loi de Karickhoff (éq. I-71). Avec la valeur de $\log K_{ow}$ du 9-ACA (cf II § 5.3), cette loi donnerait un K_d de $35,8 \text{ L kg}^{-1}$, soit près de 100 fois la valeur obtenue expérimentalement. Il est normal de se trouver hors du domaine de validité de cette loi puisqu'elle s'applique à des composés hydrophobes non ioniques comme les HAP. Or le 9-ACA porte une fonction carboxylique, qui se trouve sous forme ionisée au pH des solutions (pH 6,5). Ainsi, les processus qui gouvernent la sorption ne se résument pas à une simple interaction hydrophobe. Les interactions électrostatiques jouent plutôt dans le sens de la répulsion puisque le 9-ACA est chargé négativement et la matière organique naturelle de milieu CHE l'est *a priori* aussi (Dubus *et al.*, 2001 ; Celis *et al.*, 2005).

La valeur de K_d obtenue ne permet pas de déduire celle de $\log K_{oc}$ de $2,93 \pm 0,18$, presque deux fois plus élevée, déterminée à l'issue de mesures de rétention du 9-ACA sur des colonnes chromatographiques d'acide humique Aldrich dans la thèse de Jonassen (Jonassen, 2003). La valeur de $\log K_{oc}$ trouvée par Jonassen conduirait plutôt à un K_d 14 à 32 fois plus élevé ($11,5 \pm 4,5 \text{ L kg}^{-1}$). Pour les travaux de Jonassen, la phase mobile était constituée d'un mélange méthanol-eau (avec une fraction en méthanol V/V de 0,65), tamponné à pH 7 ; la concentration en 9-ACA de la solution injectée était environ 10 fois supérieure à celle de notre étude et le milieu considéré était très riche en matière organique, avec une fraction de carbone organique f_{oc} de 42,5% en masse dans la colonne (Jonassen, 2003). La différence avec notre résultat peut ainsi être due à la gamme de concentration en 9-ACA et à la teneur en carbone organique du milieu, qui sont plus élevées dans le cas de Jonassen. Ceci est également en accord avec Grathwohl, qui a montré que K_{oc} pouvait varier entre différents géosorbants pour une même molécule de plus de trois ordres de grandeur (Grathwohl, 1990).

En résumé, ces expériences préliminaires en petite colonne ont guidé le choix de conditions opératoires appropriées, dans le domaine de linéarité de la sorption, et ont permis de mesurer le K_d . Ces données nous ont aidés à dimensionner les expériences en grande colonne en conditions saturées et non saturées.

2. Caractérisation de l'hydrodynamique du milieu CHE saturé et non saturé

Dans cette partie, vont être présentés les résultats des expériences de traçage. Le Tableau IV.2 rappelle les différentes conditions opératoires utilisées en conditions d'écoulement saturé et non saturé, sur les colonnes CL_g .

Tableau IV.2. Conditions opératoires des expériences avec le milieu CHE saturé ou non

	Saturé	Non saturé
Q (mL min⁻¹)	3,90 ($\pm 0,04$)	1,45 ($\pm 0,01$)
q (cm min⁻¹)	0,055	0,020
h (cm)	0	-52 (± 1)

2.1. Mesure de DTS en milieu CHE saturé

2.1.1. Résultats des mesures de DTS

Des expériences de traçage avec les ions chlorures ont été conduites sur des colonnes CL_g contenant le milieu CHE, en conditions d'écoulement saturé, à un débit proche de 4 mL min^{-1} .

Un exemple de courbes est donné sur la Figure IV.2. Les résultats sont reproductibles, comme le montre la superposition des courbes obtenues pour les différents essais (cf. Annexe IV.1, Figure A.IV.1). De même, les courbes correspondant aux échelons positifs sont superposées à celles inversées de l'échelon négatif.

Cependant, la courbe obtenue pour l'échelon positif et celle de l'échelon négatif ne se coupent pas au point $(V/\mu_1=1, C/C_0=0,5)$. Elles ne sont pas parfaitement symétriques et sont décalées vers la gauche, ce qui suggère la présence d'une fraction d'eau immobile au sein de la colonne. On constate également la présence d'une traînée. Ces comportements, fréquemment observés avec des milieux naturels, s'expliquent par l'hétérogénéité de la terre qui rend difficile un remplissage parfaitement homogène sur toute la hauteur de colonne.

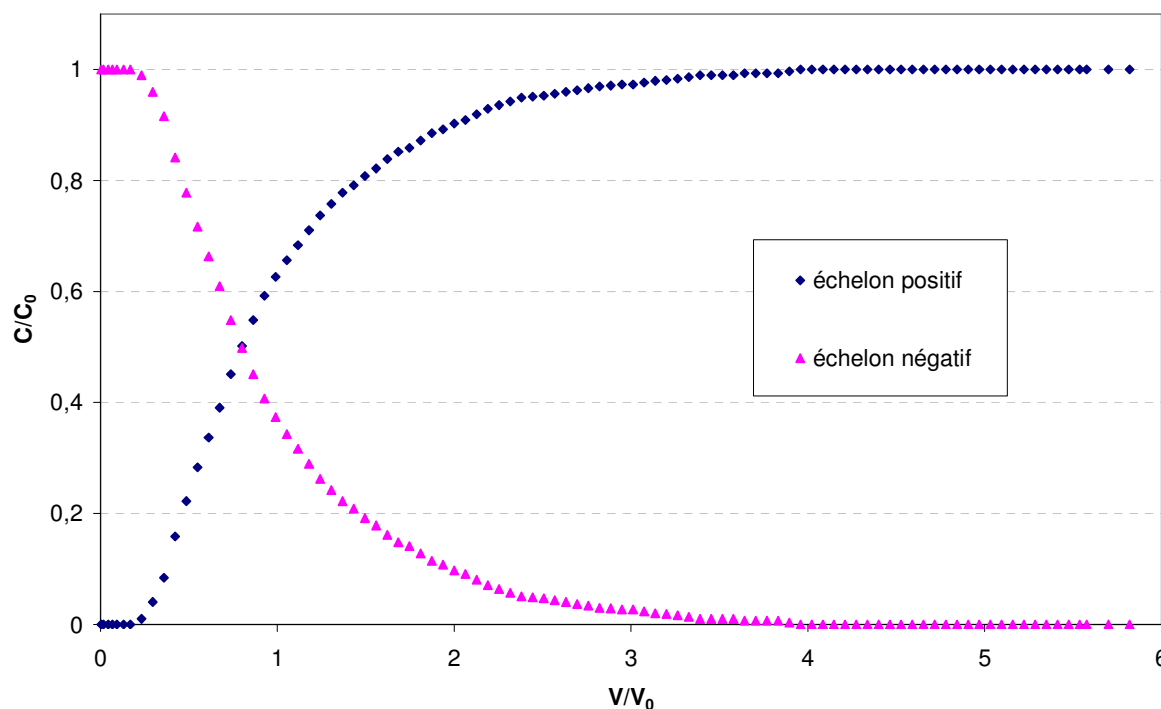


Figure IV.2. Exemple de courbes de DTS obtenues pour un débit voisin de 4 mL min^{-1} en milieu poreux saturé

Le Tableau IV.3 regroupe les moyennes des résultats concernant le volume poreux (ou plutôt le volume d'eau V_0 contenu dans la colonne avec : celui obtenu par pesée de la colonne, celui déterminé par intégration numérique des courbes de percée et celui correspondant à une concentration normée de 0,5 appelé ici « effectif ») et la teneur en eau. Les résultats des différents essais sont détaillés en Annexe IV.1 (Tableau A.IV.1).

Tableau IV.3. Données et résultats des DTS mesurées avec le milieu CHE saturé

Q (mL min⁻¹)	4,0
q (cm min⁻¹)	0,056
V₀ pesée (mL)	616 (± 7)
V₀ calculé (mL)	608 (± 5)
V₀ effectif (mL)	480 (± 5)
θ₀ pesée	0,40 (± 0,01)
θ₀ calculé	0,40
θ₀ effectif	0,32

La teneur en eau est reproductible (précision de $\pm 0,01$). Elle est voisine de 0,40, correspondant à un degré de saturation de la colonne supérieur à 95%. Le volume d'eau déterminé par pesée reste proche de celui calculé à partir des courbes de percée (avec une incertitude de mesure de moins de 1,5 %, entre les échelons positifs et négatifs). Cependant le volume d'eau effectif est beaucoup plus faible. Un écart d'environ 20 % est relevé entre la teneur en eau réelle et la valeur effective.

2.1.2. Influence du débit sur la DTS

Des traçages ont été effectués à différents débits entre 2 et 4 mL min⁻¹, en présence de tensiomètres. Les courbes obtenues se superposent parfaitement, ce qui montre l'absence d'influence du débit dans ces conditions (Figure IV.3).

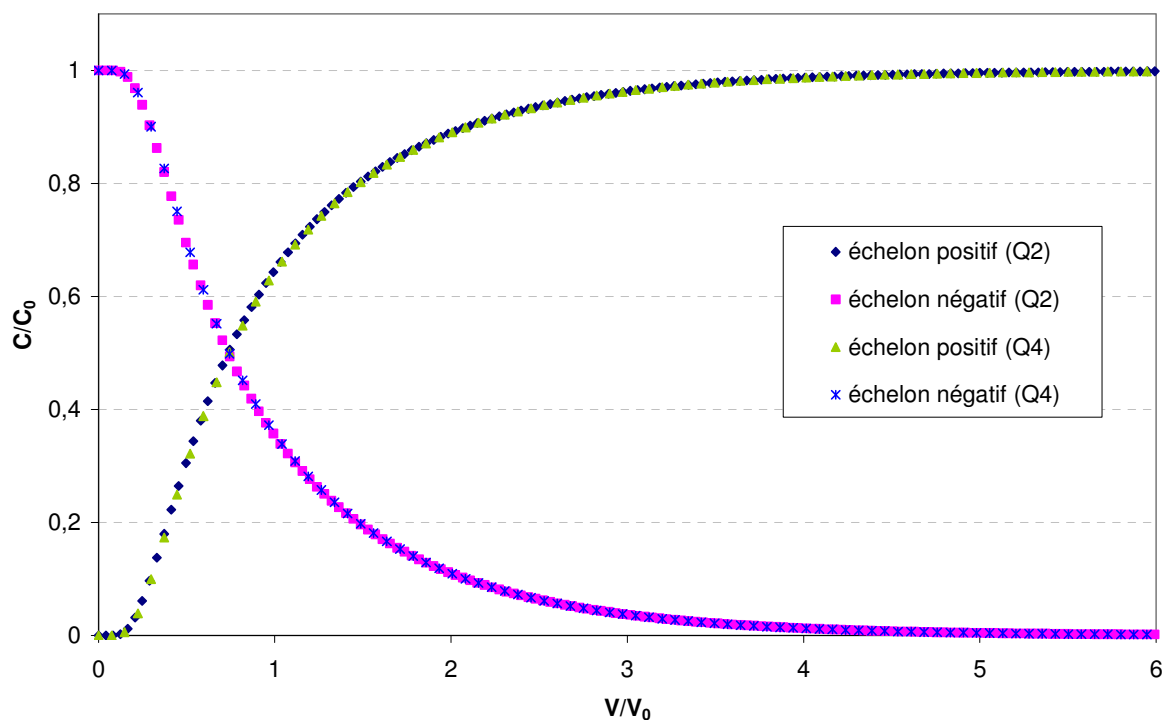


Figure IV.3. Comparaison des courbes de DTS obtenues à deux débits (Q2 et Q4, 2 et 4 mL min⁻¹) en présence de tensiomètres, milieu CHE saturé

Ce résultat, obtenu en présence de tensiomètres, est valable également pour les colonnes CL_g . En effet, seule une différence de dispersion était observée entre des courbes obtenues en colonnes CL_g et en colonne CL_{gTS} pour un même débit (cf. III § 1.1.1).

Remarque : Comme pour les expériences effectuées avec le milieu SKA au chapitre III, nous avons initialement choisi d'équiper les colonnes contenant le milieu CHE de tensiomètres, afin de contrôler le profil de teneur en eau dans la colonne. Cependant en raison de la formation d'une croûte superficielle, rendant difficile l'obtention d'un régime non saturé permanent avec le milieu CHE et engendrant de fortes perturbations sur l'écoulement, nous avons préféré travailler par la suite sans tensiomètres.

Le débit n'a ainsi pas d'effet sur la dispersion, dans la gamme de débits étudiée.

2.1.3. Modélisation du traçage en conditions saturées

Les courbes de percée obtenues à l'issue des traçages effectués sur les colonnes CL_g de milieu CHE en conditions saturées ont été simulées à l'aide de CXTFIT. La Figure IV.4 présente un exemple de courbes expérimentales et calculées, d'abord avec le modèle CDE, puis avec MIM. Ces courbes se superposent parfaitement.

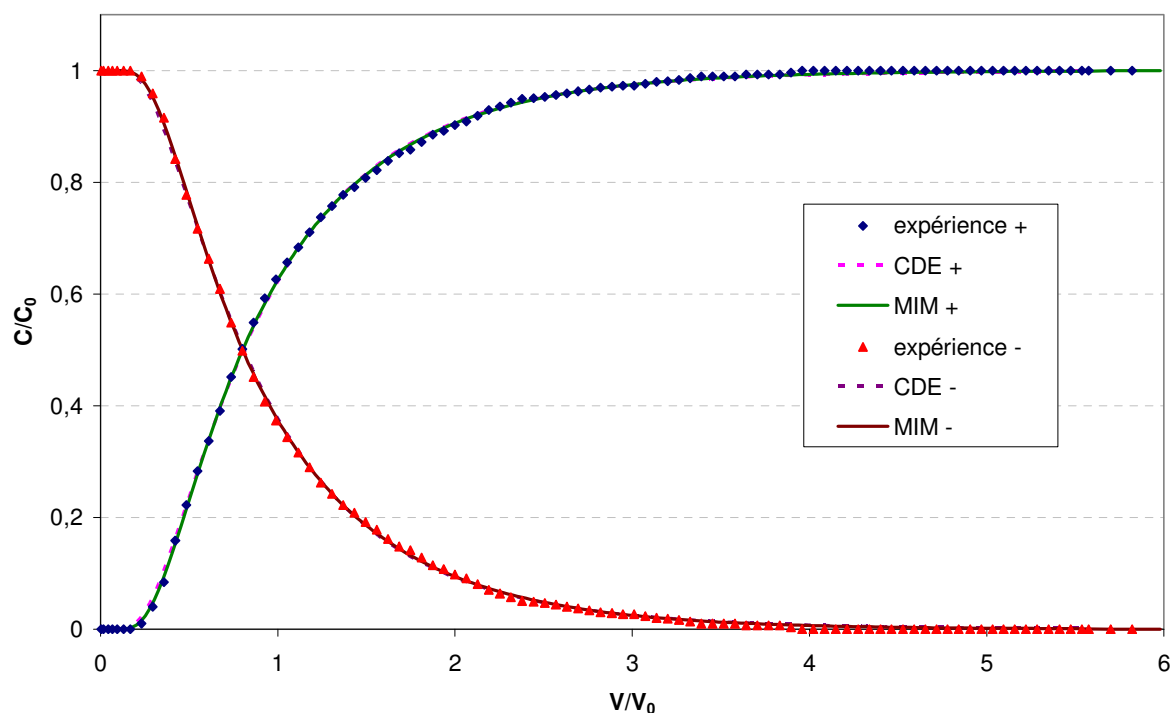


Figure IV.4. Comparaison des DTS expérimentales et simulées avec CXTFIT, milieu CHE saturé, débit $3,8 \text{ mL min}^{-1}$

Les paramètres correspondant aux différentes simulations sont détaillés en Annexe IV.1 (Tableau A.IV.2), la vitesse d'écoulement v ayant été fixée pour la modélisation MIM. On obtient un jeu de paramètres unique pour les conditions saturées (Tableau IV.4). On retrouve les valeurs de V_0 et θ proches de celles déterminées expérimentalement. Le modèle MIM semble plus adapté, avec la présence d'une zone d'eau immobile, d'après la forme asymétrique des courbes de percée. La fraction d'eau mobile correspondante est d'environ

80% (Tableau IV.4), ce qui est en accord avec l'écart (20%) observé précédemment entre la teneur en eau calculée et celle effective.

Par ailleurs, la dispersion est élevée, comme le montre la grande valeur de dispersité λ et le faible nombre de Péclet (Tableau IV.4), confirmant la traînée observée.

Tableau IV.4. Paramètres de simulation des DTS en conditions saturées, milieu CHE

CDE	q (cm min ⁻¹)	0,056
	v (cm min ⁻¹)	0,136
	D (cm ² min ⁻¹)	0,76
	θ	0,41
	Pe	4
	λ (cm)	5,67
MIM	v (cm min ⁻¹)	0,136
	θ	0,41
	V_0 (mL)	624
	β	0,80
	θ_m	0,33
	θ_{im}	0,08
	ω	0,41
	α_e (min ⁻¹)	$1,11 \cdot 10^{-3}$
	D (cm ² min ⁻¹)	0,50
	t_s (min)	158
	t_{conv} (min)	124
	t_α (min)	74
	t_D (min)	22
	Pe	6
λ (cm)	3,67	

Le transport est majoritairement convectif : le temps caractéristique de dispersion est environ 5 fois plus faible que t_{conv} . Le temps caractéristique de transfert de matière est quand même conséquent, plus de la moitié de t_{conv} .

La même simulation effectuée avec CHROMATO et HYDRUS-1D conduit à des résultats similaires.

2.2. Mesure de DTS en milieu CHE non saturé

2.2.1. Résultats des mesures de DTS

Une série de traçages a été conduite en conditions d'écoulement non saturé permanent, à un débit de 1,45 mL min⁻¹ avec une succion de -52 ± 1 cm.

Les courbes sont encore une fois légèrement décalées vers la gauche (Figure IV.5). De nouveau, on note la superposition de la courbe réponse à l'échelon et de celle inverse de la réponse à la pulse échelon (Figure A.IV.2 en Annexe IV.2).

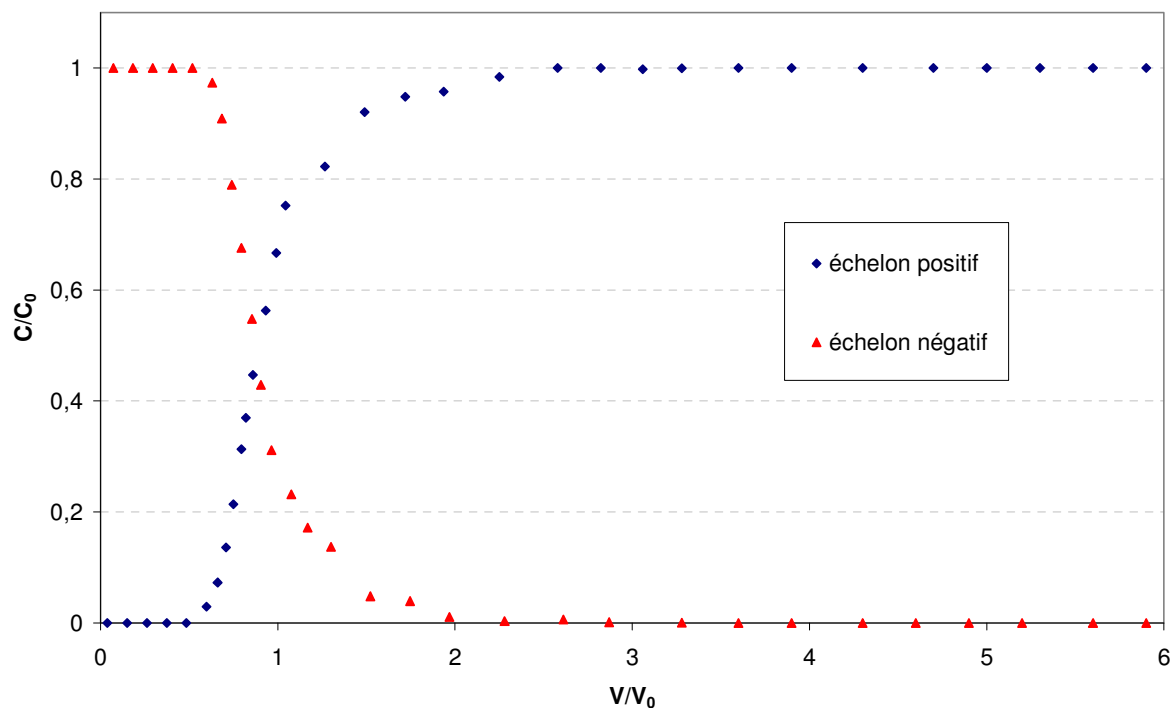


Figure IV.5. Courbes de DTS pour une expérience en conditions non saturées, milieu CHE, débit $1,45 \text{ mL min}^{-1}$

Le volume d'eau contenu dans la colonne est évalué par pesée à 526 mL, correspondant à une teneur en eau de 0,35, soit un degré de saturation voisin de 80%. Il est déterminé par intégration numérique autour de 490 (± 2) mL, soit pour une teneur en eau de 0,32. Cette valeur est incluse dans la gamme de variation de la courbe de rétention d'eau expérimentale pour une succion d'environ -50 cm (cf. II § 2.1.3).

Il est important de noter qu'aucune perturbation du milieu n'est engendrée par le passage en conditions non saturées. En effet, les courbes de percée obtenues pour une expérience de DTS conduite sur une même colonne (à un débit de 4 mL min^{-1}) en conditions saturées, avant et après l'application d'un écoulement non saturé, sont superposées (Figure A.IV.3, en Annexe IV.2).

2.2.2. Modélisation du traçage en conditions non saturées

Les courbes de DTS obtenues en conditions non saturées ont été simulées à l'aide de CXTFIT (Tableau IV.5). De nouveau, le modèle MIM représente mieux les courbes expérimentales que le modèle CDE (Figure IV.6).

La Figure IV.7 compare les courbes de DTS expérimentales avec celles calculées avec MIM à partir des paramètres hydrodynamiques décrivant les DTS en conditions saturées (avec $v=0,059 \text{ cm min}^{-1}$; $\beta=0,8$; $\omega=0,41$ et $D=0,22 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, calculé d'après la valeur de dispersivité de 3,7 cm, cf. Tableau IV.4). Lors d'une démarche expérimentale classique, les expériences seraient conduites en conditions saturées et on utiliserait les valeurs des paramètres de simulation obtenus pour prédire les courbes de percée des conditions non saturées. Dans notre cas, on constate que les courbes simulées de cette manière restent éloignées des courbes expérimentales obtenues en conditions non saturées (Figure IV.7),

reflétant une différence à la fois dans la distribution des teneurs en eau mobile et immobile et dans la dispersion. Une modélisation inverse, comme représentée sur la Figure IV.6, est donc nécessaire.

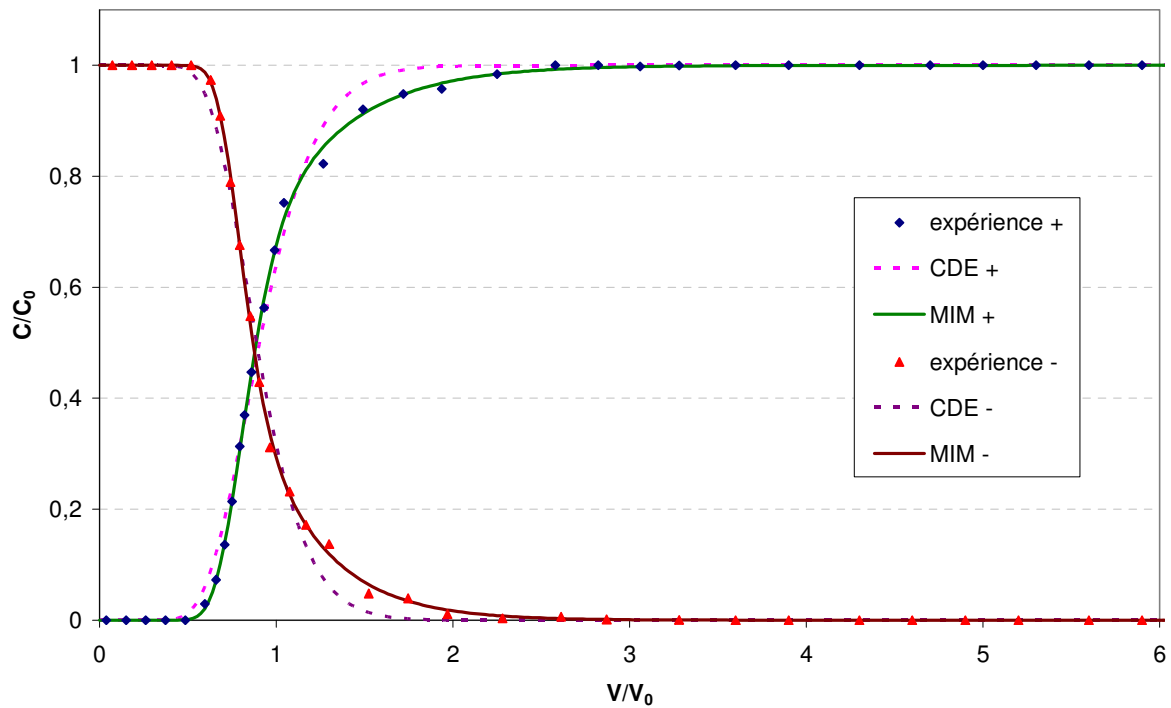


Figure IV.6. Comparaison des DTS expérimentales et simulées avec CXTFIT, milieu CHE non saturé, à $1,45 \text{ mL min}^{-1}$

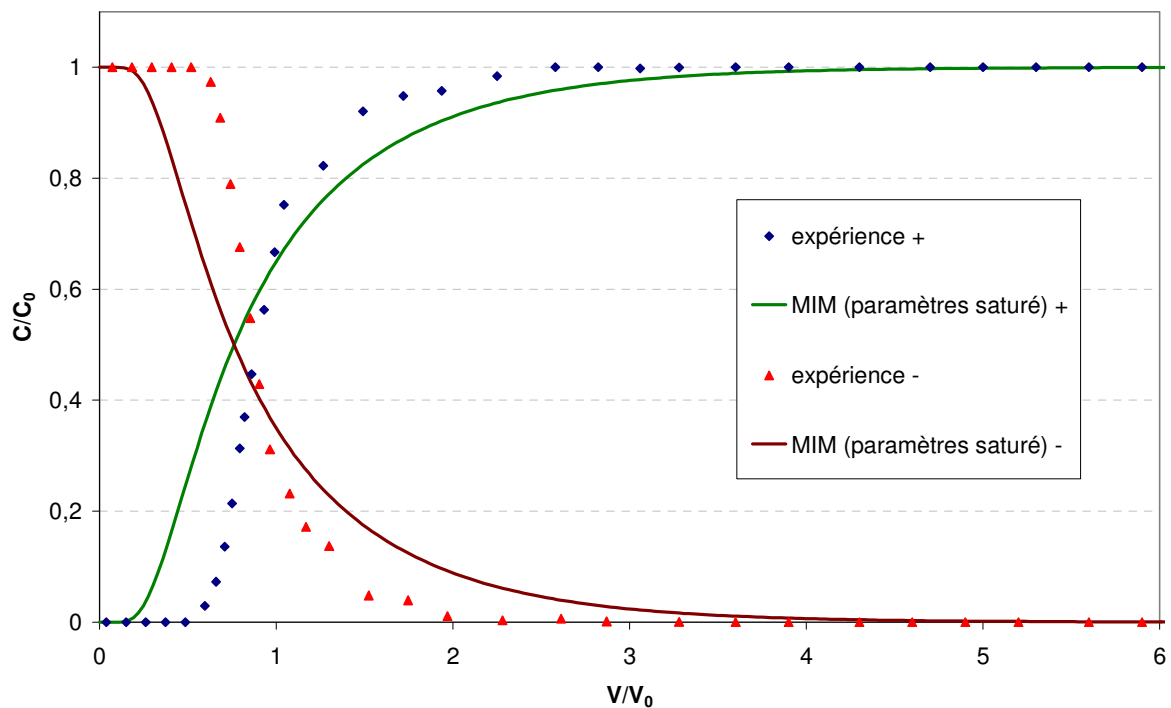


Figure IV.7. Comparaison des courbes expérimentales et calculées avec le modèle MIM utilisant les paramètres hydrodynamiques déterminés en conditions saturées

Tableau IV.5. Principaux paramètres de simulation avec CXTFIT pour les expériences en conditions non saturées, milieu CHE

		Echelon positif	Echelon négatif	Paramètres en non saturé
CDE	q (cm min ⁻¹)	0,020		
	v (cm min ⁻¹)	0,062	0,063	0,062
	D (cm ² min ⁻¹)	0,048	0,042	0,045
	θ	0,33	0,32	0,32
	Pe	27	33	30
	λ (cm)	0,78	0,65	0,71
MIM	v (cm min ⁻¹)	0,058	0,060	0,059
	θ	0,35	0,34	0,34
	V ₀ (mL)	533	517	525
	β	0,85	0,84	0,85
	θ _m	0,30	0,29	0,29
	θ _{im}	0,05	0,05	0,05
	α _e (min ⁻¹)	4,03.10 ⁻⁴	5,19.10 ⁻⁴	4,61.10 ⁻⁴
	D (cm ² min ⁻¹)	0,018	0,013	0,016
	t _s (min)	367	357	362
	t _{conv} (min)	304	294	299
	t _α (min)	132	102	117
	t _D (min)	4	3	4
	Pe	68	98	83
λ (cm)	0,31	0,22	0,26	

Les paramètres obtenus par la modélisation inverse (Tableau IV.5) sont proches pour les deux échelons de la DTS. On retrouve de plus des valeurs de teneur en eau en accord avec celles déterminées expérimentalement, aucun paramètre n'ayant été fixé pour la simulation.

D'après le Tableau IV.5, la fraction d'eau mobile reste élevée, tout comme le temps de transport convectif devant celui relatif au transfert de matière. Mais la dispersion est plutôt faible, d'après les valeurs de D, Pe et λ.

Une modélisation avec le code HYDRUS-1D, en supposant la teneur en eau constante sur tout le profil, conduit à des résultats similaires.

Un jeu unique de paramètres qui décrit l'hydrodynamique du système en conditions non saturées, est ainsi obtenu, pour la teneur en eau considérée.

2.3. Comparaison de l'hydrodynamique en milieu poreux CHE saturé et non saturé

Comparons les résultats concernant l'hydrodynamique du système dans les deux conditions d'écoulement choisies, en milieu saturé et non saturé.

Les courbes de DTS déterminées dans ces deux conditions sont représentées sur la Figure IV.8.

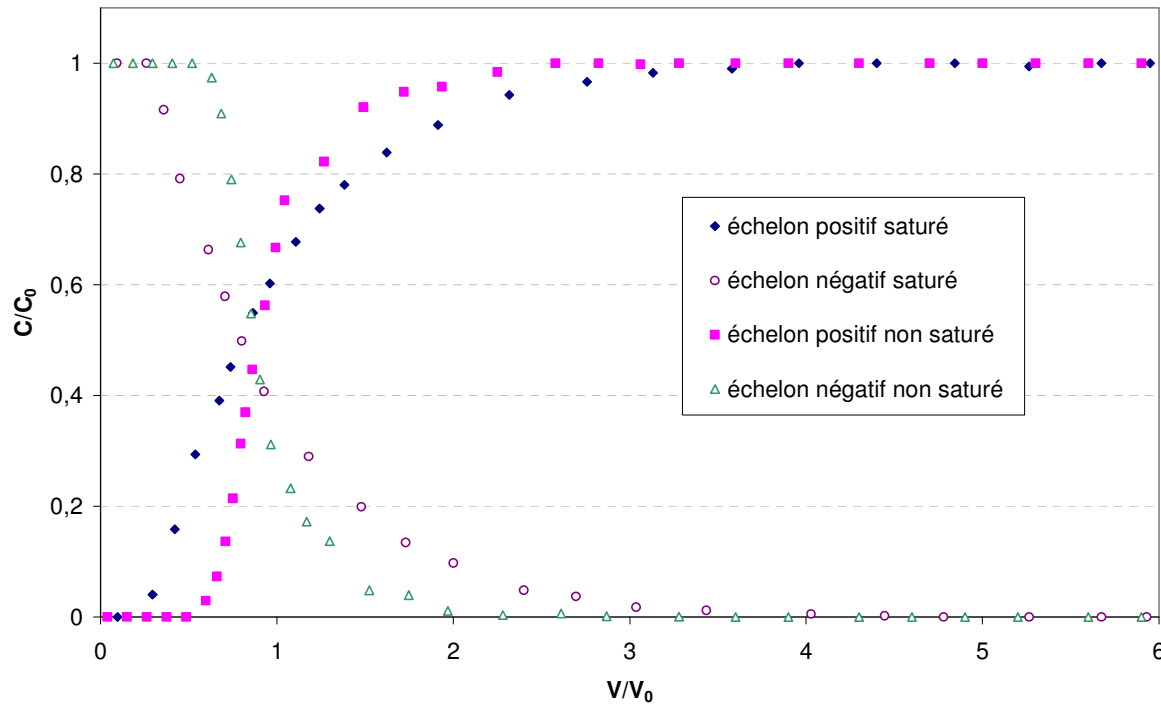


Figure IV.8. Comparaison des courbes de DTS en conditions d'écoulement saturé et non saturé

L'écart entre les courbes témoigne d'une dispersion plus forte pour l'écoulement en milieu saturé qu'en conditions non saturées (Figure IV.8). De plus, les courbes ne présentent pas le même décalage horizontal par rapport à une abscisse V/V_0 de 1. Le Tableau IV.6 regroupe les paramètres hydrodynamiques caractérisant les deux conditions.

Tableau IV.6. Récapitulatif des principaux résultats relatifs à l'hydrodynamique pour les expériences effectuées en conditions saturées et non saturées

	Saturé	Non saturé
Q (mL min ⁻¹)	3,90 (± 0,04)	1,45 (± 0,01)
q (cm min ⁻¹)	0,055	0,020
h (cm)	0	-52
V ₀ (mL)	624	525
θ	0,41 (± 0,01)	0,35 (± 0,01)
v (cm min ⁻¹)	0,135	0,060
θ _m /θ	0,80	0,85
θ _m	0,33	0,29
θ _{im}	0,08	0,05
α _e (min ⁻¹)	1,1.10 ⁻³	4,6.10 ⁻⁴
D _(MIM) (cm ² min ⁻¹)	0,500	0,016
λ _(MIM) (cm)	3,7	0,3

On peut tout d'abord noter certaines similitudes entre les deux conditions d'écoulement. Dans les deux cas, la prise en compte de l'existence d'une zone d'eau immobile est nécessaire pour bien décrire les comportements observés. L'écoulement est majoritairement convectif, avec une forte proportion d'eau mobile.

Cependant la dispersion est beaucoup plus faible en conditions non saturées qu'en conditions saturées (d'après les valeurs de D et λ). Ceci avait été observé dans les travaux de thèse de Février avec un sol sableux grossier (Février, 2001), témoignant d'une forte macroporosité du milieu, mais également avec des milieux limoneux (Seyfried et Rao, 1987).

On peut supposer l'existence d'écoulements préférentiels, dans les pores les plus gros, en conditions d'écoulement saturé. La teneur en eau immobile y est en effet plus importante. Ceci n'est *a priori* pas dû au fort débit utilisé, avec une vitesse deux fois plus grande qu'en conditions non saturées, d'après § 2.1.2.

Nous allons maintenant voir si les différences observées sur l'hydrodynamique du système dans les deux conditions d'écoulement peuvent influencer la sorption du 9-ACA.

3. Couplage interaction – écoulement pour le système modèle CHE - 9-ACA

Dans cette partie, sont présentés les résultats relatifs aux expériences de sorption et désorption du 9-ACA dans des colonnes CL_g contenant le milieu CHE en conditions d'écoulement saturé et non saturé. Ces expériences ont été conduites selon la méthode décrite au chapitre II § 5.3, dans les conditions opératoires rappelées dans le Tableau IV.2 et avec une solution d'alimentation de 1 mg L^{-1} en 9-ACA.

3.1. Sorption-désorption du 9-ACA en conditions d'écoulement saturé

3.1.1. Mesure de la réactivité

Les courbes de percée obtenues pour une expérience de sorption suivie d'une désorption du 9-ACA en conditions d'écoulement saturé pour un débit de $3,9 \text{ mL min}^{-1}$ sont représentées sur la Figure IV.9.

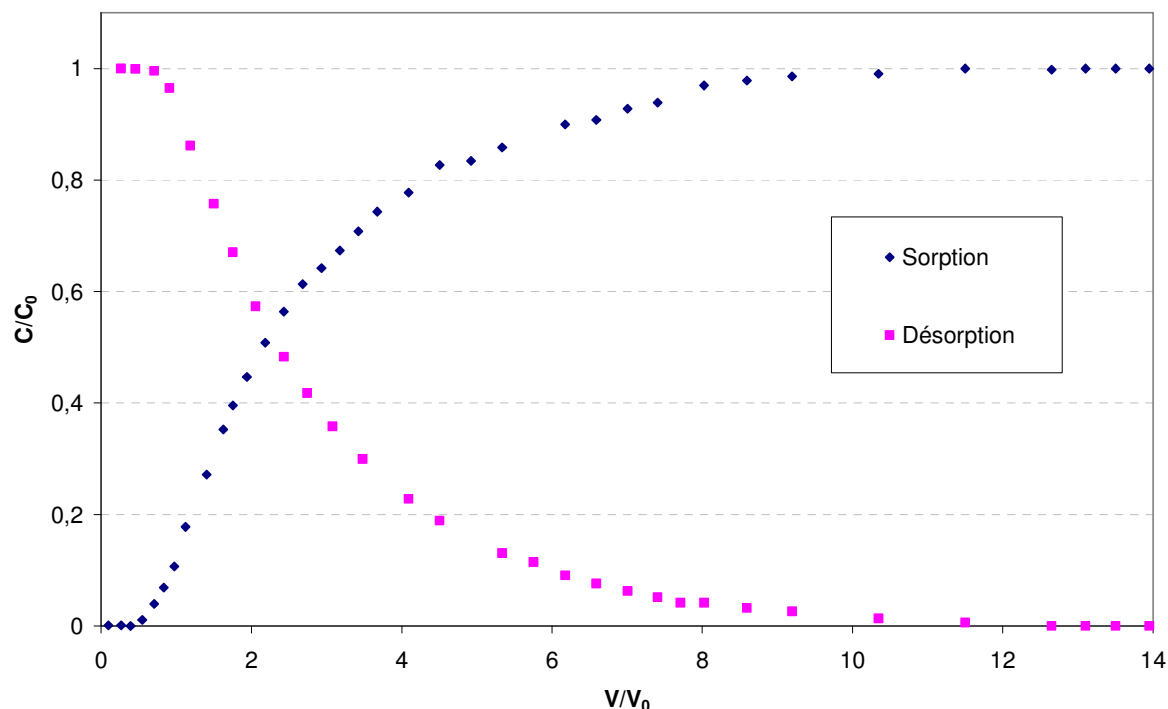


Figure IV.9. Courbes normées de sorption et désorption du 9-ACA, en milieu CHE saturé pour une expérience conduite à un débit de $3,9 \text{ mL min}^{-1}$

La courbe correspondant à l'échelon de sorption est bien superposée avec celle inverse de la désorption (cf. Annexe IV.3, Figure A.IV.4), montrant la réversibilité et la linéarité de la rétention du 9-ACA.

A la fin de la sorption, la concentration de 9-ACA en sortie de colonne représente plus de 95 % de la concentration de la solution d'alimentation, avec l'obtention d'un palier, comme avec la petite colonne. Les résultats relatifs à la réactivité sont donnés dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.7. Résultats des expériences de DTR en conditions saturées

Q (mL min⁻¹)	3,90 (± 0,04)
q (cm min⁻¹)	0,055
θ	0,41 (± 0,01)
Durée expérience (h)	34
V_r (mL)	1 698 (± 8)
t_r (min)	435 (± 2)
R	2,8 (± 0,1)
K_d (L kg⁻¹)	0,50 (± 0,03)

Le volume élué correspondant à la rétention V_r est estimé à environ 1 700 mL, l'écart entre la sorption et la désorption étant de moins de 1 %. On en déduit la valeur du facteur de retard : $R = 2,8$, et du coefficient de distribution : $K_d = 0,5 \text{ L kg}^{-1}$. Ceci est conforme aux résultats obtenus lors de l'expérience sur petite colonne.

3.1.2. Etude de la dispersion

La Figure IV.10 compare les courbes de percée normées de la DTS et de la DTR par rapport à leur moment d'ordre 1, en milieu saturé, à un débit de $3,9 \text{ mL min}^{-1}$.

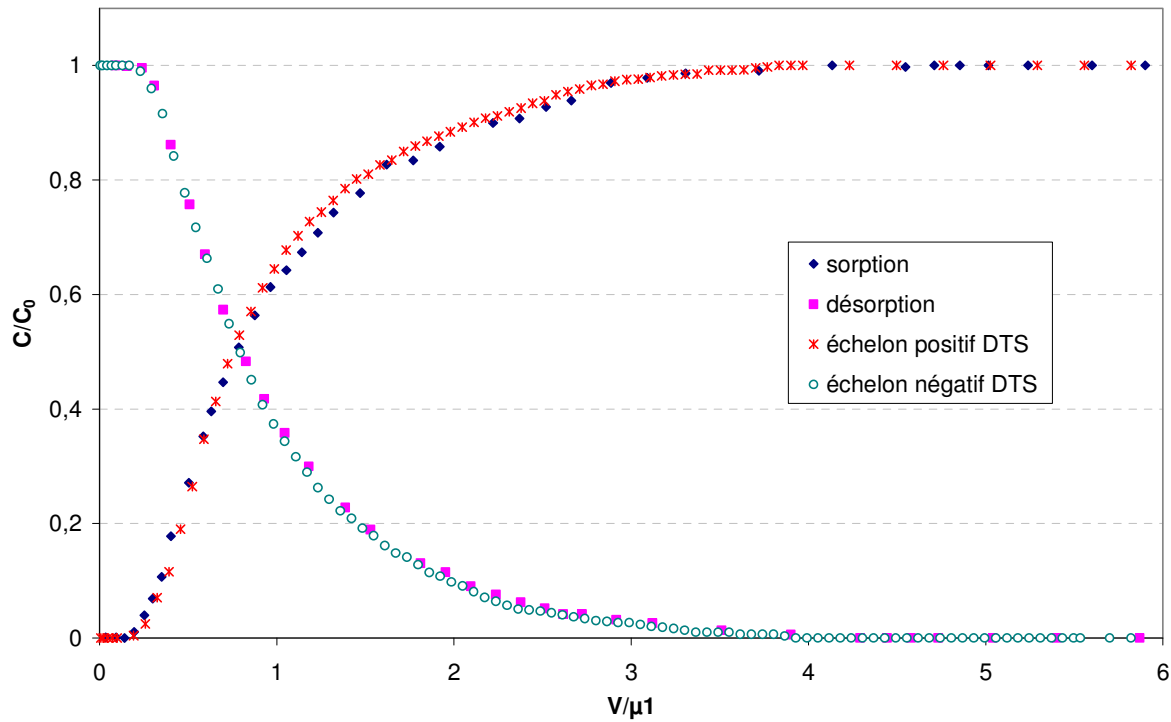


Figure IV.10. Comparaison des courbes de percée de la DTS et DTR en milieu CHE saturé pour une expérience à $3,9 \text{ mL min}^{-1}$

Les courbes de sorption et désorption sont bien superposées avec celles de la DTS, indiquant l'absence d'une dispersion supplémentaire qui serait engendrée par la rétention du 9-ACA. De plus, le léger décalage vers la gauche par rapport à un volume réduit de 1 est conservé.

3.1.3. Modélisation des courbes de sorption et désorption du 9-ACA en conditions saturées

Les courbes de sorption et désorption obtenues expérimentalement en conditions d'écoulement saturé ont également été modélisées avec CXTFIT, à l'aide du modèle MIM (Figure IV.11).

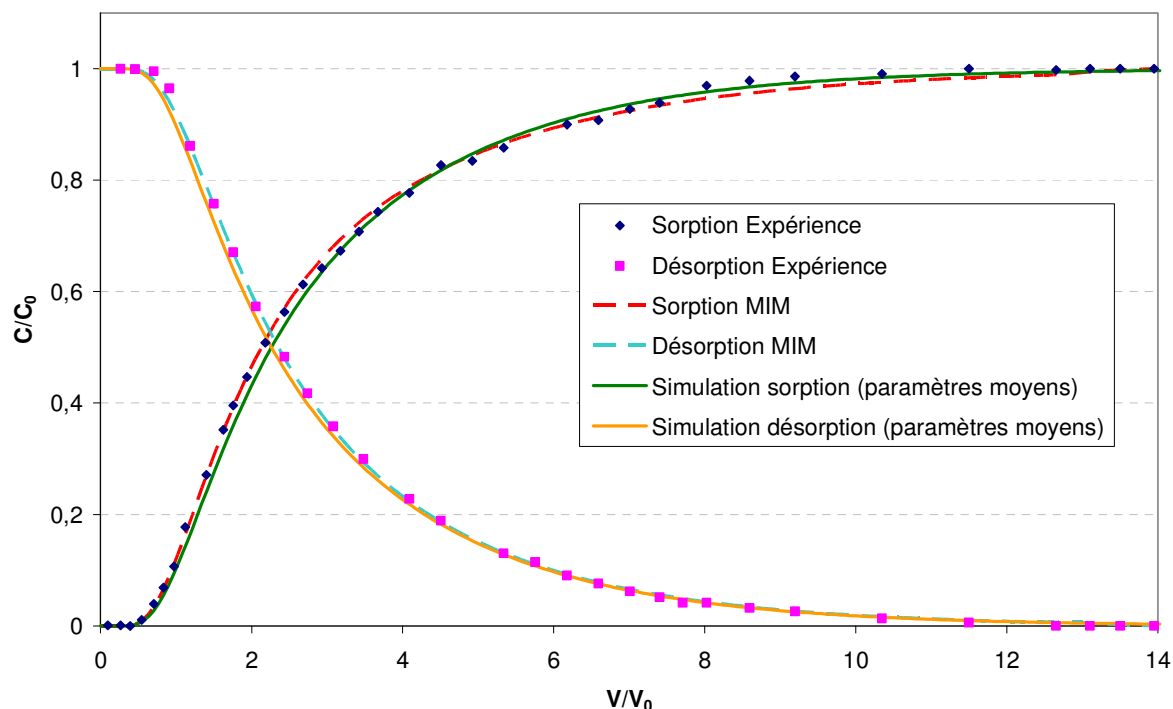


Figure IV.11. Comparaison des courbes expérimentales et simulées avec CXTFIT de sorption et désorption du 9-ACA, milieu CHE saturé, débit $3,9 \text{ mL min}^{-1}$

Pour ces modélisations, nous avons conservé les paramètres v et D , ainsi que la fraction d'eau mobile θ_m/θ , d'après § 3.1.2.

Trois essais d'ajustements ont alors été conduits par modélisation inverse des courbes de sorption et désorption :

- (i) ω est également fixé à la valeur issue de la DTS et β et R sont variables ;
- (ii) R est également fixé à la valeur obtenue expérimentalement et β et ω sont variables ;
- (iii) β , R et ω sont variables.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau A.IV.3 en Annexe IV.4. Le coefficient de partition β ne correspond plus seulement à la fraction d'eau mobile ici puisqu'il prend également en compte la réactivité (cf. II, § 7.2, eq. II-3).

Les courbes simulées correspondant aux trois cas testés sont superposées et représentées sur la Figure IV.11 par les courbes référencées « sorption MIM » et « désorption MIM ». Elles approchent bien les courbes expérimentales, seul un léger écart étant observé dans le cas (ii). Une étude de sensibilité du modèle a permis de montrer que dans ce cas, une augmentation de R conduit à une diminution de la traînée des courbes et la même tendance est observée si v est augmenté. Cependant, lorsque R n'est pas fixé, sa valeur simulée est plus élevée que la valeur obtenue expérimentalement (cf. Tableau A.IV.3, Annexe IV.4).

Ces différents essais de modélisation conduisent à un jeu de paramètres unique pour la sorption et la désorption, en conditions saturées (Tableau IV.8). Les courbes correspondantes sont également représentées sur la Figure IV.11, en traits pleins ; elles approchent correctement les courbes expérimentales.

Tableau IV.8. Paramètres des simulations pour les DTR en milieu CHE saturé, CXTFIT, modèle MIM

q (cm min ⁻¹)	0,055
v (cm min ⁻¹)	0,135
θ	0,41
θ_m/θ	0,80
D (cm ² min ⁻¹)	0,50
R	3,0 (± 0,1)
β	0,75 (± 0,05)
ω	0,5 (± 0,1)
α_e (min ⁻¹)	1,4.10 ⁻³
Pe	6
K _d (L kg ⁻¹)	0,58 (± 0,02)
f	0,73 (± 0,08)

Dans ce tableau, f correspond à la fraction de sites de sorption en équilibre avec la phase liquide mobile. La valeur de K_d a été calculée à l'aide de l'équation I-58 (I § 2.2.2), dont l'utilisation est justifiée par la linéarité de la sorption/désorption du 9-ACA dans nos conditions d'étude.

Les paramètres relatifs à la rétention du 9-ACA, R et K_d, sont comparables aux valeurs obtenues expérimentalement, celle du K_d étant toutefois supérieure (de 6 à 16 %, en tenant compte de l'incertitude). Une même simulation effectuée avec le code CHROMATO conduit à des résultats similaires.

3.2. Sorption-désorption du 9-ACA en milieu poreux CHE non saturé

3.2.1. Mesure de la réactivité

Les courbes de percée obtenues pour une expérience de sorption suivie d'une désorption du 9-ACA en conditions d'écoulement non saturé permanent, pour un débit de 1,45 mL min⁻¹ et une succion de -52 cm, sont représentées sur la Figure IV.12.

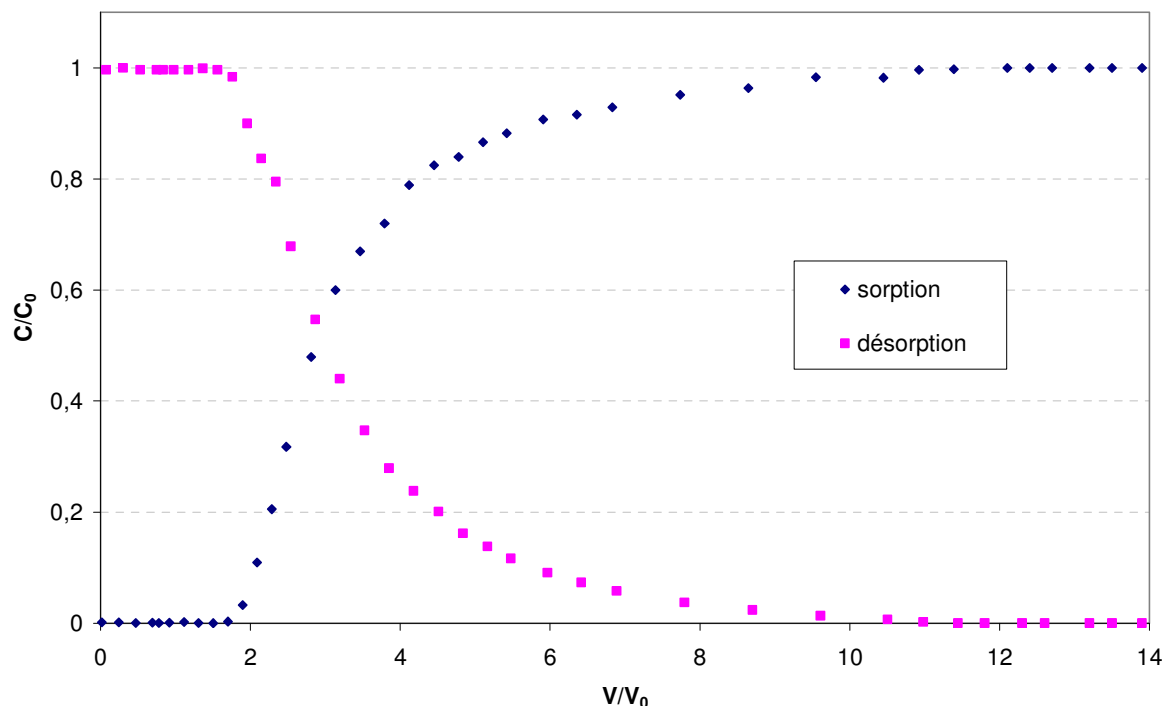


Figure IV.12. Courbes normées de sorption et désorption du 9-ACA, obtenues pour une expérience en milieu CHE non saturé, débit $1,45 \text{ mL min}^{-1}$

Comme en conditions saturées, la concentration de 9-ACA mesurée en sortie de colonne en fin de l'échelon de sorption représente plus de 95% de la concentration de la solution d'alimentation, avec l'obtention d'un palier.

De plus, la courbe correspondant à l'échelon de sorption est bien superposée avec celle inverse de la désorption (cf. Figure A.IV.5 en Annexe IV.3), montrant la réversibilité et la linéarité de la sorption.

Le volume élué correspondant à la rétention, V_r , est ici estimé à environ 1 825 mL, l'écart entre la sorption et la désorption étant de moins de 1 %. On en déduit donc la valeur du facteur de retard R qui est proche de 3,5, ainsi que celle du coefficient de distribution K_d voisine de $0,6 \text{ L kg}^{-1}$ (Tableau IV.9).

Tableau IV.9. Résultats des expériences de DTR en milieu CHE non saturé

$Q \text{ (mL min}^{-1}\text{)}$	1,45 ($\pm 0,01$)
$q \text{ (cm min}^{-1}\text{)}$	0,020
θ	0,35 ($\pm 0,01$)
Durée expérience (h)	88
$V_r \text{ (mL)}$	1 825 (± 13)
$t_r \text{ (min)}$	1 259 (± 9)
R	3,47 ($\pm 0,03$)
$K_d \text{ (L kg}^{-1}\text{)}$	0,59 ($\pm 0,04$)

3.2.2. Etude de la dispersion

Les courbes de percée de la DTS et de la DTR obtenues en conditions non saturées, normées par rapport à leur moment d'ordre 1, sont représentées sur la Figure IV.13.

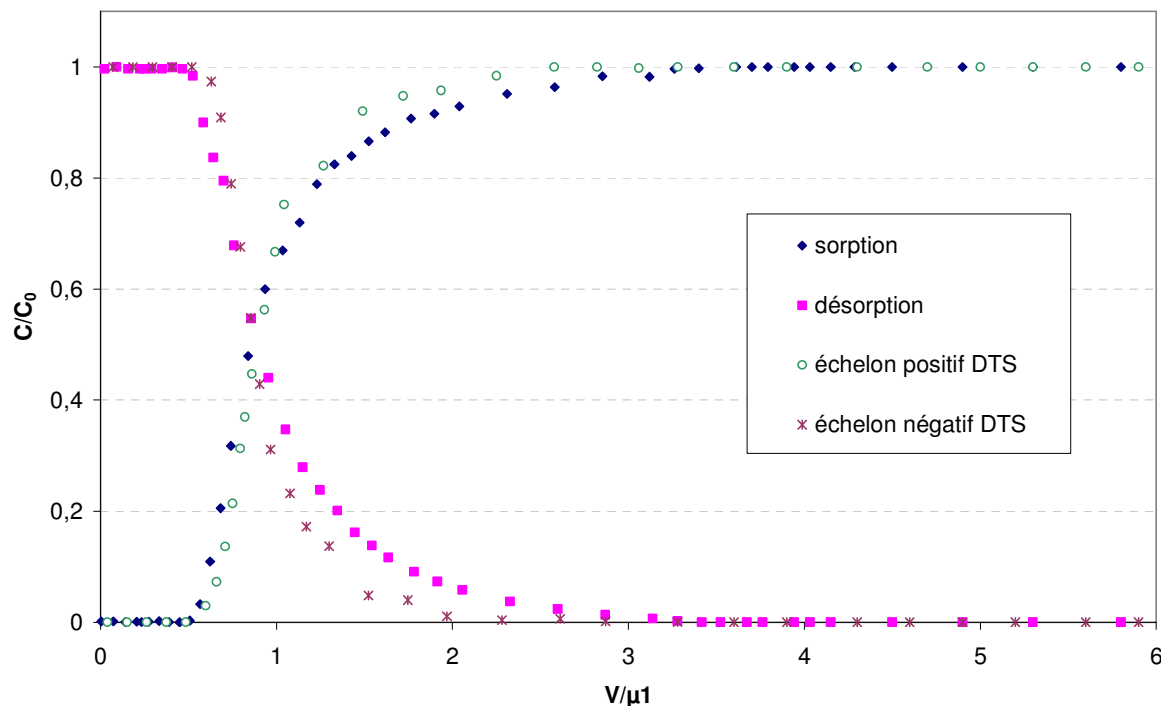


Figure IV.13. Comparaison des courbes de DTS et DTR en milieu CHE non saturé, débit $1,45 \text{ mL min}^{-1}$

On constate une différence entre les courbes de la DTR et de la DTS, dans les deux sens d'échelons, contrairement aux expériences effectuées en conditions saturées.

Elles présentent ici un même décalage à gauche du point d'abscisse 1, mais s'écartent un peu au delà de leur point d'intersection. Les courbes relatives à la sorption et à la désorption semblent de plus présenter une plus forte traînée par rapport aux courbes de DTS.

La différence entre les courbes (Figure IV.13), même peu prononcée, apparaît ici significative, étant donné le faible écart observé dans notre étude sur des mêmes expériences répétées.

Ainsi la sorption tendrait à augmenter la dispersion en conditions non saturées. Cette augmentation de la dispersion sur les courbes d'adsorption pourrait être due à l'hétérogénéité chimique (Semra *et al.*, 2008), traduisant une répartition non uniforme et/ou une réactivité différente des sites de sorption.

3.2.3. Modélisation des courbes de sorption et désorption du 9-ACA en conditions non saturées

Les courbes de sorption et désorption obtenues en conditions non saturées ont été modélisées par CXTFIT. Une comparaison des courbes expérimentales et simulées est proposée sur la Figure IV.14.

Nous nous sommes limités ici au modèle MIM, étant donné la présence d'eau immobile suggérée d'après l'analyse des courbes de DTS (cf. § 2.2).

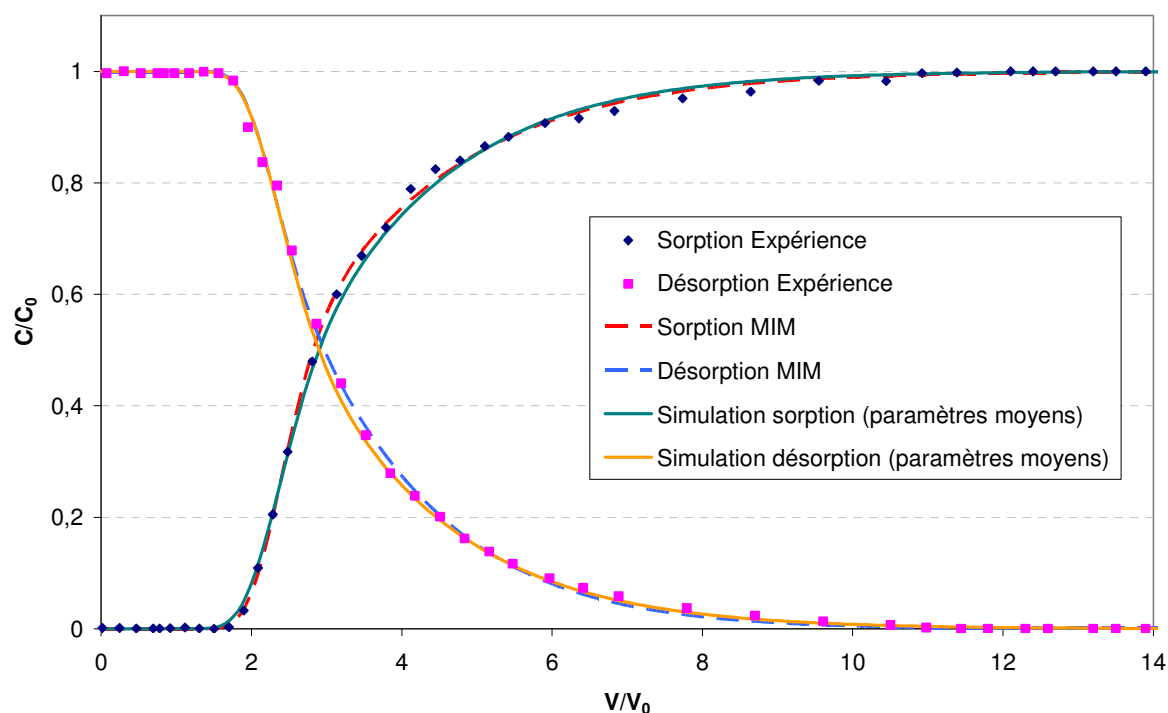


Figure IV.14. Comparaison des courbes expérimentales et simulées avec CXTFIT de sorption et désorption du 9-ACA en milieu CHE non saturé, débit $1,45 \text{ mL min}^{-1}$

De la même manière qu'en saturé, plusieurs cas de modélisation inverse ont été envisagés, la vitesse d'écoulement v étant à chaque fois fixée, de même que la teneur en eau immobile :

- (i) v et D sont fixés aux valeurs expérimentales de la DTS et β , ω , R sont variables ;
- (ii) v , D et R sont fixés aux valeurs expérimentales et à celles obtenues à l'issue des DTS et β et ω sont variables ;
- (iii) seul v est fixé et β , ω , R et D sont variables.

Les paramètres relatifs à ces simulations sont donnés dans le Tableau A.IV.4 (Annexe IV.4). Les courbes correspondantes sont très proches et permettent de bien approcher les courbes expérimentales, elles sont représentées sur la Figure IV.14 par des traits discontinus.

Les valeurs de R et β varient peu entre les différents cas. En revanche, la valeur de ω s'éloigne de celle de 0,47, obtenue à l'issue des expériences de DTS, de même pour D lorsqu'il n'est pas fixé (Tableau A.IV.4, Annexe IV.4). Si l'on fixe v , D et ω aux valeurs résultant des DTS en conditions non saturées, et que β et R sont variables, la courbe simulée présente un épaulement et s'éloigne de la courbe expérimentale après le point d'intersection entre les deux échelons. Ceci montre bien que les mesures de DTS effectuées en conditions saturées ne permettent pas complètement de prévoir la dispersion.

Une étude de sensibilité des paramètres a été effectuée en prenant en compte l'incertitude expérimentale. On constate alors qu'une faible augmentation de v , de $10^{-3} \text{ cm min}^{-1}$, augmente R de 0,07. De plus, en diminuant R dans l'incertitude expérimentale, la courbe s'éloigne un peu et on diminue l'effet de traînée (ω étant augmenté de 0,05 et β quasi inchangé, seulement de 0,01). Ce même effet est observé lorsque v est augmenté, dans le cas où R est fixé.

Ces différents essais de modélisations permettent d'obtenir un jeu de paramètres unique décrivant à la fois la sorption et la désorption en conditions non saturées. Celui-ci est donné dans le Tableau IV.10. Les courbes simulées correspondantes sont représentées sur la Figure IV.14 en traits pleins, on constate alors une bonne approche des courbes expérimentales.

Tableau IV.10. Paramètres des simulations pour les DTR en conditions non saturées (CXTFIT, modèle MIM)

q (cm min ⁻¹)	0,020
v (cm min ⁻¹)	0,059
θ	0,35
θ _m /θ	0,85
D (cm ² min ⁻¹)	0,02
R	3,54 (± 0,04)
β	0,71 (± 0,03)
ω	0,8 (± 0,3)
α _e (min ⁻¹)	8,2.10 ⁻⁴
Pe	67
K _d (cm ³ g ⁻¹)	0,63 (± 0,01)
f	0,66 (± 0,05)

D'après le Tableau IV.10, les paramètres relatifs à la rétention (R et K_d) restent cohérents avec ceux issus des expériences.

On peut également noter une différence dans les paramètres de dispersion tels que D et ω, bien que restant dans le même ordre de grandeur, avec ceux trouvés pour les courbes de DTS, traduisant une dispersion supplémentaire de celle due à l'écoulement.

Une même simulation réalisée avec HYDRUS-1D conduit à des résultats similaires à ceux déterminés avec CXTFIT.

3.3. Comparaison entre les courbes de sorption du 9-ACA en milieu CHE saturé et non saturé

Les résultats obtenus à l'issue des expériences de sorption et désorption en conditions saturées et non saturées vont maintenant être comparés. La Figure IV.15 montre un exemple de courbes de sorption et désorption normées obtenues dans les deux conditions.

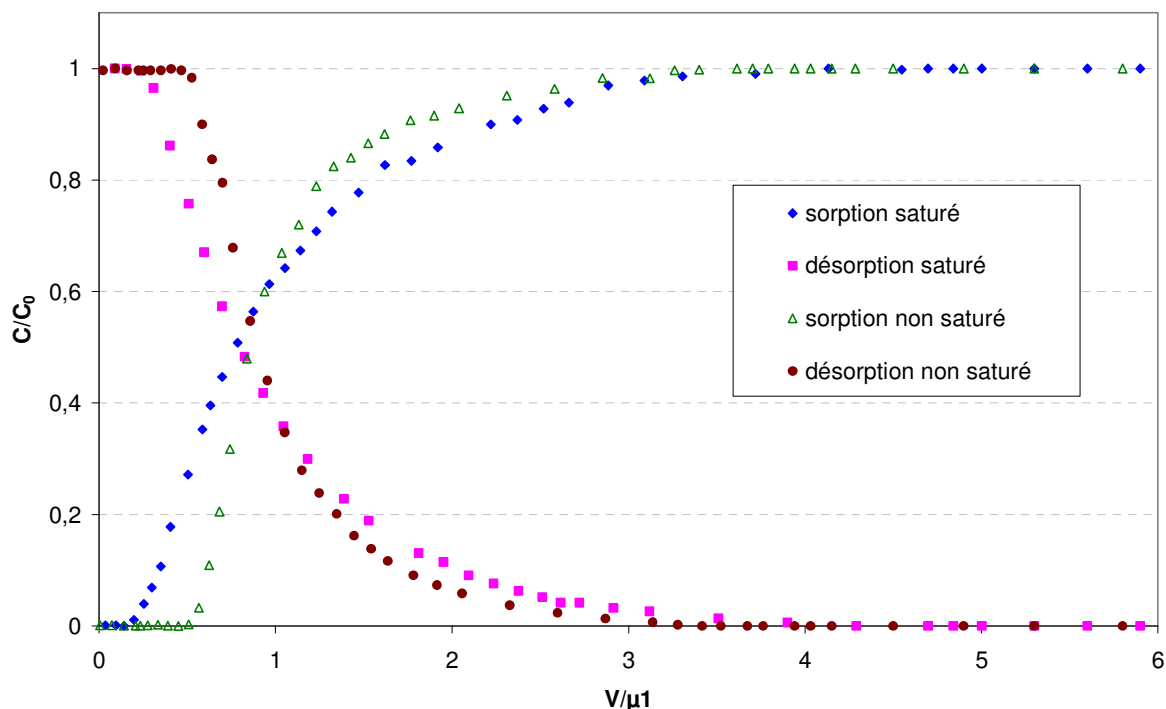


Figure IV.15. Comparaison des courbes de sorption et désorption du 9-ACA obtenues en conditions d'écoulement saturé et non saturé

Les principaux paramètres relatifs à ces expériences, décrivant l'hydrodynamique, ainsi que la réactivité du système sont regroupés dans le Tableau IV.11.

On constate, comme pour les courbes de DTS une traînée plus importante en conditions saturées (Figure IV.15).

Une diminution de la dispersion avec la baisse de la teneur en eau a été observée entre les conditions saturées et non saturées, comme le montre les valeurs obtenues pour D . Ceci a été vérifié à la fois lors des expériences de DTS et de DTR.

Tableau IV.11. Récapitulatif des principaux résultats relatifs à l'écoulement et à la rétention

	Saturé	Non saturé
q (cm min ⁻¹)	0,055	0,020
V_0 (mL)	624	525
θ	0,41 (± 0,01)	0,35 (± 0,01)
v (cm min ⁻¹)	0,135	0,059
θ_m	0,33	0,29
θ_{im}	0,08	0,05
θ_m/θ	0,80	0,85
α_e (min ⁻¹)	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$8,2 \cdot 10^{-4}$
$D_{(MIM)}$ (cm ² min ⁻¹)	0,50	0,02
K_d expérience (cm³ g⁻¹)	0,50 (± 0,03)	0,59 (± 0,04)
K_d simulation (cm³ g⁻¹)	0,58 (± 0,02)	0,63 (± 0,01)
R expérience	2,8 (± 0,1)	3,47 (± 0,03)
R simulation	3,0 (± 0,1)	3,54 (± 0,04)
f	0,73 (± 0,08)	0,66 (± 0,05)

Les valeurs du facteur de retard R , ainsi que du coefficient de rétention K_d , sont plus élevées en conditions d'écoulement non saturé.

Cette observation est en accord avec la littérature en ce qui concerne R (Fesch *et al.*, 1998a), une augmentation de R avec la désaturation étant consécutive à une élévation du ratio solide/liquide (dans le cas d'une sorption linéaire). Les conclusions sont plus partagées pour le coefficient de rétention K_d , des auteurs ayant montré aucune influence avec la teneur en eau (Fesch *et al.*, 1998a ; Maraqa *et al.*, 1999a) avec différents solutés et pour d'autres les changements observés étant attribués principalement à une différence de vitesses d'écoulement entre les conditions saturées et non saturées (Gamerding *et al.*, 2001b). Le temps de contact peut également avoir un rôle conséquent.

Dans notre cas, le milieu CHE ayant une granulométrie plutôt étalée, et une texture pas seulement sableuse, l'influence du débit est moins importante (Wildenschild *et al.*, 2001) et ne peut donc pas suffire à expliquer la différence observée.

L'écart entre les valeurs de K_d dans les deux conditions reste cependant faible, étant donné l'incertitude des résultats. Ceci est probablement lié à la teneur en eau mobile qui est assez proche dans les deux cas. De plus, on reste globalement à proximité des conditions de saturation, comme le montre la Figure IV.16.

Il n'a pas été possible lors de nos expériences d'atteindre d'autres teneurs en eau, voire des teneurs en eau plus faibles, en raison des contraintes de débit de fonctionnement imposées. L'utilisation de débits trop élevés, supérieurs à 2 mL min^{-1} , en conditions non saturées, a conduit en effet à la formation d'une croûte de battance en surface des colonnes sous l'effet de l'impact de gouttes de pluie d'intensité élevée (Hardy *et al.*, 1983). Il y a alors déstructuration et compaction des couches superficielles du sol, conduisant à une réduction de sa capacité d'infiltration, ralentissant alors la progression de la solution d'alimentation, ce qui entraîne l'apparition d'une lame d'eau en surface et l'impossibilité d'obtenir un régime d'écoulement permanent.

Il serait intéressant de confirmer la tendance observée à des teneurs en eau plus éloignées de la saturation.

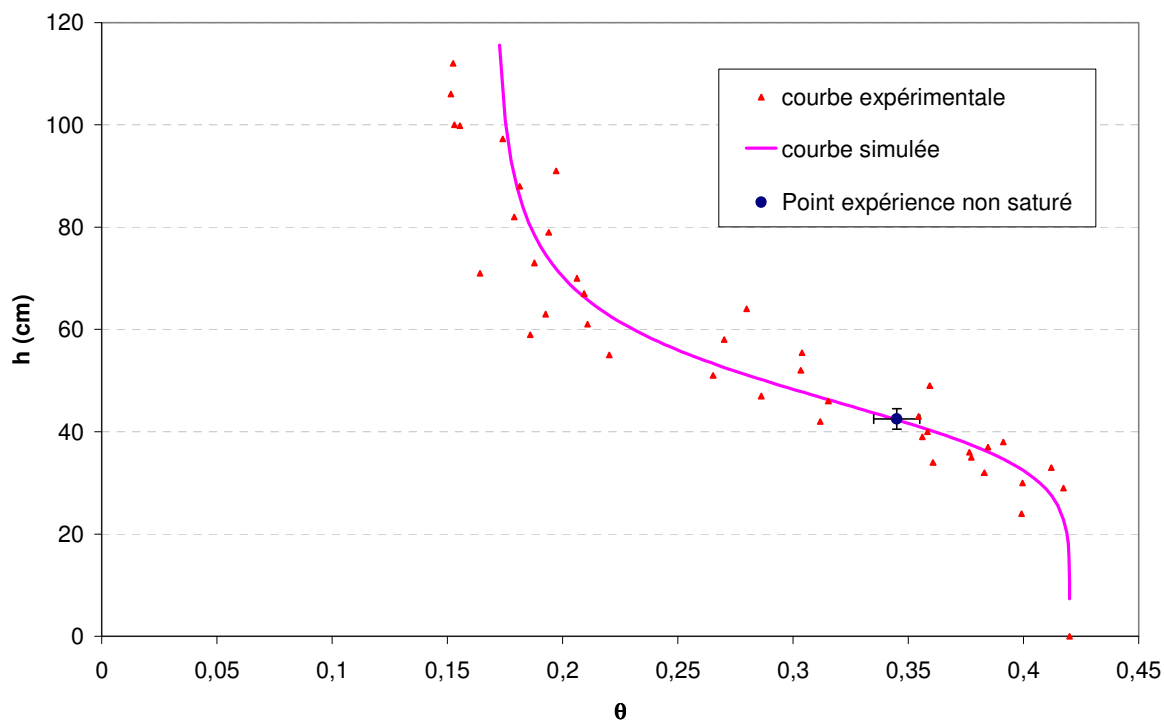


Figure IV.16. Gamme de teneur en eau étudiée en conditions non saturées sur la courbe de rétention d'eau du milieu CHE

D'après le Tableau IV.11, il semble ainsi qu'une diminution de teneur en eau conduite à une meilleure sorption. Ceci avait notamment été montré dans le cas de pesticides pour un sol argilo-limoneux et avec des taux de saturation plus faibles, 35 et 62% (Gaillardon, 1996).

C'est la conclusion inverse de celle obtenue pour l'échange d'ions au Chapitre III, dans lequel une tendance à la diminution de la capacité d'échange de cations mise en jeu avait été observée avec la baisse de la teneur en eau.

On peut penser que l'accessibilité des sites de sorption joue un rôle important, de même que la présence de pores de petits diamètres (Kakizaki *et al.*, 2007).

En conditions saturées, le transport est plus rapide en raison de probables flux préférentiels et de la présence de pores de grandes tailles, donc il y a moins d'interactions possibles du soluté avec la matrice solide, bien qu'il y ait davantage de dispersion. Ceci est en accord avec la fraction d'eau immobile des colonnes. En revanche, en conditions non saturées, il y a beaucoup moins de pores de grands diamètres, puisqu'ils sont vidés en premier ; seuls les pores plus petits restent remplis d'eau, où un meilleur contact est alors assuré avec la surface des agrégats. On peut penser que le 9-ACA va s'adsorber en premier lieu sur les sites les plus accessibles, ce qui se traduit par la traînée observée sur la courbe dans les deux conditions d'écoulement, reflétant une limitation cinétique avec l'obtention d'un équilibre. Par ailleurs, on peut supposer que les sites réactifs liés à la matière organique ne sont pas répartis de la même façon entre la microporosité et la macroporosité. La matière organique pourrait alors être plus concentrée ou plus réactive dans la microporosité que dans la macroporosité. Ceci pourrait être confirmé par une modélisation des courbes qui distinguerait un coefficient de rétention K_d dans la région d'eau mobile et un dans la région d'eau immobile, ce qui permettrait de mieux attribuer la différence de rétention à la modification de l'écoulement en conditions saturées et non saturées.

Une possible compétition avec des molécules d'eau au niveau de certaines phases minérales ou organo-minérales ayant une forte affinité avec l'eau pourrait également gêner l'adsorption du 9-ACA.

Le 9-ACA est en effet majoritairement sous forme anionique, le pH mesuré en sortie de colonnes étant de l'ordre de 6,5. Il est donc plus soluble et moins hydrophobe, d'où une valeur de coefficient de partition moins importante que ce que l'on aurait pu penser obtenir à partir des valeurs de K_{oc} et K_{ow} du composé. L'entraînement colloïdal des argiles ou de la matière organique dissoute est également limité du fait de la force ionique et de la composition (rapport cations divalents-monovalents Ca^{2+}/Na^+) de la solution d'alimentation (Laegdsmand *et al.*, 1999 ; Münch *et al.*, 2002). Ceci avait pu être vérifié après la phase de pré-équilibre des colonnes, préliminaire aux expériences (par mesure UV). Le transport du 9-ACA se fait ainsi prioritairement sous forme dissoute.

Conclusion

Les expériences de sorption-désorption du 9-ACA sur des colonnes de terre en conditions d'écoulement saturé et non saturé ont ainsi permis de montrer une influence de l'état de saturation du milieu sur la rétention. Le coefficient de distribution K_d semble en effet être plus élevé, lorsque la teneur en eau est plus faible ; traduisant une augmentation de la réactivité. Dans le même temps, la dispersion diminue quand le taux de saturation décroît.

Les caractéristiques physiques du milieu, en particulier sa granulométrie et son hétérogénéité de structure, jouent un rôle important, la prise en compte d'une régionalisation de l'écoulement entre une zone d'eau mobile et immobile s'avérant ici nécessaire à la fois en conditions saturées et non saturées. L'hétérogénéité chimique du milieu, en particulier sur la répartition et la réactivité des sites de sorption, est également à prendre en considération.

On a ainsi montré que le couplage écoulement-réactivité est affecté par la diminution de la teneur en eau. Une plus forte sorption serait alors attendue en conditions non saturées pour des polluants organiques tels que les HAP ou pesticides, conduisant donc à une plus faible mobilisation de ces composés. Ce résultat reste à confirmer pour des teneurs en eau plus éloignées de la saturation et pour d'autres milieux poreux.

CHAPITRE V

Transport des HAP dans un sol contaminé à différentes conditions de saturation

Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'améliorer la connaissance des processus qui régissent le transport de HAP dans les milieux naturels. Les recherches concernant le devenir de ces polluants, peu solubles, ont majoritairement été conduites dans des conditions saturées, mais peu concernent une saturation en eau partielle du sol.

Il est en particulier important de déterminer l'influence de l'état de saturation du milieu et des conditions d'écoulement sur la migration des HAP à partir de la matrice solide du sol, en vue d'évaluer les risques de transport dans la nappe phréatique.

Des expériences de lixiviation continue, ont ainsi été conduites à l'échelle du laboratoire en conditions d'écoulement saturé et non saturé, sur des colonnes contenant le milieu HOM. Ce dernier provient d'une terre contaminée issue d'une friche industrielle (cf. II, § 1.3). A la différence des deux autres milieux poreux, précédemment étudiés, le matériau considéré ici présente une pollution ancienne.

Il s'agit alors de comparer la sortie des HAP dans les effluents récupérés entre les différentes conditions de saturation. L'évolution de la concentration en carbone organique total (COT) est également suivie. La part du transport colloïdal dans les processus de migration des HAP a en outre été évaluée, grâce à l'utilisation, avant la sortie de colonne, de frittés de diamètre de coupure différent. Les paramètres de l'écoulement ont également été déterminés, à la suite des lixiviations, par des traçages accompagnés d'une étape de modélisation.

Nous présenterons dans un premier temps les résultats des expériences de traçages dans les différentes conditions d'écoulement, afin d'évaluer l'influence de la teneur en eau du milieu sur l'hydrodynamique. Puis dans un second temps, nous aborderons les résultats des expériences de lixiviation en colonne de laboratoire en conditions saturées et non saturées. Une comparaison du transport des HAP dans les différentes conditions d'écoulement sera alors effectuée.

1. Influence de la teneur en eau sur l'hydrodynamique

Le Tableau V.1 rappelle les conditions opératoires utilisées pour les expériences de traçages (cf. II § 5.4), conduites à la suite des lixiviations, en conditions d'écoulement saturé et non saturé.

Tableau V.1. *Conditions opératoires des expériences en milieu HOM saturé ou non*

	Saturé (140 μm)	Saturé (0,5 μm)	Non saturé
Q (mL min^{-1})	3,4 ($\pm 0,1$)	3,1 ($\pm 0,1$)	2,9 ($\pm 0,1$)
q (cm min^{-1})	0,048	0,044	0,040
h (cm)	0	0	-31 (± 1)

1.1. Traçages en milieu HOM saturé

1.1.1. Résultats expérimentaux

Le volume d'eau et la teneur en eau des colonnes, obtenus à l'issue des traçages menés en milieu poreux saturé, sont indiqués dans le Tableau V.2. Un exemple de courbes de DTS est donné sur la Figure V.1. La reproductibilité des résultats est vérifiée par la superposition des courbes de l'échelon positif avec celle inverse de l'échelon négatif (Annexe V.1, Figure A.V.1). De plus, les courbes ont la même allure, quel que soit le fritté utilisé.

Tableau V.2. Résultats des expériences de traçage, milieu HOM saturé

	Saturé (140 μm)	Saturé (0,5 μm)
Q (mL min ⁻¹)	3,4 (\pm 0,1)	3,1 (\pm 0,1)
q (cm min ⁻¹)	0,048	0,044
V ₀ (mL)	685	724
θ	0,46 (\pm 0,01)	0,48 (\pm 0,01)

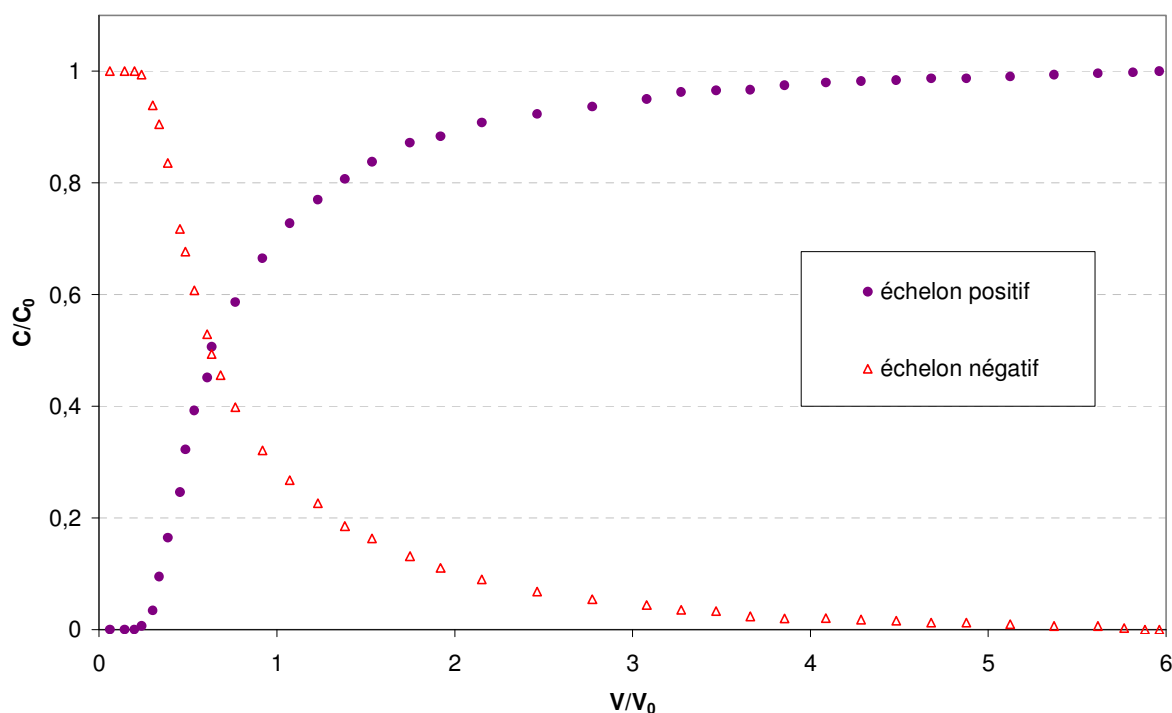


Figure V.1. Exemple de DTS mesurée en milieu HOM saturé, colonne avec fritté de 140 μm , débit 3,4 mL min⁻¹

De la même façon que pour le milieu CHE, l'intersection des courbes correspondant aux échelons positif et négatif est légèrement décalé vers la gauche du point ($V/V_0=1$; $C/C_0=0,5$) ; les courbes ne sont pas parfaitement symétriques l'une de l'autre, et présentent une traînée. De même que pour le milieu CHE (Chapitre IV, § 2.1), il s'agit d'un écoulement régionalisé avec présence d'une zone d'eau immobile. La part du volume d'eau qui participe à l'écoulement représente 65 à 70% du volume V_0 (Tableau V.2).

1.1.2. Modélisation de la DTS en milieu HOM saturé

Les DTS ont été simulées avec CXTFIT, avec CDE puis MIM. Seuls les résultats concernant les expériences avec le fritté de 140 μm sont présentés (Figure V.2). Des résultats similaires ont été obtenus avec l'autre fritté.

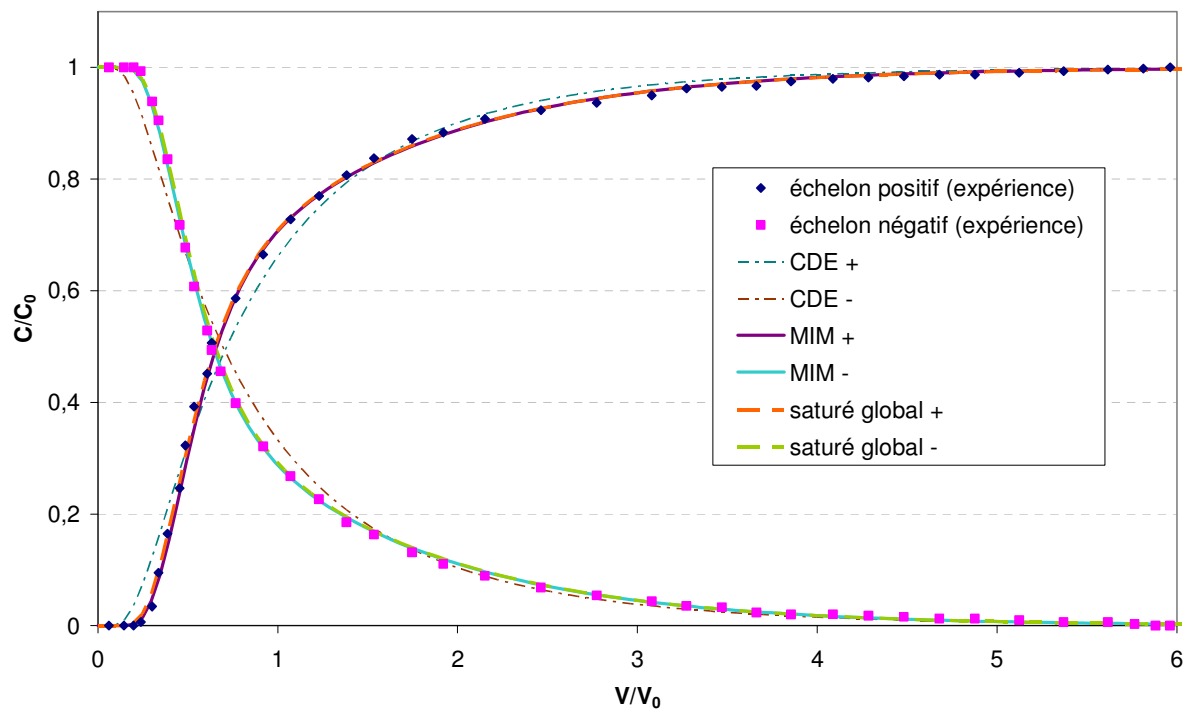


Figure V.2. Comparaison des courbes de percée expérimentales et simulées avec CXTFIT pour une expérience en conditions d'écoulement saturé à 3,4 mL min^{-1}

Comme précédemment, on obtient les meilleurs résultats avec le modèle MIM (Tableau V.3). On aboutit à un jeu unique de paramètres pour les conditions saturées dans la gamme de débit considérée (colonne « Saturé global »).

Tableau V.3. Principaux paramètres issus de la simulation des DTS en milieu HOM saturé, CXTFIT, modèle MIM

	Echelon positif	Echelon négatif	Saturé global
Q (mL min ⁻¹)	3,38		3,38
q (cm min ⁻¹)	0,048		0,048
V ₀ pesée (mL)	685		685
θ pesée	0,46 (± 0,01)		0,46 (± 0,01)
CDE	v (cm min ⁻¹)	0,106	0,106
	D (cm ² min ⁻¹)	0,83	0,90
	θ	0,46	0,46
	Pe	3	3
MIM	v (cm min ⁻¹)	0,104	0,106
	θ	0,46	0,46
	V ₀ (mL)	696	683
	β	0,60	0,60
	θ _m	0,28	0,27
	θ _{im}	0,18	0,18
	α _e (min ⁻¹)	1,09.10 ⁻³	1,07.10 ⁻³
	D (cm ² min ⁻¹)	0,18	0,21
	t _s (min)	209	205
	t _{conv} (min)	121	118
	t _α (min)	171	172
	t _D (min)	10	11
	Pe	12	11
λ (cm)	1,7	2,0	

On remarque la forte dispersion, d'après les valeurs de la dispersivité λ ou du nombre de Péclet, comme le laissait suggérer la présence d'une traînée sur les courbes. Par ailleurs, la teneur en eau immobile est élevée, elle représente près de 40 % de la teneur en eau totale contenue dans la colonne. L'écoulement est ici limité par le transfert de soluté entre les deux régions d'eau, comme le montre la prépondérance du temps caractéristique t_α devant le temps correspondant au transport convectif t_{conv} .

Des simulations effectuées avec le code de calcul CHROMATO (dans le cas du modèle MCE) et HYDRUS-1D (dans le cas du modèle MIM) conduisent à des résultats similaires (cf. Annexe V.1, Figure A.V.2 et Tableau A.V.1).

1.2. Traçages en milieu HOM non saturé

1.2.1. Résultats expérimentaux

Les conditions opératoires, identiques à celles utilisées pour la percolation, sont rappelées dans le Tableau V.1. Les DTS obtenues dans les deux sens de l'échelon sont présentées sur la Figure V.3. La reproductibilité des résultats est vérifiée par la quasi-superposition des courbes de l'échelon positif avec celle inverse de l'échelon négatif (Annexe V.2, Figure A.V.3).

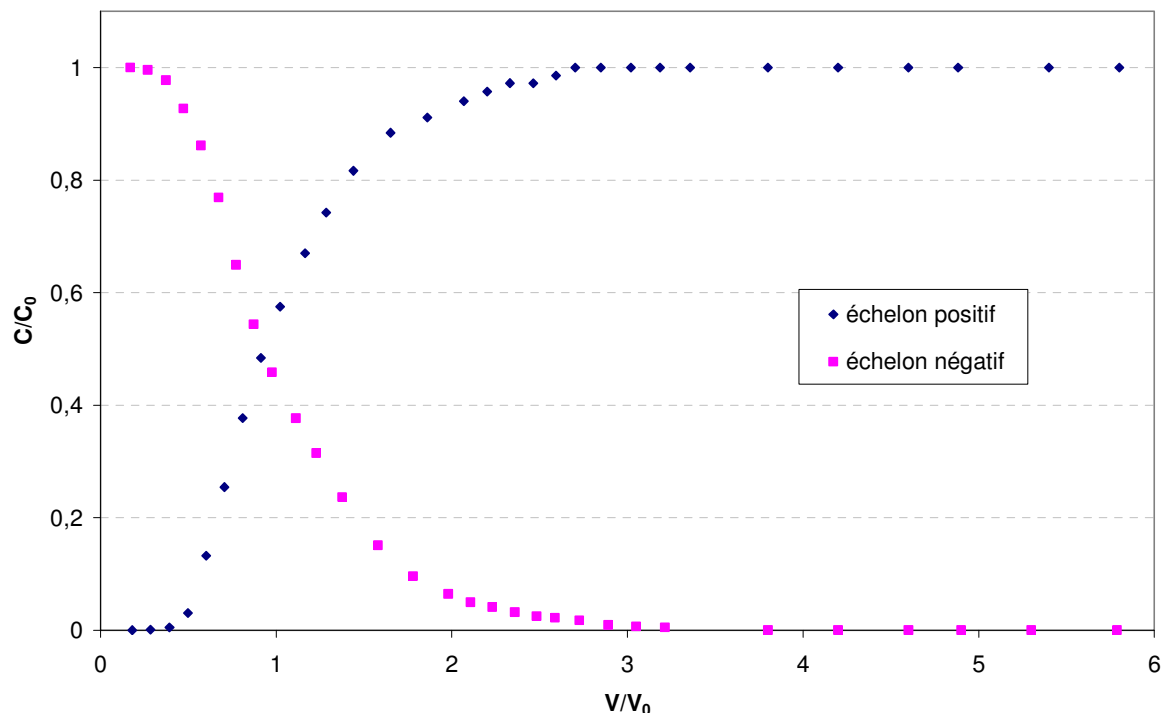


Figure V.3. Courbes de la DTS obtenues pour le milieu HOM non saturé, débit $2,9 \text{ mL min}^{-1}$

Les courbes se coupent au point $(V/V_0=1 ; C/C_0=0,5)$ et présentent une symétrie par rapport à ce point. D'après le moment d'ordre 1, V_0 est de 690 mL, soit $\theta = 0,45$ (le volume d'eau obtenu par pesée est de 704 mL, ce qui confirme ce résultat). Les conditions sont très proches de la saturation ($\theta_s = 0,47 \pm 0,01$). Ceci s'explique par la pente raide de la courbe $K(\theta)$ (cf Annexe II.7, Figure A.II.5) et par la plage de variation restreinte de teneur en eau (cf. II § 2.1.3). Un régime permanent stable n'a pas pu être obtenu avec une succion plus forte (-40, -45 cm).

1.2.2. Modélisation de la DTS

Les résultats de modélisation obtenus avec CXTFIT (CDE et MIM) sont présentés sur la Figure V.4. On a également comparé sur cette figure la DTS expérimentale et la courbe calculée avec la vitesse de l'écoulement et les paramètres obtenus avec MIM en milieu HOM saturé (c'est-à-dire avec $v = 0,086 \text{ cm min}^{-1}$; $\beta = 0,6$; $\omega = 0,47$ et $D = 0,165 \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$, D étant calculé à partir de la valeur de dispersivité, cf. Tableau V.3). Cette dernière courbe, éloignée de la DTS expérimentale, montre encore une fois que les paramètres hydrodynamiques mesurés en milieu poreux saturé ne permettent pas de prédire la DTS en non saturé, même au voisinage de la saturation. De nouveau, le modèle MIM permet de représenter très fidèlement la DTS en milieu non saturé (Tableau V.4).

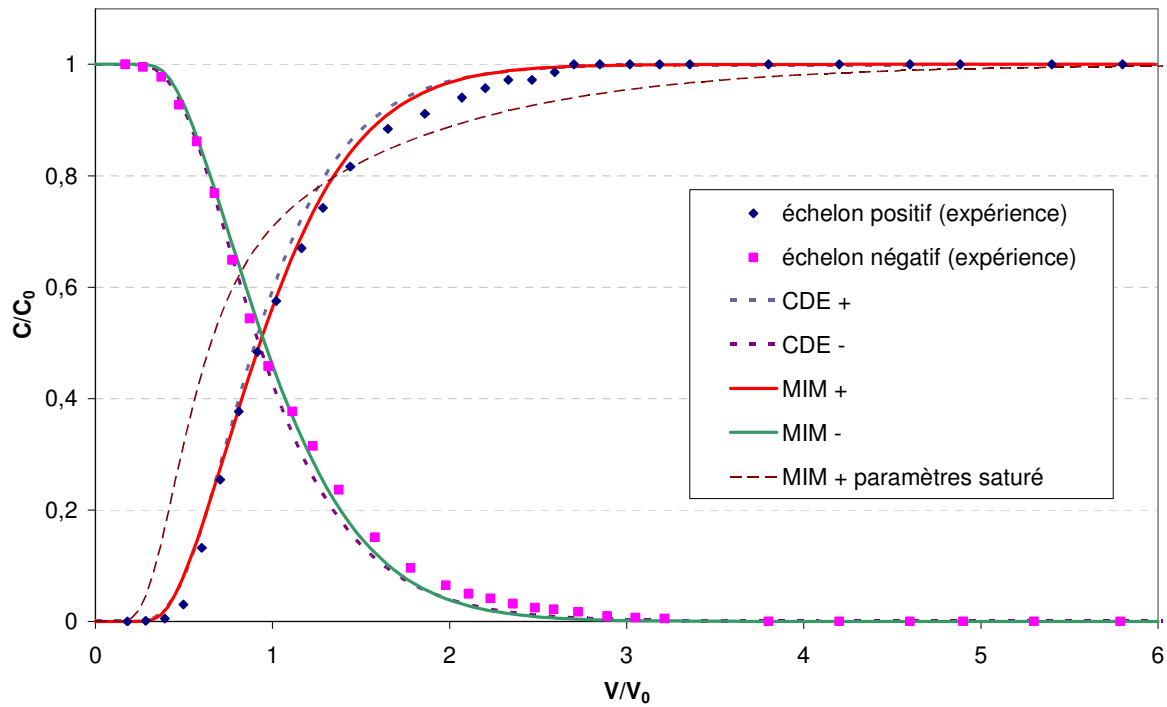


Figure V.4. Simulation des courbes de DTS en conditions d'écoulement non saturé à $2,9 \text{ mL min}^{-1}$, avec CXTFIT

Tableau V.4. Paramètres issus de la simulation des DTS en milieu HOM non saturé avec CXTFIT

	Q (mL min^{-1})	2,89	
	q (cm min^{-1})	0,040	
	h (cm)	-31 (± 1)	
	V_0 pesée (mL)	704	
	θ pesée	0,46	
CDE	v (cm min^{-1})	0,087	
	D ($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$)	0,18	
	θ	0,46	
	Pe	11	
	λ (cm)	2,09	
	MIM	v (cm min^{-1})	0,085
		θ	0,47
V_0 (mL)		714	
β		0,51	
θ_m		0,24	
θ_{im}		0,23	
α_e (min^{-1})		$6,14 \cdot 10^{-3}$	
D ($\text{cm}^2 \text{ min}^{-1}$)		0,04	
t_s (min)		247	
t_{conv} (min)		126	
t_α (min)		37	
t_D (min)		3	
Pe		45	
λ (cm)	0,47		

D'après les résultats de MIM, seule la moitié de la teneur en eau contenue dans la colonne est mobile, avec une valeur de θ qui reste proche, à 2 % près, de celle obtenue par pesée de la colonne. Le transport convectif reste prépondérant. Le temps relatif à la convection t_{conv} représente en effet près de 3 fois celui caractérisant le transfert de matière t_{α} entre les deux régions d'eau, celui relatif à la dispersion t_D étant peu significatif du fait de la prise en compte d'une régionalisation de l'écoulement.

Une même simulation effectuée avec le code HYDRUS-1D conduit à des résultats similaires (Annexe V.2, Tableau A.V.2).

1.3. Comparaison des écoulements à différentes teneurs en eau

Les principaux paramètres hydrodynamiques correspondant aux DTS mesurées dans les différentes conditions sont rappelés dans le Tableau V.5 et les DTS en conditions saturées et non saturées sont comparées sur la Figure V.5.

Tableau V.5. Récapitulatif des principaux résultats relatifs à l'hydrodynamique pour les traçages du milieu HOM saturé ou non

	Saturé		Non saturé
	Avec fritté 140 μm	Avec fritté 0,5 μm	
Q (mL min ⁻¹)	3,4	3,1	2,9
q (cm min ⁻¹)	0,048	0,044	0,040
h (cm)	0		-31
V ₀ (mL)	685	724	704
θ	0,46 ($\pm 0,01$)	0,48 ($\pm 0,01$)	0,46 ($\pm 0,01$)
v (cm min ⁻¹)	0,105	0,090	0,086
θ_m/θ	0,60		0,50
θ_m	0,28	0,29	0,23
θ_{im}	0,18	0,19	0,23
α_e (min ⁻¹)	1,1.10 ⁻³		6,1.10 ⁻³
D _(MIM) (cm ² min ⁻¹)	0,19		0,04
$\lambda_{(MIM)}$ (cm)	1,9		0,5

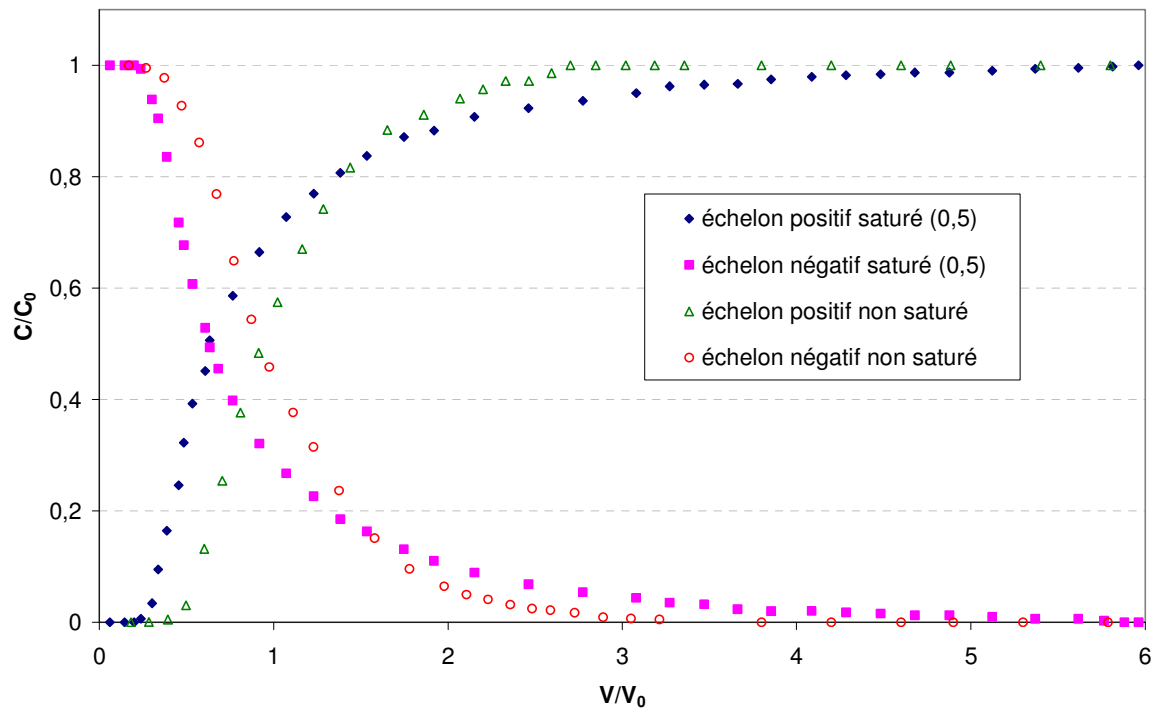


Figure V.5. Comparaison des courbes de DTS obtenues en conditions saturées et non saturées

Pour des vitesses d'écoulement comparables, on n'observe qu'une plus grande dispersion en milieu saturé (valeurs de D et λ), en raison de probables écoulements préférentiels. Ceci est observé également sur les courbes de percée avec une traînée plus importante par rapport aux conditions non saturées. Cet effet peut être dû à la texture majoritairement sableuse du milieu avec une macroporosité (Février, 2001), intervenant davantage à complète saturation.

Par ailleurs, dans les deux cas, le modèle à deux régions d'eau est nécessaire pour une description correcte des comportements, avec une teneur en eau mobile plus élevée en conditions saturées qu'avec un écoulement non saturé.

En passant en conditions non saturées, les pores de plus grande taille sont en effet vidés en premier et la zone d'eau stagnante ne participant pas à l'écoulement comprend alors les films d'eau aux parois de ces pores, ainsi que l'eau isolée dans les pores de petites tailles et la microporosité interne des agrégats, en accord avec la distribution de taille de pores du milieu HOM (cf. Annexe II.3).

2. Transport des HAP en conditions d'écoulement saturé

Les conditions opératoires des expériences de lixiviation en milieu HOM saturé sont données dans le Tableau V.6. Les expériences (II § 5.4) ont été conduites avec deux frittés de diamètre de coupure différent, afin de mettre en évidence le transport particulaire et sous forme soluble des HAP.

Tableau V.6. Conditions opératoires des expériences de lixiviation en milieu HOM saturé

	Saturé (140 μm)	Saturé (0,5 μm)
Q (mL min^{-1})	3,4 ($\pm 0,1$)	3,1 ($\pm 0,1$)
q (cm min^{-1})	0,048	0,044
M_{terre} (g)	1 836	1 832
V₀ (mL)	685	724
θ	0,46 ($\pm 0,01$)	0,48 ($\pm 0,01$)
Durée (j)	6,7 (soit 14 V ₀)	9,9 (soit 20 V ₀)

Pour chacune des expériences :

- les effluents collectés présentent une couleur jaune, caractéristique de la présence en solution de composés organiques ;
- le pH de l'effluent reste voisin de 7,5 (cf. Annexe V.4, Figure A.V.6), conformément aux résultats de Benhabib (Benhabib, 2005). Ce pH est inférieur à celui mesuré pour la terre HOM, qui était de 8,8 (cf. II, § 1.3), mais comme les conditions (en particulier le ratio sol/solution) sont différentes, on n'attend pas forcément le même résultat.

La Figure V.6 rappelle la répartition des 16 HAP de la liste US EPA (cf. Annexe I), regroupés selon leur nombre de cycles, dans le milieu HOM.

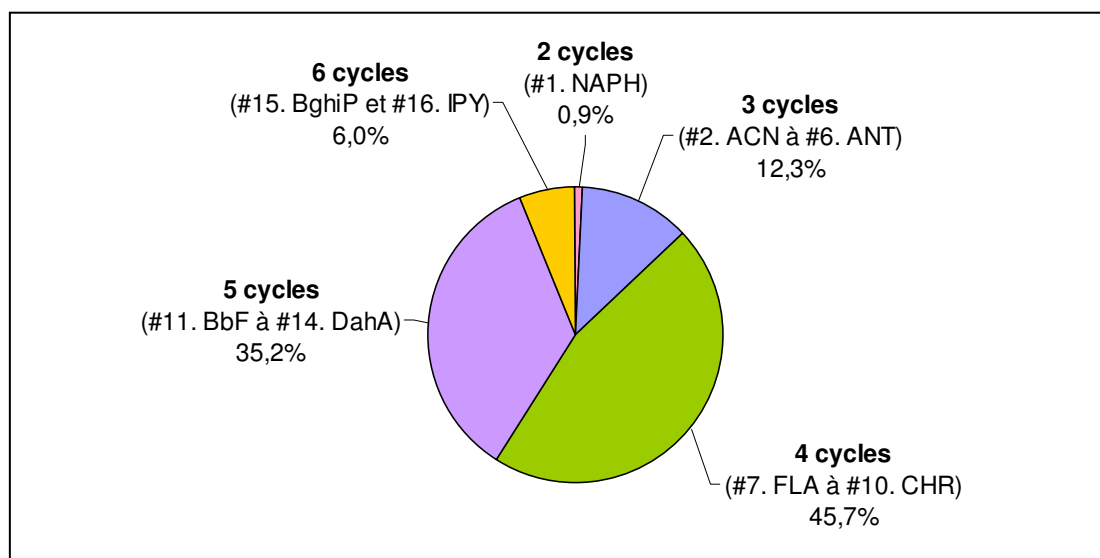


Figure V.6. Répartition massique des HAP dans le milieu HOM

D'après la mesure des 16 HAP dans les collectes (cf. II, § 6.2.2.4), dans les deux cas :

- les deux plus légers et plus volatils, naphthalène (#1. NAPH) et acénaphthylène (#2. ACN) n'ont pas été détectés ;
- le benzo(k)fluoranthène (#12. BkF), représentant près de 16% des HAP présents dans la terre, n'est également pas détecté ;
- le benzo(a)anthracène (#9. BaA) et le chrysène (#10. CHR) sont détectés ensemble, en raison d'une coélution de ces composés à l'analyse chromatographique.

Remarque : sur les figures et dans les tableaux, on a affecté une valeur nulle aux concentrations inférieures à la limite de détection (cf. Annexe II.8, Tableau A.II.6).

Dans les fractions d'effluents collectées au cours des expériences, on retrouve majoritairement des composés à 3 et 4 cycles, dont principalement : l'acénaphthène (#3. ACE), le fluoranthène (#7. FLA) et le pyrène (#8. PYR), ces deux derniers HAP étant parmi les plus abondants présents initialement dans le milieu HOM (cf II, § 1.3, Figure II.3). La percée de ces trois composés est représentée sur la Figure V.7.

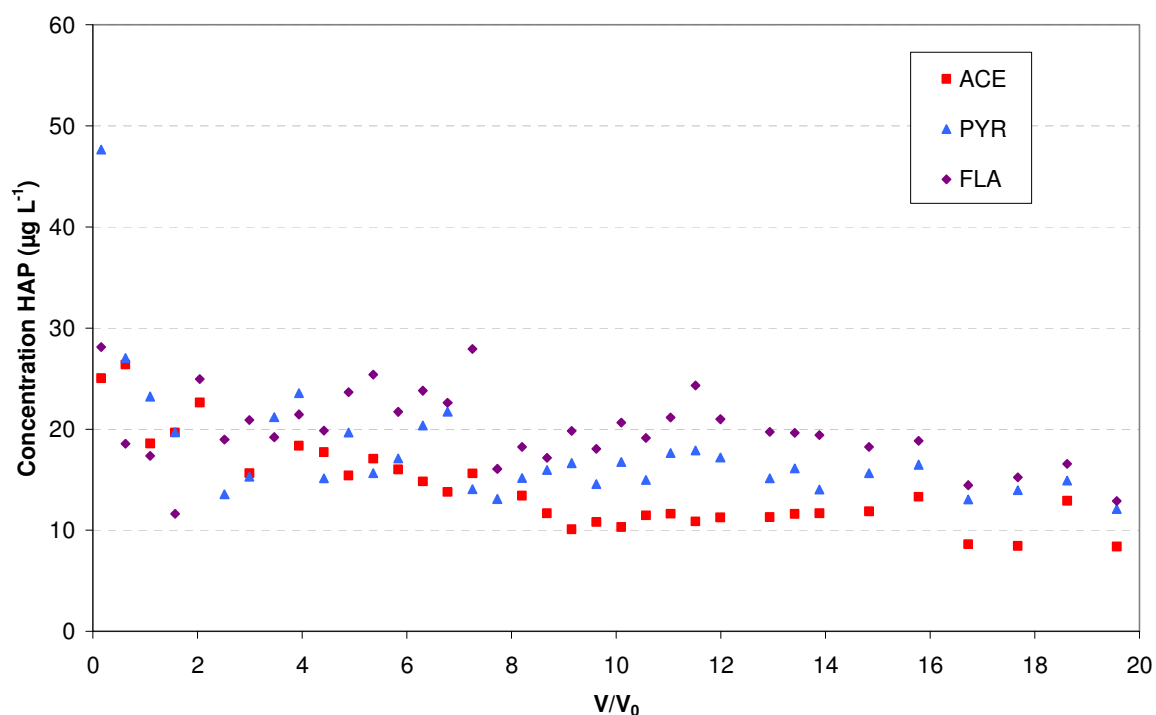


Figure V.7. Evolution de la concentration de l'acénaphthène (ACE), du pyrène (PYR) et du fluoranthène (FLA) en fonction du volume percolé réduit, pour l'expérience en conditions saturées avec un fritté de $0,5 \mu\text{m}$ en tête de colonne - débit de $3,1 \text{ mL min}^{-1}$

Les courbes de percée regroupant l'ensemble des HAP à 3, 4 cycles ou plus sont en Annexe V.3 (Figure A.V.4). Les courbes présentent globalement des allures similaires :

- Pour les composés les plus légers (de #3. ACE à #8. PYR), on observe une décroissance sur les 2-3 premiers volumes poreux élués, suivie d'une diminution lente et continue jusqu'à la fin de l'expérience (Figure V.7).
- Pour les HAP les plus lourds (#9. BaA à #11. BbF et #13. BaP à #16. IPY), la concentration chute fortement après le premier volume poreux élué, puis devient inférieure à la limite de détection.

Les formes de courbes rappellent celles obtenues par Benhabib (Benhabib, 2005) sur la même terre. Toutefois, (i) la concentration d'acénaphthène obtenue ici est environ deux fois plus faible et (ii) contrairement à Benhabib, les courbes ne s'annulent pas après $12 V_p$. Ces différences peuvent s'expliquer par différentes raisons :

- étant donnée l'hétérogénéité de répartition de la pollution, l'échantillon de terre utilisé peut avoir une composition différente de celle de Benhabib (cf. Annexe II.1),

- le vieillissement de la pollution a pu contribuer à la dégradation des plus légers, parmi lesquels l'acénaphène,
- le fritté de 0,5 μm utilisé ici a pu contribuer à piéger des HAP se déplaçant sous forme colloïdale ou particulaire.

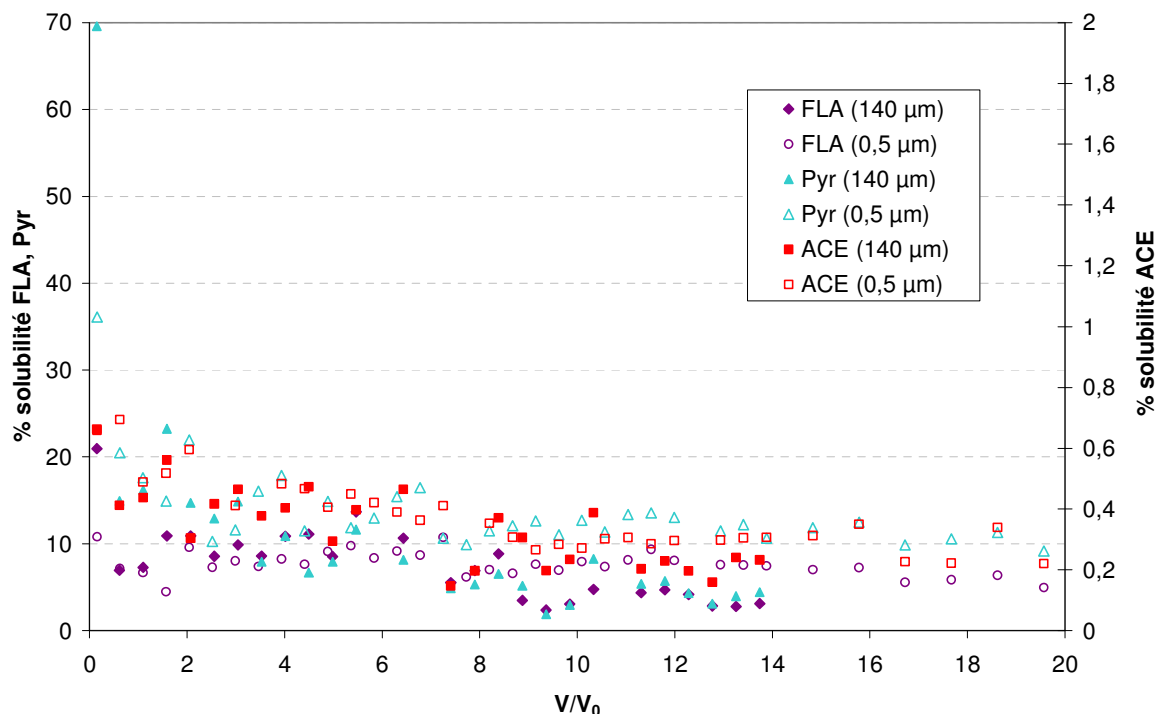


Figure V.8. Evolution des concentrations exprimées en % de solubilité du fluoranthène, du pyrène et de l'acénaphène en fonction du volume percolé réduit, pour les deux lixiviations conduites en conditions d'écoulement saturé

La comparaison des quantités des différents HAP récupérées en sortie de colonne au cours des deux lixiviations (Tableau V.7), ainsi que les courbes de percée des HAP tracées pour des concentrations rapportées à la solubilité dans l'eau à 25°C de chacun (Figure V.8 et Annexe V.3, Figure A.V.5) permettent de distinguer différents comportements, selon la valeur de la solubilité du composé dans l'eau (Mackay *et al.*, 1992 ; Benhabib, 2005). On peut ainsi mettre en évidence essentiellement deux groupes :

1. les HAP qui sont transportés par l'eau à des concentrations inférieures à leur solubilité : l'acénaphène (#3. ACE), le fluorène (#4. FLE), le phénanthrène (#5. PHE), l'anthracène (#6. ANT), le fluoranthène (#7. FLA), le pyrène (#8. PYR) ;
2. les composés qui sont transportés à une concentration largement supérieure à leur solubilité pour les premiers volumes poreux élués : le benzo(b)fluoranthène (#11. BbF), le benzo(a)pyrène (#13. BaP), le dibenzo(ah)anthracène (#14. DahA), le benzo(ghi)pérylène (#15. BghiP), ainsi que le benzo(a)anthracène (#9. BaA) et le chrysène (#10. CHR).

On obtient pour ces deux groupes les mêmes résultats que Benhabib (Benhabib, 2005). Ainsi les HAP les plus légers (#3 à #8) sont transportés à l'état dissous par la solution de nitrate de calcium. Ceci est confirmé par l'obtention de courbes de percée proches pour ces composés pour les deux lixiviations, avec un fritté de 140 μm ou de 0,5 μm (Figure V.8).

Les plus lourds sont entraînés en étant associés à des particules organiques et/ou des colloïdes (co-transport). L'élution de ces HAP se fait en effet à une concentration plus élevée

pour les premiers volumes élués pour l'expérience réalisée avec la coupure à 140 μm qu'avec celle à 0,5 μm . La masse de HAP récupérée en fin de lixiviation est 5 fois plus grande en ce qui concerne les HAP les plus lourds (#9 à #16), en particulier ceux à 5 et 6 cycles, avec le diamètre de coupure de 140 μm , qu'avec celui de 0,5 μm (Tableau V.7), indiquant que ces composés sont en partie transportés par des particules ou colloïdes de dimensions comprises entre 0,5 et 140 μm .

Tableau V.7. Bilan de matière sur la sortie des HAP en conditions d'écoulement saturé (pour un volume élué de 9,6 L, soit environ 14 V_0)

HAP		Saturé 140 μm		Saturé 0,5 μm	
N°	Nom	total (μg)	% total	total (μg)	% total
3	Acénaphène (ACE)	120	0,12	139	0,14
4	Fluorène (FLE)	199	0,26	42	$5,61 \cdot 10^{-2}$
5	Phénanthrène (PHE)	93	$1,81 \cdot 10^{-2}$	75	$1,47 \cdot 10^{-2}$
6	Anthracène (ANT)	63	$9,00 \cdot 10^{-3}$	55	$7,80 \cdot 10^{-3}$
7	Fluoranthène (FLA)	181	$1,64 \cdot 10^{-2}$	190	$1,72 \cdot 10^{-2}$
8	Pyrène (PYR)	118	$5,20 \cdot 10^{-3}$	174	$7,66 \cdot 10^{-3}$
9 + 10	Benzo(a)anthracène (BaA) + Chrysène (CHR)	34	$1,47 \cdot 10^{-3}$	6	$2,42 \cdot 10^{-4}$
11	Benzo(b)fluoranthène (BbF)	6	$9,71 \cdot 10^{-4}$	0	0
13	Benzo(a)pyrène (BaP)	4	$4,43 \cdot 10^{-4}$	3	$3,11 \cdot 10^{-4}$
14	Dibenzo(ah)anthracène (DahA)	3	$4,61 \cdot 10^{-4}$	0	0
15	Benzo(ghi)pérylène (BghiP)	2	$7,72 \cdot 10^{-4}$	1	$2,40 \cdot 10^{-4}$
16	Indéno(123-cd)pyrène (IPY)	4	$9,20 \cdot 10^{-4}$	1	$2,77 \cdot 10^{-4}$
Total 16 HAP		829	$6,65 \cdot 10^{-3}$	686	$5,52 \cdot 10^{-3}$
Total #3 à #8		774	$1,54 \cdot 10^{-2}$	675	$1,35 \cdot 10^{-2}$
Total #9 à #16		54	$7,31 \cdot 10^{-4}$	11	$1,48 \cdot 10^{-4}$

Par ailleurs, comme relevé par Benhabib (Benhabib, 2005), on peut remarquer, d'après le Tableau V.7, la très faible fraction de HAP mobilisés par rapport au contenu initial du milieu HOM (cf. II, § 1.3), montrant une faible disponibilité de ces composés, due à la forte sorption et à la séquestration accrue par le vieillissement (Hatzinger et Alexander, 1995). Cependant les concentrations en HAP mesurées dans les collectes restent élevées sur le plan de l'analyse de risques, puisqu'elles sont très supérieures aux teneurs limites imposées pour une eau destinée à la consommation humaine⁶.

Les courbes de percée totale des HAP obtenues pour les deux expériences (Figure V.9) présentent la même allure caractéristique que celle observée pour la majorité de ces composés. De plus, la concentration totale des HAP dans les effluents est globalement plus élevée pour l'expérience effectuée avec le filtre à 140 μm qu'avec celui à 0,5 μm , en accord avec une plus grande masse totale de HAP récupérée en fin de lixiviation dans le cas de l'expérience avec le fritté de plus grand diamètre de coupure (Tableau V.7). Ceci témoigne de

⁶ Le Décret n°2001-1220 du 20 décembre 2001, relatif aux eaux destinées à la consommation humaine, à l'exclusion des eaux minérales naturelles, impose une concentration inférieure à 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour BbF + BkF + BghiP + IPY ; pour le BaP, la valeur limite est de 0,01 $\mu\text{g L}^{-1}$. Les recommandations de l'Organisation Mondiale de la Santé imposent dans l'eau potable une teneur limite de 0,2 $\mu\text{g L}^{-1}$ pour ces HAP, ainsi que pour FLA (WHO. (2004)). Guidelines for drinking-water quality, third edition – Chemical fact Sheets).

l'existence d'un transport particulaire ou colloïdal pour certains de ces composés. La différence entre les courbes de percée totale des HAP reste cependant faible dans l'ensemble, entre les deux expériences (Figure V.9). Elle apparaît surtout pour le premier volume poreux élués et jusqu'à 8 volumes poreux élués, au delà les deux courbes se rejoignent à une concentration voisine de $50 \mu\text{g L}^{-1}$.

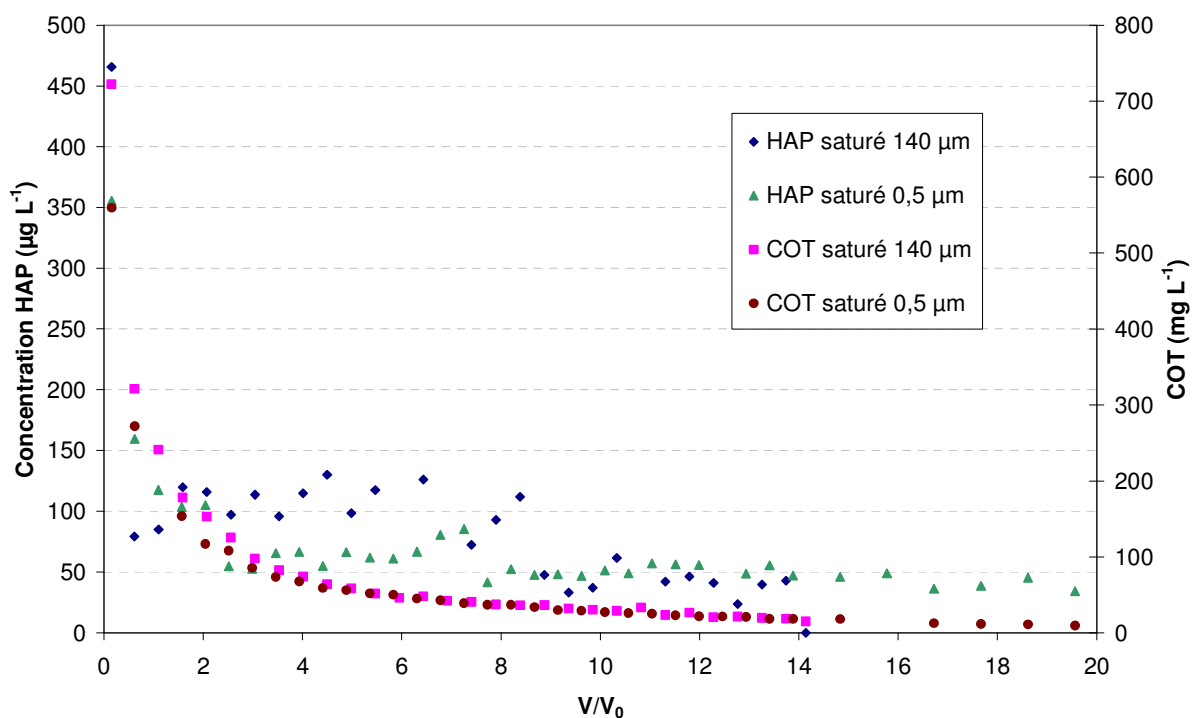


Figure V.9. Comparaison de l'évolution de la concentration massique totale des 16 HAP et du COT en fonction du volume percolé réduit pour les deux expériences en conditions saturées

L'évolution de la concentration en carbone organique total COT au cours des lixiviations continues en conditions d'écoulement saturé (Figure V.9) présente une même allure pour les deux expériences. La concentration en COT est très élevée pour le premier volume poreux élué, puis elle décroît fortement jusqu'à atteindre un palier, pour une valeur voisine de 10 mg L^{-1} . Ce comportement est en accord avec d'autres travaux (Benhabib, 2005 ; Totsche *et al.*, 2006 ; Wehrer et Totsche, 2008). La forte concentration en COT dans les lixiviats au départ est due à la présence de carbone organique dissous, rendu disponible à la mobilisation pendant la phase de saturation de la colonne (Weigand et Totsche, 1998).

Par ailleurs, la décroissance de la concentration en HAP, sur les premiers volumes poreux percolés, est en accord avec la diminution observée pour le COT (Figure V.9), montrant une certaine dépendance de la migration des HAP avec celle du COT.

Cependant, on n'observe globalement pas de différence importante entre les deux courbes obtenues pour l'évolution de la concentration en COT, avec le fritté à $140 \mu\text{m}$ et celui à $0,5 \mu\text{m}$. Celles-ci se superposent au-delà de 4 volumes poreux élués. Seul un léger écart peut être observé pour les 3-4 premiers volumes poreux élués, pendant la phase de décroissance, où la concentration de COT est plus élevée avec le fritté de porosité $140 \mu\text{m}$ plutôt qu'avec celui à $0,5 \mu\text{m}$.

Le COT n'est ainsi probablement pas une donnée pertinente pour différencier le comportement des différents HAP. Il serait intéressant de pouvoir caractériser finement la

composition de cette matière organique, mais cela nécessiterait l'utilisation de techniques d'analyses complexes et coûteuses.

Les expériences effectuées en conditions saturées ont ainsi permis de mettre en évidence le mode de transport des HAP, sous forme soluble ou particulaire. Une comparaison de ces résultats va alors être réalisée avec des conditions d'écoulement non saturé.

3. Transport des HAP en conditions d'écoulement non saturé et comparaison avec les conditions saturées

3.1. Transport des HAP en milieu HOM non saturé

Le Tableau V.8 rappelle les conditions opératoires utilisées pour l'expérience de lixiviation continue sur une colonne de milieu HOM en conditions d'écoulement non saturé, ainsi que la teneur en eau totale correspondante (seule la moitié étant mobile, § 1.2). On reste proche de la saturation, ce qui permet de s'approcher des conditions naturelles.

Tableau V.8. *Conditions expérimentales pour la lixiviation en conditions non saturées*

Q (mL min⁻¹)	2,9 (± 0,1)
q (cm min⁻¹)	0,040
h (cm)	- 31 (± 1)
M_{terre} (g)	1834
V₀ (mL)	704
θ	0,46
Durée de percolation (j)	12,8 (soit 26 V ₀)

Des fractions des effluents ont été collectées en sortie de colonne, dès le démarrage de l'écoulement. Le régime permanent a été obtenu rapidement, au bout de quelques heures (après 2 V₀ percolés).

Comme précédemment,

- les fractions d'effluents collectées sont de couleur jaune ;
- le pH varie très peu, de 7,9 au départ, il se stabilise autour de 7,6 (après 5 V₀ élués, cf. Annexe V.4, Figure A.V.6).

Sur les 16 HAP de la liste US-EPA, seuls trois ont pu être détectés : l'acénaphthène (#3. ACE), le fluoranthène (#7. FLA) et le pyrène (#8. PYR), ces deux derniers composés étant parmi les plus abondants présents initialement dans le milieu HOM. Les autres sont en concentration inférieure à la limite de détection.

Les trois HAP détectés restent à une concentration très inférieure à leur solubilité dans l'eau (moins de 4% pour PYR, moins de 2,5% pour FLA et moins de 0,1 pour ACE), ils sont donc transportés à l'état dissout.

L'absence de HAP lourds en sortie montre que le transport particulaire ne participe pas ou peu à la migration des HAP. Elle est liée à l'utilisation du fritté de $0,5 \mu\text{m}$ de porosité et aux conditions d'écoulement dans le système. Avec l'écoulement non saturé, l'eau peut en effet être moins présente (remplacée par de l'air) dans les zones hydrophobes de la matrice solide, or ce sont *a priori* celles qui contiennent les HAP.

L'évolution de la concentration de l'acénaphène (#3. ACE), du fluoranthène (#7. FLA) et du pyrène (#8. PYR) est représentée en fonction du volume percolé réduit sur la Figure V.10.

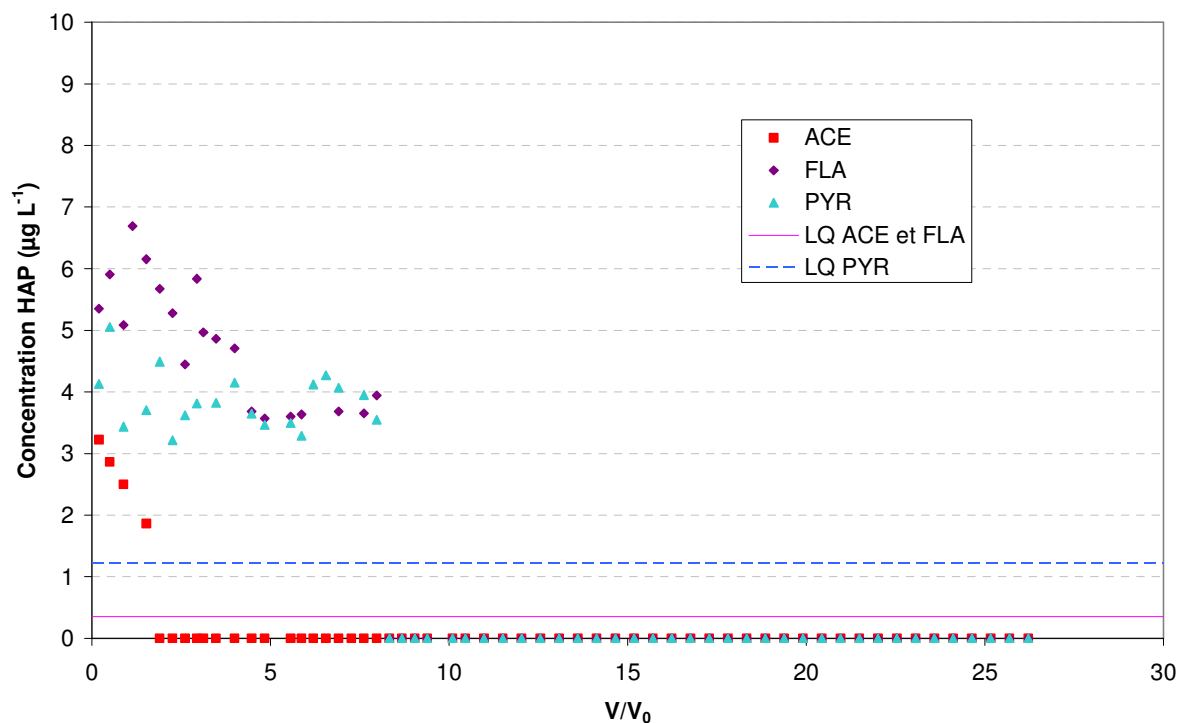


Figure V.10. Evolution des concentrations en ACE, FLA et PYR en fonction du volume percolé réduit, pour l'expérience en conditions non saturées à 3 mL min^{-1} (LQ : limite de quantification)

Les courbes de percée présentent sensiblement la même allure, avec une décroissance sur les 3-4 premiers V_0 élués, suivie d'un palier jusqu'à $8 V_0$, puis d'une annulation, pour le fluoranthène et le pyrène. L'acénaphène, présent en concentration plus faible, s'annule dès le premier front à environ $2 V_0$. La dispersion observée pour les premiers points de collecte est due à la mise en place du régime permanent.

La Figure V.11 présente l'évolution de la concentration totale en HAP mesurée au cours de l'expérience de lixiviation. L'allure de la courbe est la même que pour le fluoranthène et le pyrène, avec une décroissance sur $3 V_0$, suivie d'un palier jusqu'à $8 V_0$, puis d'une annulation.

La présence d'une décroissance et d'un palier lors d'une percolation continue en colonne de terre contaminée non saturée avait également pu être observée pour l'anthracène (Weigand *et al.*, 2001b).

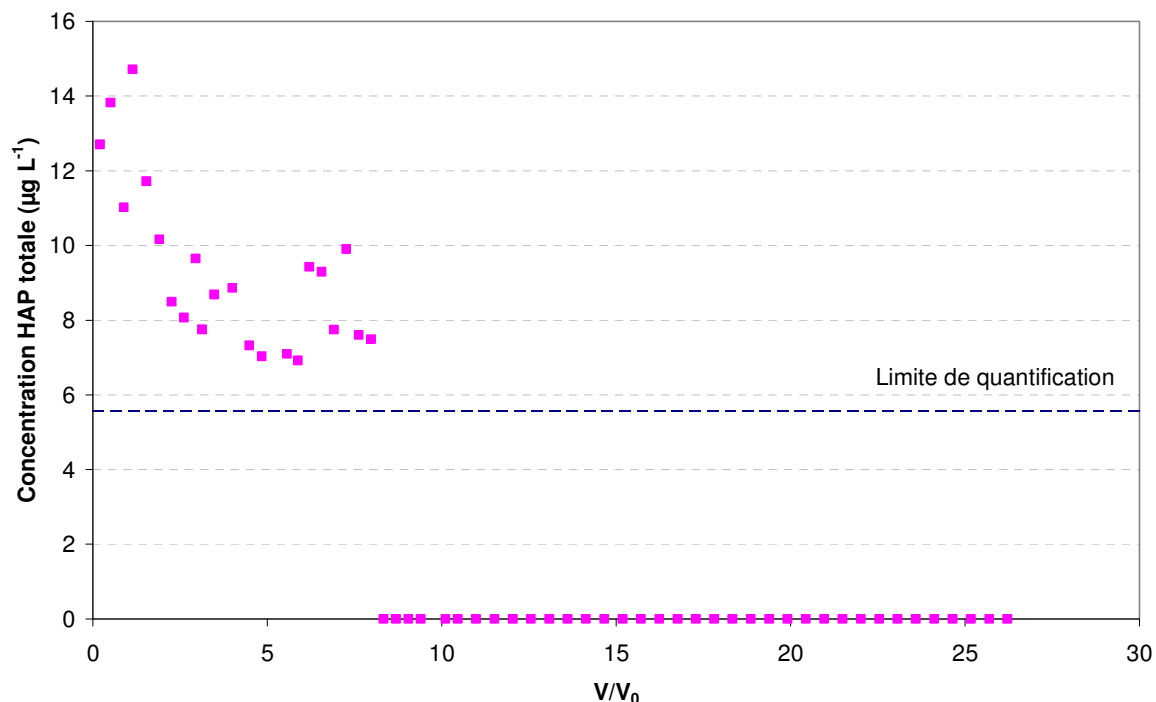


Figure V.11. Evolution de la concentration massique totale des 16 HAP en fonction du volume élué réduit, en conditions d'écoulement non saturé - débit de 3 mL min^{-1}

La concentration totale en HAP récupérée reste faible, inférieure à $15 \mu\text{g L}^{-1}$. Le bilan de matière (Tableau V.9) montre une quantité extraite de $50 \mu\text{g}$ au total, ce qui correspond à une très faible part des HAP présents initialement dans le milieu HOM.

Tableau V.9. Bilan de matière pour l'expérience en milieu HOM non saturé

HAP	Quantité extraite (μg)	% de la teneur initiale
Acénaphthène	3,4	$3,48 \cdot 10^{-3}$
Fluoranthène	25,6	$2,31 \cdot 10^{-3}$
Pyrène	21,1	$9,30 \cdot 10^{-4}$
Total	50,1	$4,02 \cdot 10^{-4}$

L'évolution de la concentration en carbone organique total (COT) au cours de l'expérience de lixiviation conduite en conditions non saturées (Figure V.12) présente une allure similaire à celle observée en milieu saturé, avec une forte décroissance, suivie d'une diminution plus progressive jusqu'à atteindre un palier autour de 2 mg L^{-1} . Ce dernier reflète un état de régime permanent. Cette même tendance a été observée en conditions non saturées sur des colonnes de sols forestiers (Münch *et al.*, 2002).

La comparaison de l'évolution de la concentration en COT avec celle totale en HAP (Figure V.12) montre que la diminution de la concentration en HAP coïncide avec celle du COT. Cela avait été également le cas pour une autre étude de la littérature, avec une lixiviation en conditions non saturées sur une terre contaminée (Weigand *et al.*, 2001b).

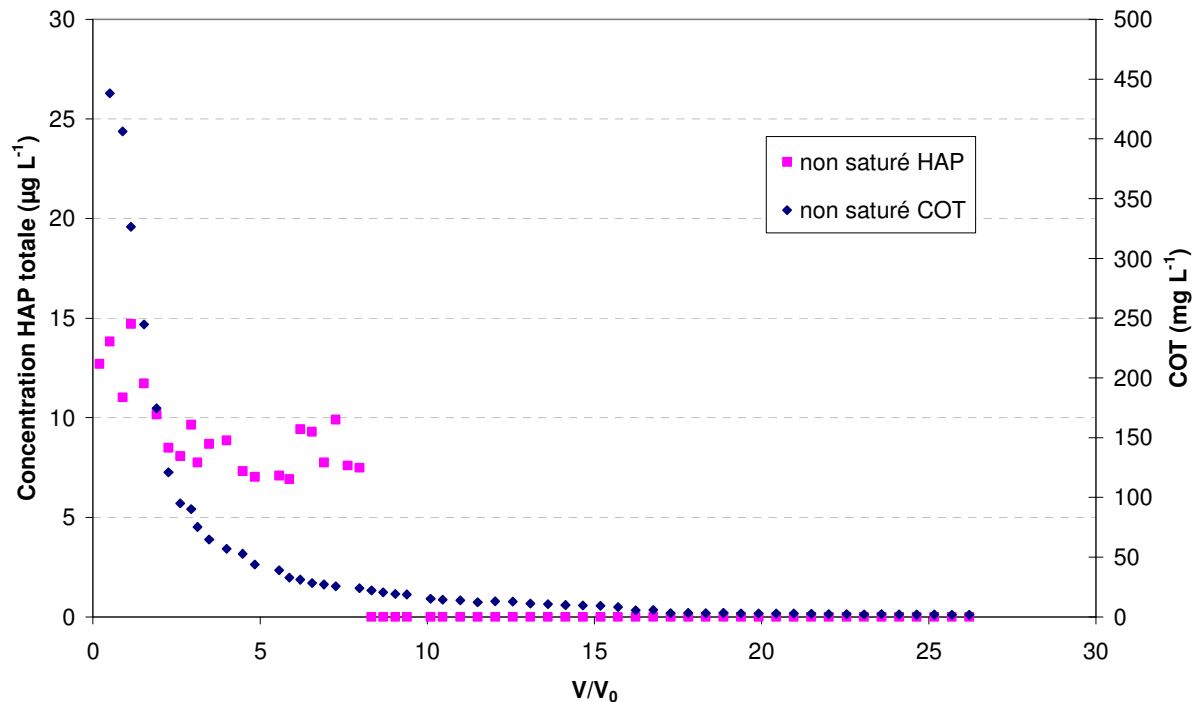


Figure V.12. Comparaison de l'évolution de la concentration en HAP et en COT en fonction du volume percolé réduit pour la lixiviation en conditions non saturées - débit de 3 mL min^{-1}

3.2. Comparaison du transport des HAP en milieu HOM saturé et non saturé

Le Tableau V.10 récapitule les résultats importants concernant les deux conditions de saturation étudiées, les bilans de matière sur les HAP ayant été effectués pour un même volume élué (de 5,6 L, soit environ $8 V_0$).

Tableau V.10. Récapitulatif des principaux résultats obtenus à l'issue des expériences en milieu HOM saturé ou non

	Saturé (0,5 μm)	Non saturé
q (cm min^{-1})	0,044	0,040
v (cm min^{-1})	0,090	0,086
θ	0,48 ($\pm 0,01$)	0,46 ($\pm 0,01$)
θ_m/θ	0,60	0,50
θ_m	0,29	0,23
θ_{im}	0,19	0,23
λ (cm)	1,9	0,5
Acénaphène (μg)	103	3
Fluoranthène (μg)	120	26
Pyrène (μg)	121	21
ACE + FLA + PYR (μg)	344	50
Total HAP (μg)	640	50

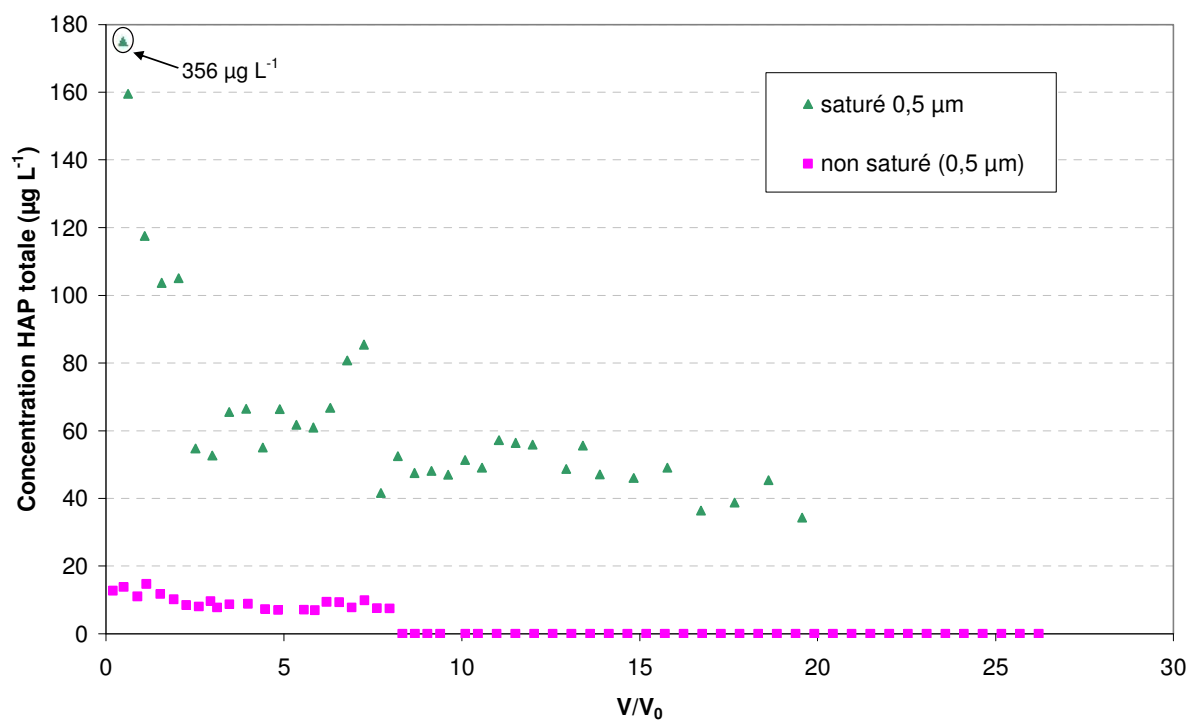


Figure V.13. Comparaison de l'évolution de la concentration totale en HAP en fonction du volume percolé réduit en milieu HOM saturé et non saturé

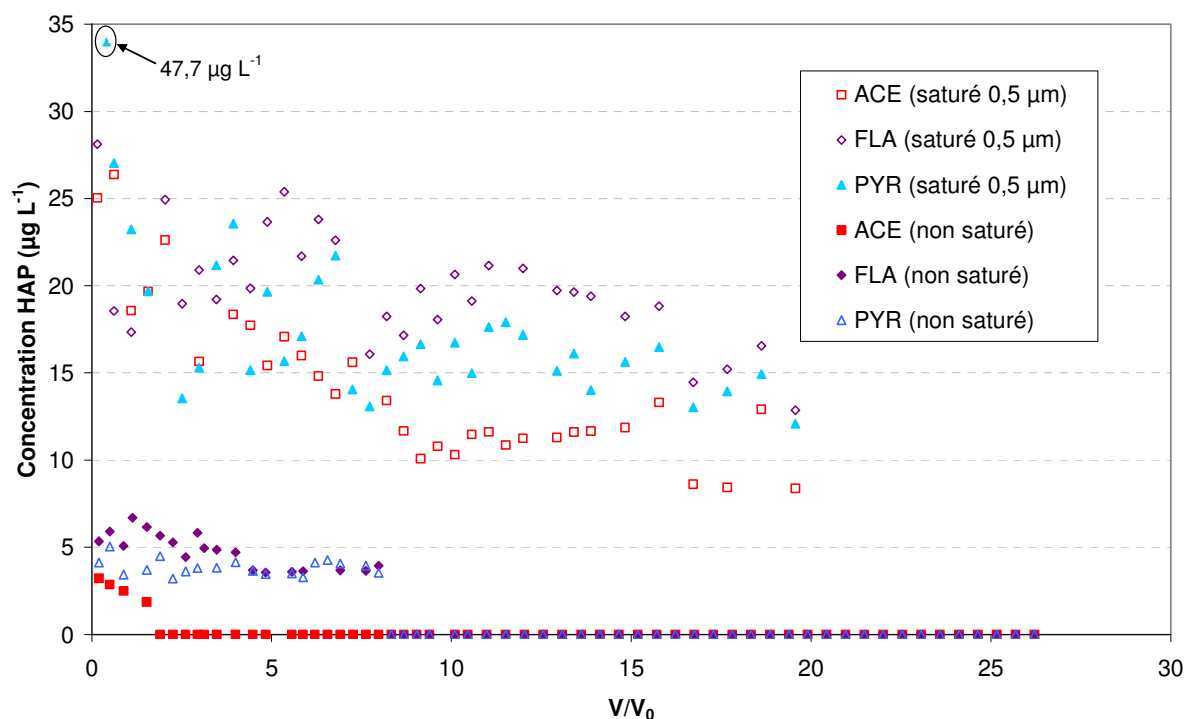


Figure V.14. Comparaison des courbes de percée en concentration de l'acénaphthène, du fluoranthène et du pyrène en milieu HOM saturé et non saturé

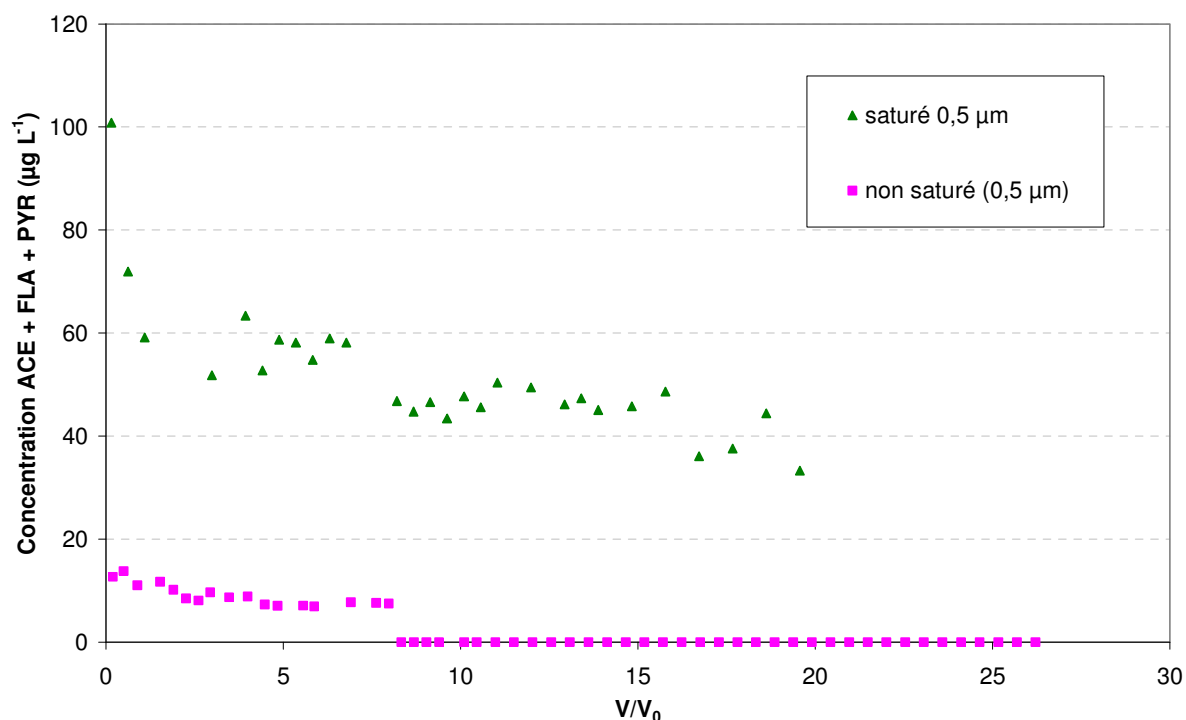


Figure V.15. Comparaison de l'évolution de la somme des concentrations en acénaphthène, fluoranthène et pyrène en fonction du volume percolé réduit en milieu HOM saturé et non saturé

La Figure V.13 permet de comparer la concentration en HAP totale dans les différentes conditions d'écoulement. On remarque une allure de courbes similaire pour les conditions saturées et non saturées avec une décroissance sur les 2-3 premiers V_0 élués, suivie d'un palier (voire une diminution lente) jusqu'à environ $8 V_0$, puis une seconde diminution pour atteindre une valeur constante. C'est également le cas pour la comparaison des courbes de percée de l'acénaphthène, du fluoranthène et du pyrène (Figure V.14), ainsi que pour la somme de ces trois composés (Figure V.15).

La grande différence entre les deux états de saturation réside dans la valeur de concentration totale des HAP, qui est beaucoup plus faible dans le cas de l'expérience en conditions non saturées, où seuls trois HAP ont pu être détectés dans les lixiviats.

Ces derniers sont présents à des niveaux très inférieurs à ceux de l'expérience en conditions saturées avec coupure à $0,5 \mu\text{m}$. On trouve ainsi en conditions d'écoulement non saturé environ 5 à 6 fois moins de fluoranthène et de pyrène et 34 fois moins d'acénaphthène, soit 7 fois moins de l'ensemble de ces trois HAP, et au total 13 fois moins de HAP (Tableau V.10).

Aucun composé lourd, à plus de 4 cycles, n'a été détecté en conditions non saturées. Ceci peut être dû au co-transport particulaire ou colloïdal de ces HAP, mis en évidence en conditions saturées, alors que les HAP de masses molaires plus faibles (ceux à trois cycles, ainsi que le fluoranthène et le pyrène à 4 cycles) migrent plutôt à l'état dissout. L'utilisation du fritté permet l'accès à la phase dissoute, et limite le transport particulaire, mis en évidence seulement pour le premier volume poreux élué en milieu saturé dans le cas des HAP les plus

lourds. La diminution du taux de saturation du milieu conduit à une forte baisse de la concentration des HAP transportés à l'état dissout.

La faible mobilisation des HAP en conditions non saturées pourrait être expliquée par la valeur de la teneur en eau mobile, plus petite que dans le cas de l'écoulement saturé, mais également par un passage de la solution d'alimentation diminué dans les macropores du fait de l'insaturation du milieu. Les pores de plus petite taille sont davantage impliqués dans l'écoulement non saturé, les HAP y sont plus fortement retenus par la matrice solide. Même si l'on reste proche de la saturation, l'eau qui participe à l'écoulement peut également éviter les zones hydrophobes et ainsi mobiliser moins de HAP.

Dans le même temps, le transport de particules ou colloïdes est facilité ici dans les deux conditions d'écoulement par la valeur du pH, stabilisée autour de 7-8 (Annexe V.4, Figure A.V.6), et par le débit élevé générant des forces de cisaillement importantes (Backhus *et al.*, 1993 ; Roy et Dzombak, 1996). Il est cependant d'autant plus favorisé en conditions saturées par la présence d'écoulements préférentiels, alors qu'avec une saturation partielle du milieu les colloïdes sont davantage retenus avec la plus large région d'eau immobile (Torkzaban *et al.*, 2008).

Une comparaison de l'évolution de la concentration en carbone organique total pour les trois expériences de lixiviation effectuées est donnée sur la Figure V.16.

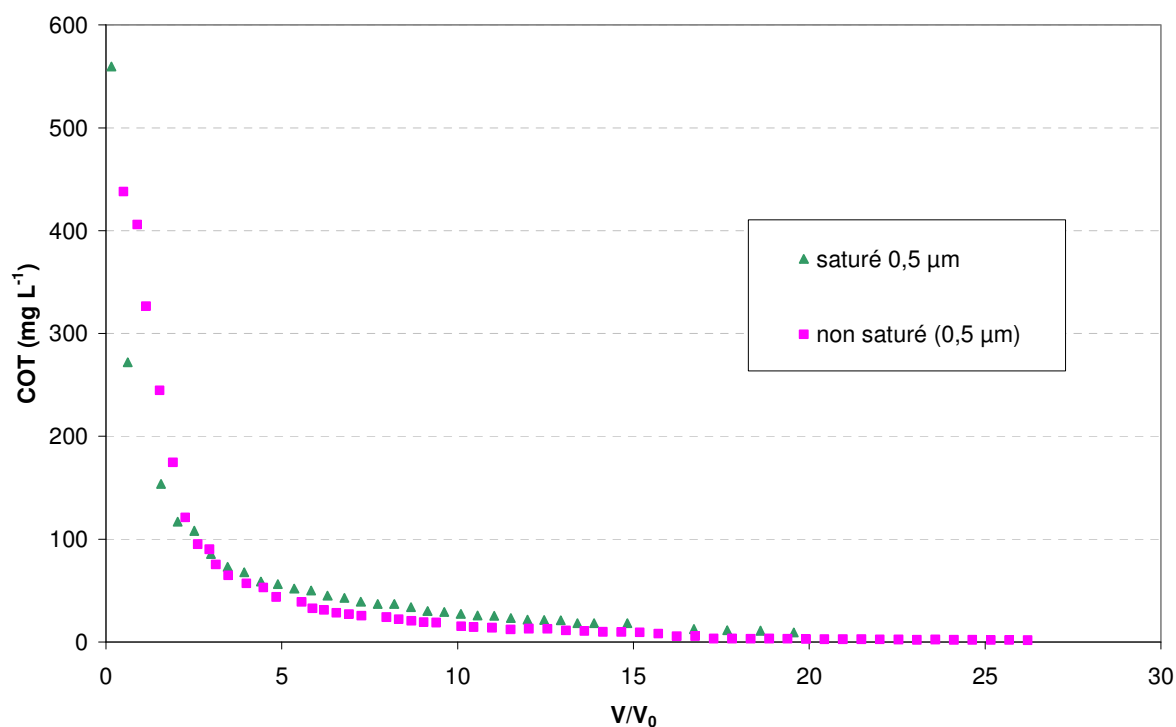


Figure V.16. Comparaison de l'évolution de la concentration en COT en fonction du volume percolé réduit pour les trois expériences de lixiviations effectuées avec le milieu HOM

Les courbes de percée du carbone organique total présentent ainsi une allure identique en conditions d'écoulement saturé et non saturé. La concentration en COT diminue d'abord fortement sur 4-5 V₀, puis plus progressivement jusqu'à atteindre une valeur constante faible.

Les valeurs de concentration élevées obtenues pour les premières fractions collectées sont attribuées au carbone organique facilement mobilisable, dont la sortie est conditionnée par les forces hydrodynamiques. Elles paraissent plus importantes en conditions non saturées, avant

2 V_0 élués, en raison du régime encore transitoire. Après 2 V_0 percolés, la concentration en COT est plus faible avec l'écoulement non saturé qu'avec les conditions saturées, comme ce qui avait été observé pour les HAP. Le transport particulaire ou colloïdal y est en effet moins facilité, avec la différence de répartition de l'écoulement dans la porosité entre les deux états de saturation.

Cependant la différence entre les deux courbes d'évolution du COT (Figure V.16) reste globalement faible. Le COT n'est ainsi pas un indicateur suffisant pour mettre en évidence des différences de comportement entre les deux conditions.

Les concentrations en HAP et COT évoluent de plus de manière concomitante dans les deux cas, avec une allure similaire de leur courbe de percée. En fin de lixiviation, la concentration constante, non nulle, obtenue dans les effluents dans le cas du COT, mais également pour certains HAP, reflète un état de régime stationnaire entre la mobilisation à partir de la phase solide et la migration avec la phase liquide mobile. Ceci semble indiquer une limitation d'ordre diffusionnelle.

Ce dernier comportement avait notamment pu être mis en évidence par des essais de lixiviations à écoulement interrompu dans la thèse de K. Benhabib (Benhabib, 2005) en conditions d'écoulement saturé, mais également par Totsche et son équipe pour le COT et les HAP associés à des colloïdes (Totsche *et al.*, 2006).

L'évolution du COT dans les deux conditions d'écoulement semble s'apparenter à une cinétique d'épuisement, que l'on peut exprimer par une relation de type exponentielle décroissante : $C_{cot} = a \cdot \exp(-k \cdot t)$, où $1/k$ correspond à un temps caractéristique du transfert. Cependant l'approche n'est pas satisfaisante sur l'ensemble de la courbe expérimentale, les exponentielles diffèrent à la fin de la phase de forte décroissance de la concentration en COT (Annexe V.4, Figure A.V.7). Des expériences complémentaires avec un écoulement interrompu devraient permettre de confirmer cette tendance.

Conclusion

Le transport de HAP dans différentes conditions de saturation en eau a ainsi pu être étudié lors d'expériences de lixiviation en colonnes de terre contaminée, en conditions contrôlées.

Nous avons pu mettre en évidence deux groupes de HAP, caractérisés par des processus de migration différents : ceux de plus faible masse molaire (ceux à 3 cycles, ainsi que le fluoranthène et le pyrène à 4 cycles), qui sont transportés à l'état dissous, et les plus lourds qui sont mobilisés en étant associés à des particules ou colloïdes de diamètre supérieur à $0,5 \mu\text{m}$.

Cependant la concentration de HAP dans les effluents est beaucoup plus faible en conditions non saturées, où seuls trois composés ont pu être détectés. Les caractéristiques hydrodynamiques du système jouent alors un rôle important, avec la répartition de la porosité entre une région d'eau mobile et une autre immobile. Les expériences en conditions saturées surestiment le risque de transfert des HAP par rapport à ce qui est strictement dissout. Le transport particulaire participe fortement à la migration des HAP en milieu saturé, mais peu en conditions non saturées, où les composés lourds ne sont pas détectés. Cette dernière observation résulte des conditions expérimentales utilisées, avec la présence d'un fritté de $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre de coupure et la mise en régime du système, l'écoulement étant ici forcé par rapport à la gravité d'une pluie dans les conditions naturelles.

Les courbes de percée des HAP, ainsi que celles du COT présentent par ailleurs des allures similaires en conditions d'écoulement saturé et non saturé. Une mesure de COT reste cependant insuffisante pour un diagnostic environnemental, étant donnée la faible différence observée entre les différentes conditions. Une caractérisation plus fine de cette matière organique serait alors nécessaire.

Nous avons également pu constater que ce sont les conditions transitoires (mise en eau du système) qui induisent le plus de transfert de HAP, or ce sont les plus fréquentes dans le milieu naturel, qui n'est généralement pas en régime permanent.

Dans les deux conditions de saturation, la fraction de HAP mobilisée reste faible par rapport à la teneur initiale de la terre. Ceci est d'autant plus le cas en conditions non saturées, reflétant une disponibilité moindre, avec la diminution de la teneur en eau participant à l'écoulement. Les concentrations en HAP mesurées dans les effluents restent cependant élevées sur le plan de l'analyse de risques, au-delà des normes imposées pour les eaux destinées à la consommation.

Cette approche en colonne de laboratoire offre ainsi une meilleure connaissance des processus régissant le transport de HAP dans les milieux naturels. Des recherches complémentaires restent cependant nécessaires, en particulier sur le transport particulaire des HAP. Des expériences à des vitesses d'écoulement et des teneurs en eau plus faibles, mais également à de plus grandes échelles (lysimètres), peuvent être envisagées pour confirmer les tendances observées.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

La contamination des eaux souterraines par les polluants dépend des processus de transport dans la terre non saturée. Or, la modélisation du transport en conditions non saturées est rarement abordée, notamment en raison des difficultés expérimentales qu'elle impose. La prévision du transport est alors souvent déduite de mesures faites en conditions saturées. Mais, pour des polluants offrant une très forte réactivité, tels que les HAP, cette approche ne permet pas une prédiction correcte de leur transport en milieu non saturé.

Les travaux que nous avons réalisés se destinaient à étudier le couplage chimie-transport dans les sols, dans différentes conditions de saturation en eau. Dans ce but, nous nous sommes appuyés sur un dispositif expérimental qui permet de contrôler la teneur en eau de colonnes de sol. Nous avons alors étudié le transport réactif à des teneurs en eau inférieures mais proches de la saturation : ces conditions permettant de simuler la majorité des situations d'humidité dans la terre non saturée.

Différents processus ont été considérés : l'échange de cations calcium-zinc sur un milieu modèle, la sorption et désorption d'un composé organique sur une terre non contaminée, le transport de HAP sur une terre industrielle polluée. Dans chaque cas, des expériences en colonne ont été conduites en conditions d'écoulement saturé et non saturé permanent, permettant tout d'abord la caractérisation de l'hydrodynamique par des traçages non réactifs, puis l'étude du couplage avec la réactivité par des expériences de transport réactif (échanges de cations, DTR, lixiviations). Une modélisation des courbes de percée obtenues a également été effectuée avec des codes de calculs connus, comme CXTFIT, utilisant les modèles de transport CDE et MIM.

Nous démontrons alors que le transport réactif est dépendant de la teneur en eau du milieu poreux. Il ne peut donc pas être prédit en conditions non saturées à partir d'essais en conditions saturées, qui peuvent surestimer le transport. En particulier, le transport de HAP est très faible en conditions non saturées par rapport à la saturation.

En effet, la série d'expériences que nous avons menée a conduit aux résultats suivants.

1) L'étude de l'échange de cations calcium-zinc sur un milieu modèle sable-argile, en faisant varier la teneur en eau dans une gamme proche de la saturation, a permis de montrer que la capacité d'échange cationique n'était pas modifiée par la baisse du taux de saturation. Pour le milieu poreux considéré, où la réactivité est uniformément distribuée, une même quantité de sites d'échange intervient dans les différentes conditions de saturation. Ainsi, pour cet exemple, dans la gamme de teneur en eau étudiée, le couplage entre la réactivité et l'hydrodynamique n'est globalement pas affecté par la diminution de la teneur en eau. Cette tendance reste à confirmer pour des systèmes plus proches des milieux naturels, afin de pouvoir être généralisée pour une analyse de risques du transport de métaux, tels que le zinc dans les sols.

2) L'étude de la sorption réversible d'un contaminant organique, le 9-ACA, sur une terre sablo-limoneuse en conditions d'écoulement saturé et non saturé a permis de montrer une influence de l'état de saturation du milieu sur la rétention du composé. Le coefficient de distribution K_d est plus élevé, lorsque la teneur en eau est plus faible ; traduisant une augmentation de la réactivité, à la différence de ce qui avait été observé pour l'échange de cations. Une plus forte sorption serait alors attendue en conditions non saturées pour des polluants organiques, conduisant donc à une plus faible mobilisation de ces composés.

3) L'étude du transport de HAP dans différentes conditions de saturation en eau, lors d'expériences de lixiviation en colonnes de terre contaminée, a tout d'abord permis la mise en évidence de deux groupes de composés, caractérisés par des processus de migration différents : ceux de plus faible masse molaire (ceux à 3 cycles, ainsi que le fluoranthène et le pyrène à 4 cycles), qui sont transportés à l'état dissous, et les plus lourds qui sont mobilisés en étant associés à des particules ou colloïdes de diamètre supérieur à $0,5 \mu\text{m}$. La concentration de HAP mesurée dans les effluents est beaucoup plus faible en conditions non saturées. Les expériences en conditions saturées surestiment le risque de transfert des HAP, ce qui est en accord avec les résultats obtenus pour la sorption/désorption du 9-ACA. Le transport particulaire participe fortement à la migration des HAP en milieu saturé, mais peu en conditions non saturées, du fait des conditions expérimentales utilisées, avec la présence d'un fritté de $0,5 \mu\text{m}$ de diamètre de coupure et la mise en régime du système. De plus, nous avons pu constater que ce sont les conditions transitoires qui induisent le plus de transfert de HAP, or ce sont les plus fréquentes dans le milieu naturel. La fraction de HAP mobilisée reste faible par rapport à la teneur initiale de la terre. Ceci est d'autant plus le cas en conditions non saturées, reflétant une disponibilité moindre, avec la diminution de la teneur en eau participant à l'écoulement. Les concentrations en HAP mesurées dans les effluents sont cependant élevées par rapport aux normes imposées pour les eaux destinées à la consommation.

L'étude effectuée dans ces trois cas de couplage chimie-transport, dans le cadre de la thèse, a donc permis une meilleure connaissance de l'influence de l'écoulement et de la teneur en eau sur le transport et l'adsorption de contaminants dans les milieux naturels. Le taux de saturation du milieu est ainsi un paramètre essentiel de la réactivité, en particulier en relation avec les matières organiques.

Dans chacun des cas étudiés, une différence a été observée dans le comportement hydrodynamique du système entre les conditions saturées et non saturées, avec une diminution de la dispersivité quand la teneur en eau diminue. Ceci est dû à la teneur majoritairement sableuse des trois milieux étudiés. De plus, dans les trois cas, les milieux sont caractérisés par une présence majoritaire de pores de grands diamètres et par une conductivité hydraulique à saturation plutôt élevée. Par ailleurs, une répartition de la porosité entre une région d'eau mobile et une autre immobile s'est imposée dans chacun des cas.

Les caractéristiques physiques du milieu, en particulier la granulométrie et l'hétérogénéité de structure, jouent un rôle important sur le transport des solutés dans la solution de sol, de même que ses propriétés hydrodynamiques, indépendamment des flux hydriques. Une conductivité hydraulique élevée et/ou des chemins d'écoulement préférentiels favorisent la mobilité des polluants. Sur le plan de la réactivité, l'hétérogénéité chimique des milieux doit également être prise en compte. Une caractérisation à plus petite échelle de cette hétérogénéité, en particulier de la matière organique, dans les conditions testées, pourrait être effectuée par la suite pour mieux comprendre les différences observées.

Les différents cas de couplage interaction-écoulement considérés dans notre étude ont cependant été étudiés sur des matériaux différents, les conclusions peuvent donc être encore difficilement généralisées. Une poursuite du travail sur un même matériau pourrait alors être envisagée.

Des recherches complémentaires restent également nécessaires à des vitesses d'écoulement et des teneurs en eau plus faibles, pour confirmer les tendances observées. La connaissance du transport particulaire des HAP doit en particulier être améliorée.

Par ailleurs, il pourrait être envisagé d'étendre le domaine d'étude de la zone non saturée aux écoulements transitoires, afin d'évaluer l'impact de cycles d'infiltration/redistribution de l'eau sur le transport réactif.

Pour s'approcher davantage des conditions naturelles, le passage à des plus grandes échelles pourra également être effectué, en utilisant par exemple des lysimètres ou par des expériences de terrain. L'étude de la pollution mixte HAP et métaux en conditions non saturées pourra aussi être abordée.

Références Bibliographiques

- Abdel-Mottaleb, M. S. A., H. R. Galal, A. F. M. Dessouky, M. El-Naggar, D. Mekkawi, S. S. Ali and G. M. Attya (2000). "Fluorescence and photostability studies of anthracene-9-carboxylic acid in different media." International Journal of Photoenergy **2**(1): 47-53.
- Abu, A. and S. Smith (2006). "Mechanistic characterization of adsorption and slow desorption of phenanthrene aged in soils." Environmental Science & Technology **40**(17): 5409-5414.
- Allaire-Leung, S. E., S. C. Gupta and J. F. Moncrief (2000a). "Water and solute movement in soil as influenced by macropore characteristics: 1. Macropore continuity." Journal of Contaminant Hydrology **41**(3-4): 283-301.
- Allaire-Leung, S. E., S. C. Gupta and J. F. Moncrief (2000b). "Water and solute movement in soil as influenced by macropore characteristics: 2. Macropore tortuosity." Journal of Contaminant Hydrology **41**(3-4): 303-315.
- Amellal, S., A. Boivin, C. Perrin Ganier and M. Schiavon (2006). "High sorption of phenanthrene in agricultural soils." Agronomy for Sustainable Development **26**(2): 99-106.
- Angove, M. J., B. B. Johnson and J. D. Wells (1997). "Adsorption of cadmium(II) on kaolinite." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **126**(2-3): 137-147.
- Appert-Collin, J. C. (1999). Contribution à l'analyse des risques liés au transport d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques dans les milieux poreux naturels : du système modèle à l'échantillon de sol pollué. Nancy, INPL.
- Appert-Collin, J. C., S. Dridi-Dhaouadi, M. O. Simonnot and M. Sardin (1999). "Nonlinear sorption of naphthalene and phenanthrene during saturated transport in natural porous media." Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere **24**(6): 543-548.
- Ardois, C. and S. Szenknect (2005). "Capability of the Kd model to predict radionuclides behaviour and transport in unsaturated columns under steady flow conditions." Radioprotection **40**(1): 53-59.
- Arya, L. M., F. J. Leij, P. J. Shouse and M. T. van Genuchten (1999a). "Relationship between the hydraulic conductivity function and the particle-size distribution." Soil Science Society of America Journal **63**(5): 1063-1070.
- Arya, L. M., F. J. Leij, M. T. Van Genuchten and P. J. Shouse (1999b). "Scaling parameter to predict the soil water characteristic from particle-size distribution data." Soil Science Society of America Journal **63**(3): 510-519.
- Arya, L. M. and J. F. Paris (1981). "A physicoempirical model to predict the soil moisture characteristic from particle-size distribution and bulk density data." Soil Science Society of America Journal **45**: 1023-1030.

- Atanassova, I. and G. W. Brummer (2004). "Polycyclic aromatic hydrocarbons of anthropogenic and biopedogenic origin in a colluviated hydromorphic soil of Western Europe." Geoderma **120**(1-2): 27-34.
- Backhus, D. A., J. N. Ryan, D. M. Groher, J. K. MacFarlane and P. M. Gschwend (1993). "Sampling colloids and colloid-associated contaminants in ground water." Ground Water **31**(3): 466-79.
- Barbour, S. L. (1998). "Nineteenth Canadian Geotechnical Colloquium: The soil-water characteristic curve: a historical perspective." Canadian Geotechnical Journal **35**(5): 873-894.
- Barriuso, E., R. Calvet, M. Schiavon and G. Soulas (1996). "Les pesticides et les polluants organiques des sols. Transformations et dissipation." Etude et Gestion des sols **3**(4): 279-296.
- Barrow, N. J. and B. R. Whelan (1998). "Comparing the effects of pH on the sorption of metals by soil and by goethite, and on uptake by plants." European Journal of Soil Science **49**(4): 683 - 692.
- Basile, A. and G. D'Urso (1997). "Experimental corrections of simplified methods for predicting water retention curves in clay-loamy soils from particle-size determination." Soil Technology **10**(3): 261-272.
- Bastet, G., A. Bruand, P. Quélin and I. Cousin (1998). "Estimation des propriétés de rétention en eau des sols à l'aide de fonctions de pédotransfert (FPT) : Une analyse bibliographique." Etude et gestion des sols **5**(1): 1-24.
- Bayard, R., L. Barna, B. Mahjoub and R. Gourdon (2000). "Influence of the presence of PAHs and coal tar on naphtalene sorption in soils." Journal of Contaminant Hydrology **46**(1-2): 61-80.
- Bear, J. (1972). Dynamics of Fluids in Porous Media. New-York, American Elsevier.
- Benhabib, K. (2005). Transport dans les sols de cokerie de HAP issus de particules de goudron de houille. Nancy, INPL.
- Benhabib, K., M. O. Simonnot and M. Sardin (2006). "PAHs and organic matter partitioning and mass transfer from coal tar particles to water." Environmental Science & Technology **40**(19): 6038 -6043.
- Beven, K. and P. Germann (1982). "Macropores and water flow in soils " Water Resources Research **18**(5): 1311-1325.
- Bigorre, F., D. Tessier and G. Pédro (2000). "Contribution des argiles et des matières organiques a la rétention de l'eau dans les sols. Signification et rôle fondamental de la capacité d'échange en cations." Comptes Rendus de l'Academie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science **330**(4): 245-250.
- Blanc, P., A. Saada and P. Baranger (2006). "A nonlinear parametric model for phenanthrene sorption." Journal of Colloid and Interface Science **299**(1): 14-21.

- Bolt, G. H. (1967). "Cation-exchange equations used in soil science - A review." Netherland Journal of Agricultural Science **15**: 81-103.
- Bond, W. J. and P. J. Wierenga (1990). "Immobile water during solute transport in unsaturated sand columns." Water Resources Research **26**(10): 2475-2481.
- Borgesen, C. D., O. H. Jacobsen, S. Hansen and M. G. Schaap (2006). "Soil hydraulic properties near saturation, an improved conductivity model." Journal of Hydrology **324**(1-4): 40-50.
- Bouchard, D. C. (1998). "Organic cosolvent effects on the sorption and transport of neutral organic chemicals." Chemosphere **36**(8): 1883-1892.
- Bromly, M., C. Hinz and L. A. G. Aylmore (2007). "Relation of dispersivity to properties of homogeneous saturated repacked soil columns." European Journal of Soil Science **58**(1): 293-301.
- Brooks, R. H. and A. T. Corey (1964). Hydraulic properties of porous media. Hydrology Papers No. 3. Fort Collins, Colorado, Colorado State University.
- Brown, D. G., C. D. Knightes and C. A. Peters (1999). "Risk assessment for polycyclic aromatic hydrocarbons NAPLs using component fractions." Environmental Science and Technology **33**(24): 4357-4363.
- Bruand, A., O. Duval, H. Gaillard, R. Darthout and M. Jamagne (1996). "Variabilité des propriétés de rétention en eau des sols : importance de la densité apparente " Etude et Gestion des Sols **3**(1): 27-40.
- Brusseau, M. L., R. E. Jessup and P. S. C. Rao (1991a). "Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes." Environmental Science & Technology **25**(1): 134-142.
- Brusseau, M. L., T. Larsen and T. H. Christensen (1991b). "Rate-limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials." Water Resources Research **27**(6): 1137-1145.
- Buchter, B., C. Hinz, M. Flury and H. Flühler (1995). "Heterogeneous flow and solute transport in an unsaturated stony soil monolith." Soil Science Society of America Journal **59**(1): 14-21.
- Buchter, B., C. Hinz, M. Gfeller and H. Flühler (1996). "Cadmium transport in an unsaturated stony subsoil monolith." Soil Science Society of America Journal **60**(3): 716-721.
- Burdine, N. T. (1953). "Relative permeability calculations from pore-size distribution data." Petroleum Transactions, American Institute of Mining and Metallurgical Engineering (AIME) **198**: 71-77.
- Buttle, J. M. and D. G. Leigh (1997). "The influence of artificial macropores on water and solute transport in laboratory soil columns." Journal of Hydrology **191**(1-4): 290-313.

- Calvet, R. (2003a). Le sol Propriétés et fonctions - Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces, Editions France Agricole.
- Calvet, R. (2003b). Le sol Propriétés et fonctions - Tome 2 : Phénomènes physiques et chimiques, Applications agronomiques et environnementales, Editions France Agricole.
- Caron, G., I. H. Suffet and T. Belton (1985). "Effect of dissolved organic carbon on the environmental distribution of nonpolar organic compounds." Chemosphere **14**(8): 993-1000.
- Celis, R., M. Real, M. C. Hermosín and J. Cornejo (2005). "Sorption and leaching behaviour of polar aromatic acids in agricultural soils by batch and column leaching tests." European Journal of Soil Science **56**(3): 287-297.
- Chen, D., B. Xing and W. Xie (2007). "Sorption of phenanthrene, naphthalene and o-xylene by soil organic matter fractions." Geoderma **139**(3-4): 329-335.
- Chen, G. and M. Flury (2005). "Retention of mineral colloids in unsaturated porous media as related to their surface properties." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **256**(2-3): 207-216.
- Chen, X., M. Vancloster and G. Pan (2002). "Impact of soil water flux on vadose zone solute transport parameters." Communications in Soil Science and Plant Analysis **33**(3-4): 479-492.
- Chi, F.-H. and G. L. Amy (2004). "Transport of anthracene and benz(a)anthracene through iron-quartz and three aquifer materials in laboratory columns." Chemosphere **55**(4): 515-524.
- Chiou, C. T. and D. E. Kile (1998). "Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations." Environmental Science and Technology **32**(3): 338-343.
- Chiou, C. T., S. E. McGroddy and D. E. Kile (1998). "Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments." Environmental Science and Technology **32**(2): 264-269.
- Choi, H. and M. Y. Corapcioglu (1997). "Transport of a non-volatile contaminant in unsaturated porous media in the presence of colloids." Journal of Contaminant Hydrology **25**(3-4): 299-324.
- Chossat, J.-C. (2005). La mesure de la conductivité hydraulique dans les sols - Choix des méthodes, Tec et Doc, Hermès - Lavoisier.
- Comegna, V., A. Coppola and A. Sommella (1999). "Nonreactive solute transport in variously structured soil materials as determined by laboratory-based time domain reflectometry (TDR)." Geoderma **92**(3-4): 167-184.
- Comegna, V., A. Coppola and A. Sommella (2001). "Effectiveness of equilibrium and physical non-equilibrium approaches for interpreting solute transport through undisturbed soil columns." Journal of Contaminant Hydrology **50**(1-2): 121-138.

- Coppola, A. (2000). "Unimodal and bimodal descriptions of hydraulic properties for aggregated soils." Soil Science Society of America Journal **64**(4): 1252-1262.
- Corapcioglu, M. Y. and H. Choi (1996). "Modeling colloid transport in unsaturated porous media and validation with laboratory column data." Water Resources Research **32**(12): 3437-3449.
- Cornelissen, G., O. Gustafsson, T. D. Bucheli, M. T. O. Jonker, A. A. Koelmans and P. C. M. van Noort (2005). "Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation." Environmental Science and Technology **39**(18): 6881-6895.
- Cornelissen, G., P. C. M. van Noort and H. A. J. Govers (1998). "Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: A study using model sorbents." Environmental Science & Technology **32**(20): 3124-3131.
- Crist, J. T., Y. Zevi, J. F. McCarthy, J. A. Throop and T. S. Steenhuis (2005). "Transport and retention mechanisms of colloids in partially saturated porous media." Vadose Zone Journal **4**(1): 184-195.
- Crosnier, J. (1999). Devenir de la pollution métallique drainée par les eaux pluviales. Influence du compartiment microbien et des alternances de dessiccation/réhumectation sur le transfert du zinc dans la zone non saturée du sol. Vaulx en Velin, Université Claude Bernard - Lyon I.
- Danckwerts, P. V. (1953). "Continuous flow systems. Distribution of residence times " Chemical Engineering Science **2**(1): 1-13.
- de Jonge, L. W., C. Kjaergaard and P. Moldrup (2004). "Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: An introduction " Vadose Zone Journal **3**(2): 321-325.
- De Smedt, F., F. Wauters and J. Sevilla (1986). "Study of tracer movement through unsaturated sand." Geoderma **38**(1-4): 223-236.
- De Smedt, F. and P. J. Wierenga (1979). "Mass transfer in porous media with immobile water." Journal of Hydrology **41**(1-2): 59-67.
- De Souza e Silva, P. T. (2007). Etude des procédés d'oxydation avancée pour le traitement de sols pollués par des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques. Recife, Brésil, co-tutelle INPL et UFPE
- DeNovio, N. M., J. E. Saiers and J. N. Ryan (2004). "Colloid movement in unsaturated porous media: Recent advances and future directions." Vadose Zone Journal **3**(2): 338-351.
- DeSimone, L. A., B. L. Howes and P. M. Barlow (1997). "Mass-balance analysis of reactive transport and cation exchange in a plume of wastewater-contaminated groundwater." Journal of Hydrology **203**(1-4): 228-249.

- Diaw, E. H. B., F. Lehmann and P. Ackerer (2001). "Modélisation du transport d'un soluté réactif en milieux poreux non saturés ; Modeling a non-conservative solute transfer in unsaturated porous media." Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science **333**(2): 129-132.
- Doick, K. J., P. Burauel, K. C. Jones and K. T. Semple (2005). "Distribution of aged 14C-PCB and 14C-PAH residues in particle-size and humic fractions of an agricultural soil." Environmental Science & Technology **39**(17): 6575-6583.
- Dridi-Dhaouadi, S. (1997). Contribution à l'étude du transport des hydrocarbures polyaromatiques en milieux poreux naturels saturés. Nancy, INPL.
- Dubus, I. G., E. Barriuso and R. Calvet (2001). "Sorption of weak organic acids in soils: clofencet, 2,4-D and salicylic acid." Chemosphere **45**(6-7): 767-774.
- Dzombak, D. A. and F. M. Morel (1990). Surface complexation modeling : Hydrous ferric oxyde, Wiley & sons.
- Ellsworth, T. R., P. J. Shouse, T. H. Skaggs, J. A. Jobes and J. Fargerlund (1996). "Solute transport in unsaturated soil : experimental design, parameter estimation, and model discrimination." Soil Science Society of America Journal **60**(2): 397-407.
- Enell, A., F. Reichenberg, P. Warfvinge and G. Ewald (2004). "A column method for determination of leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged contaminated soil." Chemosphere **54**(6): 707-715.
- Escrig, I. and I. Morell (1998). "Effect of calcium on the soil adsorption of cadmium and zinc in some Spanish sandy soils." Water, Air, and Soil Pollution **105**(3-4): 507-520.
- FAO (2006). World reference base for soil resources 2006. A framework for international classification, correlation and communication. World soil resources reports. Rome.
- Farrah, H., D. Hatton and W. F. Pickering (1980). "The affinity of metal ions for clay surfaces." Chemical Geology **28**: 55-68.
- Farrah, H. and W. F. Pickering (1977). "Influence of clay-solute interactions on aqueous heavy metal ion levels." Water, Air, & Soil Pollution **8**: 189-197.
- Fauré, M. H., M. Sardin and P. Vitorge (1996). "Transport of clay particles and radioelements in a salinity gradient: experiments and simulations." Journal of Contaminant Hydrology **21**(1-4): 255-267.
- Fesch, C., P. Lehmann, S. B. Haderlein, C. Hinz, R. P. Schwarzenbach and H. Fluhler (1998a). "Effect of water content on solute transport in a porous medium containing reactive micro-aggregates." Journal of Contaminant Hydrology **33**(1-2): 211-230.
- Fesch, C., W. Simon, S. B. Haderlein, P. Reichert and R. P. Schwarzenbach (1998b). "Nonlinear sorption and nonequilibrium solute transport in aggregated porous media: Experiments, process identification and modeling." Journal of Contaminant Hydrology **31**(3-4): 373-407.

- Février, L. (2001). Transfert d'un mélange Zn-Cd-Pb dans un dépôt fluvio-glaciaire carbonate. Approche en colonnes de laboratoire. Lyon, INSA.
- Feyen, J., D. Jacques, A. Timmerman and J. Vanderborght (1998). "Modelling water flow and solute transport in heterogeneous soils: A review of recent approaches." Journal of Agricultural Engineering Research **70**(3): 231-256.
- Fredlund, D. G. and A. Xing (1994). "Equations for the soil-water characteristic curve." Canadian Geotechnical Journal **31**(4): 521-532.
- Gaillardon, P. (1996). "Influence of soil moisture on long-term sorption of diuron and isoproturon by soil." Pesticide science **47**(4): 347-354.
- Gaines, G. L. and H. C. Thomas (1953). "Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange sorption." The Journal of Chemical Physics **64**: 714-718.
- Gamerding, A. P. and D. I. Kaplan (2001). "Physical and chemical determinants of colloid transport and deposition in water-unsaturated sand and Yucca Mountain tuff material." Environmental Science & Technology **35**(12): 2497 -2504.
- Gamerding, A. P., D. I. Kaplan and C. T. Resch (1998). Uranium(VI) sorption and transport in unsaturated, subsurface Hanford site sediments - Effect of moisture content and sediment texture:
Final report for subtask 2b. Washington, US Department of Energy.
- Gamerding, A. P., D. I. Kaplan, D. M. Wellman and R. J. Serne (2001a). "Two-region flow and decreased sorption of Uranium (VI) during transport in Hanford groundwater and unsaturated sands." Water Resources Research **37**(12): 3155–3162.
- Gamerding, A. P., D. I. Kaplan, D. M. Wellman and R. J. Serne (2001b). "Two-region flow and rate-limited sorption of Uranium (VI) during transport in an unsaturated silt loam." Water Resources Research **37**(12): 3147–3153.
- Gao, B., J. E. Saiers and J. N. Ryan (2004). "Deposition and mobilization of clay colloids in unsaturated porous media." Water Resources Research **40**(8): W08602/1-W08602/8.
- Gao, Y., W. Xiong, W. Ling, X. Wang and Q. Li (2007). "Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on sorption of phenanthrene by soils." Journal of Hazardous Materials **140**(1-2): 138-144.
- Gao, Y., W. Xiong, W. Ling and J. Xu (2006). "Sorption of phenanthrene by soils contaminated with heavy metals." Chemosphere **65**(8): 1355-1361.
- García-Miragaya, J. and M. Dávalos (1986). "Sorption and desorption of Zn on Ca-Kaolinite." Water, Air, & Soil Pollution **27**(3-4): 217-224.

- Gaston, L. A. and H. M. Selim (1991). "Predicting cation mobility in kaolinitic media based on exchange selectivities of kaolinite." Soil Science Society of America Journal **55**(5): 1255-1261.
- Gaudet, J. P., H. Jegat, G. Vachaud and P. J. Wierenga (1977). "Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand." Soil Science Society of America Journal **41**(4): 665-671.
- Gauthier, T. D., W. R. Seitz and C. L. Grant (1987). "Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc values." Environmental Science & Technology **21**(3): 243-248.
- Gawlik, B. M., A. Lamberty, J. Pauwels, W. E. H. Blum, A. Mentler, B. Bussian, O. Eklo, K. Fox, W. Kördel, D. Hennecke, T. Maurer, C. Perrin-Ganier, J. Pflugmacher, E. Romero-Taboada, G. Szabo and H. Muntau (2003). "Certification of the European reference soil set (IRMM-443 - EUROSOILS). Part I. Adsorption coefficients for atrazine, 2,4-D and lindane." The Science of The Total Environment **312**(1-3): 23-31.
- Girard, M. C., C. Walter, J. Berthelin, J. C. Remy and J. L. Morel (2005). Sols et environnement. Cours et études de cas, Dunod.
- Goldberg, S., L. J. Criscenti, D. R. Turner, J. A. Davis and K. J. Cantrell (2007). "Adsorption-desorption processes in subsurface reactive transport modeling." Vadose Zone Journal **6**(3): 407-435.
- Gounaris, V., P. R. Anderson and T. M. Holsen (1993). "Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate." Environmental Science & Technology **27**(7): 1381 - 1387.
- Grathwohl, P. (1990). "Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons : implications on Koc correlations." Environmental Science and Technology **24**(11): 1687-1693.
- Grathwohl, P., W. Pyka and P. Merkel (1994). Desorption of organic pollutants (PAHs) from contaminated aquifer material. IAHR/AIRH symposium on transport and reactive processes in aquifers, Zurich.
- Griffioen, J. W., D. A. Barry and J.-Y. Parlange (1998). "Interpretation of two-region model parameters." Water Resources Research **34**(3): 373-384.
- Grolimund, D., K. Barmettler and M. Borkovec (2001). "Release and transport of colloidal particles in natural porous media 2. Experimental results and effects of ligands." Water Resources Research **37**(3): 571-582.
- Grolimund, D. and M. Borkovec (2001). "Release and transport of colloidal particles in natural porous media 1. Modeling." Water Resources Research **37**(3): 559-570.
- Grolimund, D. and M. Borkovec (2006). "Release of colloidal particles in natural porous media by monovalent and divalent cations." Journal of Contaminant Hydrology **87**(3-4): 155-175.

- Grolimund, D., M. Borkovec, K. Barmettler and H. Sticher (1996). "Colloid-facilitated transport of strongly sorbing contaminants in natural porous media : A laboratory column study." Environmental Science & Technology **30**(10): 3118 - 3123.
- Gu, X. and L. J. Evans (2008). "Surface complexation modelling of Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) adsorption onto kaolinite." Geochimica et Cosmochimica Acta **72**(2): 267-276.
- Guber, A. K., W. J. Rawls, E. V. Shein and Y. A. Pachepsky (2003). "Effect of soil aggregate size distribution on water retention." Soil Science **168**(4): 223-233.
- Guimont, S., C. Perrin-ganier, B. Real and M. Schiavon (2005). "Effects of soil moisture and treatment volume on bentazon mobility in soil." Agronomy for Sustainable Development **25**(2): 323-329
- Gunasekara, A. S. and B. Xing (2003). "Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter : Importance of aromatic and aliphatic components." Journal of Environmental Quality **32**(1): 240-246.
- Hami, M., K. Gueraoui, A. Hammoumi, G. Zeggwagh and M. El Hatri (2001). "Modélisation numérique unidimensionnelle de transport de soluté dans un milieu poreux non saturé." Journal of Hydraulic Research **39**(1): 33-39.
- Hardy, N., I. Shainberg, M. Gal and R. Keren (1983). "The effect of water quality and storm sequence upon infiltration rate and crust formation." European Journal of Soil Science **34**(4): 665-676.
- Harmand, B. (1996). Contribution à la compréhension des processus de transport de colloïdes en milieu naturel poreux ou fracturé. Application à la rétention de particules de latex dans un sable. Nancy, INPL.
- Harter, R. D. and R. Naidu (2001). "An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils." Soil Science Society of America Journal **65**(3): 597-612.
- Hartmann, A., W. Grassele and R. Horn (1998). "Cation exchange processes in structured soils at various hydraulic properties." Soil and Tillage Research **47**(1-2): 67-72.
- Hassanizadeh, S. M., M. A. Celia and H. K. Dahle (2002). "Dynamic effect in the capillary pressure-saturation relationship and its impacts on unsaturated flow." Vadose Zone Journal **1**: 38-57.
- Hatzinger, P. B. and M. Alexander (1995). "Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability." Environmental Science and Technology **29**(2): 537-545.
- Haws, N. W., W. P. Ball and E. J. Bouwer (2006). "Modeling and interpreting bioavailability of organic contaminant mixtures in subsurface environments." Journal of Contaminant Hydrology **82**(3-4): 255-292.

- Hawthorne, S. B., D. G. Poppendieck, C. B. Grabanski and R. C. Loehr (2002). "Comparing PAH availability from manufactured gas plant soils and sediments with chemical and biological tests. 1. PAH release during water desorption and supercritical carbon dioxide extraction." Environmental Science and Technology **36**(22): 4795-4803.
- He, Z. L., M. Zhang, X. E. Yang and P. J. Stoffella (2006). "Release behavior of Copper and Zinc from sandy soils " Soil Science Society of America Journal **70**(5): 1699-1707.
- Heidmann, I., I. Christl, C. Leu and R. Kretzschmar (2005). "Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling." Journal of Colloid and Interface Science **282**(2): 270-282.
- Helfferich, F. (1962). Ion exchange. New-York, NY, MacGraw-Hill.
- Helweg, C., T. Nielsen and P. E. Hansen (1997). "Determination of Kow of substituted Polycyclic Aromatic Compounds." Polycyclic Aromatic Compounds **12**(3): 187-200.
- Henderson, D. E., A. D. Reeves, K. J. Beven and N. A. Chappell (1996). "Flow separation in undisturbed soil using multiple anionic tracers. Part 2. Steady-state core-scale rainfall and return flows and determination of dispersion parameters." Hydrological Processes **10**(11): 1451 - 1465.
- Hendrickx, J. M. H. and M. Flury (2001). Uniform and preferential flow mechanisms in the vadose zone. Conceptual models of flow and transport in the fractured vadose zone, National Academy of Sciences: 149-187.
- Herbert, B. E., P. M. Bertsch and J. M. Novak (1993). "Pyrene sorption by water-soluble organic carbon." Environmental Science & Technology **27**(2): 398-403.
- Hinz, C. (2001). "Description of sorption data with isotherm equations." Geoderma **99**(3-4): 225-243.
- Horn, A. L., R.-A. Düring and S. Gäth (2005). "Comparison of the prediction efficiency of two pedotransfer functions for soil cation-exchange capacity." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **168**(3): 372-374.
- Huang, W., P. Peng, Z. Yu and J. Fu (2003). "Effects of organic matter heterogeneity on sorption and desorption of organic contaminants by soils and sediments." Applied Geochemistry **18**(7): 955-972.
- Huang, W., M. A. Schlautman and W. J. J. Weber (1996). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains." Environmental Science and Technology **30**(10): 2993-3000.
- Huang, W. and W. J. J. Weber (1997). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains." Environmental Science and Technology **31**(9): 2562-2569.

- Huang, W. and W. J. J. Weber (1998). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration dependent sorption rates." Environmental Science and Technology **32**(22): 3549-3555.
- Huang, W., H. Yu and W. J. J. Weber (1998). "Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments. 1. A comparative analysis of experimental protocols." Journal of Contaminant Hydrology **31**(1-2): 129-148.
- Hutchison, J. M., J. C. Seaman, S. A. Aburime and D. E. Radcliffe (2003). "Chromate transport and retention in variably saturated soil columns." Vadose Zone Journal **2**(4): 702-714.
- Hwang, S., N. Ramirez, T. J. Cutright and L. K. Ju (2003). "The role of soil properties in pyrene sorption and desorption." Water, Air, & Soil Pollution **143**(1-4): 65-80.
- Hwang, S. I. and S. P. Hong (2006). "Estimating relative hydraulic conductivity from lognormally distributed particle-size data." Geoderma **133**(3-4): 421-430.
- Hwang, S. I. and S. E. Powers (2003). "Using particle-size distribution models to estimate soil hydraulic properties." Soil Science Society of America Journal **67**(4): 1103-1112.
- Ikhsan, J., B. B. Johnson and J. D. Wells (1999). "A comparative study of the adsorption of transition metals on kaolinite." Journal of Colloid and Interface Science **217**(2): 403-410.
- Jacobsen, O. H., P. Moldrup, H. de Jonge and L. W. de Jonge (1998). "Mobilization and transport of natural colloids in a macroporous soil." Physics and Chemistry of The Earth **23**(2): 159-162.
- Jacques, D., J. Simunek, D. Mallants and M. T. van Genuchten (2006). "Operator-splitting errors in coupled reactive transport codes for transient variably saturated flow and contaminant transport in layered soil profiles." Journal of Contaminant Hydrology **88**(3-4): 197-218.
- James, R. V. and J. Rubin (1986). "Transport of chloride ion in a water-unsaturated soil exhibiting anion exclusion." Soil Science Society of America Journal **50**(5): 1142-1149.
- Jann, S. (2005). Polycyclic aromatic hydrocarbons released from a coal tar-contaminated gravelly soil under laboratory and natural conditions, Technische Universität München.
- Jarvis, N. J. (2007). "A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: principles, controlling factors and consequences for water quality." European Journal of Soil Science **58**(3): 523-546.
- Jarvis, N. J., K. G. Villholth and B. Ulén (1999). "Modelling particle mobilization and leaching in macroporous soil." European Journal of Soil Science **50**(4): 621-632.
- Jarvis, N. J., L. Zavattaro, K. Rajkai, W. D. Reynolds, P. A. Olsen, M. McGechan, M. Mecke, B. Mohanty, P. B. Leeds-Harrison and D. Jacques (2002). "Indirect estimation of near-saturated hydraulic conductivity from readily available soil information." Geoderma **108**(1-2): 1-17.

- Jauzein, M., C. Andre, R. Margrita, M. Sardin and D. Schweich (1989). "A flexible computer code for modelling transport in porous media : IMPACT." Geoderma **44**(2-3): 95-113.
- Jenkins, M. B. and L. W. Lion (1993). "Mobile bacteria and transport of polynuclear aromatic hydrocarbons in porous media." Applied and Environmental Microbiology **59**(10): 3306-3313.
- Jewett, D. G., B. E. Logan, R. G. Arnold and R. C. Bales (1999). "Transport of *Pseudomonas fluorescens* strain P17 through quartz sand columns as a function of water content." Journal of Contaminant Hydrology **36**(1-2): 73-89.
- Jin, Y., Y. Chu and Y. Li (2000). "Virus removal and transport in saturated and unsaturated sand columns." Journal of Contaminant Hydrology **43**(2): 111-128.
- Johnson, C. E. (2002). "Cation exchange properties of acid forest soils of the northeastern USA." European Journal of Soil Science **53**(2): 271-282.
- Johnson, M. D., W. Huang, Z. Dang and W. J. J. Weber (1999). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 12. Effects of subcritical water extraction and alterations of soil organic matter on sorption equilibria." Environmental Science and Technology **33**(10): 1657-1663.
- Johnson, M. D., T. M. Keinath and W. J. J. Weber (2001). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and modeling of phenanthrene desorption rates." Environmental Science and Technology **35**(8): 1688-1695.
- Johnson, M. D. and W. J. J. Weber (2001). "Rapid prediction of long-term rates of contaminant desorption from soils and sediments." Environmental Science & Technology **35**(2): 427-433.
- Johnson, W. P. and G. L. Amy (1995). "Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments." Environmental Science and Technology **29**(3): 807-817.
- Jonassen, K. E. N. (2003). Determination of physico-chemical constants in sorption of polycyclic aromatic compounds to soil organic matter - investigated by use of soil organic matter HPLC columns. Roskilde, Denmark, Roskilde University.
- Jouannin, F. (2004). Etude de la mobilité des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) contenus dans un sol industriel pollué. Lyon, INSA.
- Kakizaki, H., C. Aonuma and K. Nakatani (2007). "Mass transfer of weak acid in nanometer-sized pores of octadecylsilyl-silica gel." Journal of Colloid and Interface Science **307**(1): 166-171.
- Kan, A. T., G. Fu and M. B. Tomson (1994). "Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction." Environmental Science and Technology **28**(5): 859-867.

- Karapanagioti, H. K., D. A. Sabatini, S. Kleineidam, P. Grathwohl and B. Ligouis (1999). "Phenanthrene sorption with heterogeneous organic matter in a Landfill aquifer material." Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere **24**(6): 535-541.
- Karickhoff, S. W. (1981). "Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils." Chemosphere **10**(8): 833-846
- Karickhoff, S. W., D. S. Brown and T. A. Scott (1979). "Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments." Water Research **13**(3): 241-248.
- Karimi-Lotfabad, S., M. A. Pickard and M. R. Gray (1996). "Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil." Environmental Science and Technology **30**(4): 1145-1151.
- Kim, Y.-J. and M. Osako (2003). "Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil." Chemosphere **51**(5): 387-395.
- Kimura, K., G. Amy, J. E. Drewes, T. Heberer, T.-U. Kim and Y. Watanabe (2003). "Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes." Journal of Membrane Science **227**(1-2): 113-121.
- Kjaergaard, C., L. W. de Jonge, P. Moldrup and P. Schjønning (2004a). "Water-dispersible colloids: Effects of measurement method, clay content, initial soil matric potential, and wetting rate." Vadose Zone Journal **3**(2): 403-412.
- Kjaergaard, C., P. Moldrup, L. W. de Jonge and O. H. Jacobsen (2004b). "Colloid mobilization and transport in undisturbed soil columns. II. The role of colloid dispersibility and preferential flow " Vadose Zone Journal **3**(2): 424-433
- Kjaergaard, C., T. G. Poulsen, P. Moldrup and L. W. de Jonge (2004c). "Colloid mobilization and transport in undisturbed soil columns. I. Pore structure characterization and tritium transport." Vadose Zone Journal **3**(2): 413-423.
- Kleineidam, S., H. Rügner, B. Ligouis and P. Grathwohl (1999). "Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene." Environmental Science and Technology **33**(10): 1637-1644.
- Klute, A. and C. Dirksen (1986). Hydraulic conductivity and diffusivity. Methods of soil analysis, Part 1 : physical and mineralogical methods. Madison (USA), American Society of Agronomy : Soil Science Society of America.
- Knabner, P., K. U. Totsche and I. Kögel-Knabner (1996). "The modeling of reactive solute transport with sorption to mobile and immobile sorbents. 1. Experimental evidence and model development." Water Resources Research **32**(6): 1611-1622.
- Kögel-Knabner, I. and K. U. Totsche (1998). "Influence of dissolved and colloidal phase humic substances on the transport of hydrophobic organic contaminants in soils." Physics and Chemistry of The Earth **23**(2): 179-185.

- Kosugi, K., J. W. Hopmans and J. H. Dane (2002). Parametric models. Methods of Soil Analysis. Part 4. Physical Methods. Madison (USA), Soil Science Society of America Book Series.
- Kottler, B. D. and M. Alexander (2001). "Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil." Environmental pollution **113**(3): 293-298.
- Kretzschmar, R., K. Barmettler, D. Grolimund, Y. Yan, M. Borkovec and H. Sticher (1997). "Experimental determination of colloid deposition rates and collision efficiencies in natural porous media." Water Resources Research **33**(5): 1129-1137.
- Kretzschmar, R., M. Borkovec, D. Grolimund and M. Elimelech (1999). "Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport." Advances in Agronomy **66**: 121-193.
- Kretzschmar, R. and H. Sticher (1997). "Transport of humic-coated iron oxide colloids in a sandy soil: Influence of Ca²⁺ and trace metals." Environmental Science & Technology **31**(12): 3497 -3504.
- Kretzschmar, R. and H. Sticher (1998). "Colloid transport in natural porous media: Influence of surface chemistry and flow velocity." Physics and Chemistry of The Earth **23**(2): 133-139.
- Kuechler, R. and K. Noack (2002). "Transport of reacting solutes through the unsaturated zone." Transport in Porous Media **49**(3): 361-375.
- Kutílek, M. and D. R. Nielsen (1994). Soil Hydrology. Cremlingen-Destedt, Germany, Catena Verlag.
- Laegdsmand, M., K. G. Villholth, M. Ullum and K. H. Jensen (1999). "Processes of colloid mobilization and transport in macroporous soil monoliths." Geoderma **93**(1-2): 33-59.
- Lafolie, F., C. Hayot and D. Schweich (1997). "Experiments on solute transport in aggregated porous media: Are diffusions within aggregates and hydrodynamic dispersion independent?" Transport in Porous Media **29**(3): 281-307.
- Laor, Y., W. J. Farmer, Y. Aochi and P. F. Strom (1998). "Phenanthrene binding and sorption to dissolved and to mineral-associated humic acid." Water Research **32**(6): 1923-1931.
- Lee, C.-L., L.-J. Kuo, H.-L. Wang and P.-C. Hsieh (2003). "Effects of ionic strength on the binding of phenanthrene and pyrene to humic substances: three-stage variation model." Water Research **37**(17): 4250-4258.
- Lee, J., L. S. Hundal, R. Horton and M. L. Thompson (2002). "Sorption and transport behavior of naphthalene in an aggregated soil." Journal of Environmental Quality **31**(5): 1716-1721.
- Lee, M.-K. and J. A. Saunders (2003). "Effects of pH on metals precipitation and sorption: Field bioremediation and geochemical modeling approaches." Vadose Zone Journal **2**(2): 177-185.

- Lefèvre, F. (1996). Etude du transport transitoire de transuraniens dans un sol - Etude expérimentale et modélisation tenant compte de la spéciation. Nancy, INPL.
- Leij, F. J., W. B. Russell and S. M. Lesch (1997). "Closed-form expressions for water retention and conductivity data." Ground Water **35**(5): 848-858.
- Lenhard, R. J., J. C. Parker and S. Mishra (1989). "On the correspondence between Brooks-Corey and van Genuchten models." Journal of Irrigation and Drainage Engineering **115**(4): 744-751.
- Lenhart, J. J. and J. E. Saiers (2002). "Transport of silica colloids through unsaturated porous media: Experimental results and model comparisons." Environmental Science and Technology **36**(4): 769-777.
- Lenhart, J. J. and J. E. Saiers (2004). "Adsorption of natural organic matter to air-water interfaces during transport through unsaturated porous media." Environmental Science & Technology **38**(1): 120-126.
- Levin, J. M., J. S. Herman, G. M. Hornberger and J. E. Saiers (2006). "Colloid mobilization from a variably saturated, intact soil core." Vadose Zone Journal **5**(2): 564-569.
- Lide, D. R. (1995). Handbook of chemistry and physics, CRC Press.
- Liedl, R. and T. Ptak (2003). "Modelling of diffusion-limited retardation of contaminants in hydraulically and lithologically nonuniform media." Journal of Contaminant Hydrology **66**(3-4): 239-259.
- Lim, P. C., S. L. Barbour and D. G. Fredlund (1998). "The influence of degree of saturation on the coefficient of aqueous diffusion." Canadian Geotechnical Journal **35**(5): 811-827.
- Limousin, G., J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes and M. Krimissa (2007). "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement." Applied Geochemistry **22**(2): 249-275.
- LSE (2006). Mesure de l'humidité des sols à différents pF. Mode opératoire MO-LSE-004 Version 1.
- Ludwig, B., F. Beese and K. Michel (2005). "Modelling cation transport and pH buffering during unsaturated flow through intact subsoils." European Journal of Soil Science **56**(5): 635-645.
- Ludwig, B. and A. Kölbl (2002). "Modelling cation exchange in columns of disturbed and undisturbed subsoil." European Journal of Soil Science **53**(4): 645-653.
- Ludwig, B. and A. Kölbl (2003). "Modeling cation exchange in an undisturbed subsoil at different flux rates." Soil Science **168**(4): 253-266.
- Lundstedt, S. (2003). Analysis of PAHs and their transformation products in contaminated soil and remedial processes. Umeå (Sweden), Umeå University.

- Luo, L., S. Zhang, Y. Ma, P. Christie and H. Huang (2008). "Facilitating effects of metal cations on phenanthrene sorption in soils." Environmental Science & Technology **42**(7): 2414-2419.
- Luthy, R. G., G. R. Aiken, M. L. Brusseau, S. D. Cunningham, P. M. Gschwend, J. J. Pignatello, M. Reinhard, S. J. Traina, W. J. J. Weber and J. C. Westall (1997). "Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents." Environmental Science and Technology **31**(12): 3341-3347.
- Ma, C. and R. A. Eggleton (1999). "Cation exchange capacity of kaolinite." Clays and Clay Minerals **47**(2): 174-180.
- Mace, A., D. L. Rudolph and R. G. Kachanoski (1998). "Suitability of parametric models to describe the hydraulic properties of an unsaturated coarse sand and gravel." Ground Water **36**(3): 465-475.
- Maciejewski, S. (1993). "Numerical and experimental study of solute transport in unsaturated soils." Journal of Contaminant Hydrology **14**(3-4): 193-206.
- MacKay, A. A. and P. M. Gschwend (2001). "Enhanced concentrations of PAHs in groundwater at a coal tar site." Environmental Science and Technology **35**(7): 1320-1328.
- Mackay, D., W. Y. Shui and K. C. Ma (1992). Illustrated Handbook of physical-chemical properties and environmental fate of organic chemicals, Lewis, Boca Raton.
- Magee, B. R., L. W. Lion and A. T. Lemley (1991). "Transport of dissolved organic macromolecules and their effect on the transport of phenanthrene in porous media." Environmental Science and Technology **25**(2): 323-331.
- Maraqa, M. (2001). "Effects of fundamental differences between batch and miscible displacement techniques on sorption distribution coefficient." Environmental Geology **41**(1-2): 219-228.
- Maraqa, M. A., R. B. Wallace and T. C. Voice (1997). "Effects of degree of water saturation on dispersivity and immobile water in sandy soil columns." Journal of Contaminant Hydrology **25**(3-4): 199-218.
- Maraqa, M. A., R. B. Wallace and T. C. Voice (1999a). "Effect of water saturation on retardation of ground-water contaminants." Journal of Environmental Engineering **125**(8): 697-704.
- Maraqa, M. A., R. B. Wallace and T. C. Voice (1999b). "Effects of residence time and degree of water saturation on sorption nonequilibrium parameters." Journal of Contaminant Hydrology **36**(1-2): 53-72.
- Marcos, L. (2001). Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles, Université de Nantes.

- Marschner, B. (1998). "DOM-enhanced mobilization of Benzo(a)pyrene in a contaminated soil under different chemical conditions." Physics and Chemistry of The Earth **23**(2): 199-203.
- Marschner, B., R. Winkler and D. Jödemann (2005). "Factors controlling the partitioning of pyrene to dissolved organic matter extracted from different soils." European Journal of Soil Science **56**(3): 299-306.
- Matsubayashi, U., L. P. Devkota and F. Takagi (1997). "Characteristics of the dispersion coefficient in miscible displacement through a glass beads medium." Journal of Hydrology **192**(1-4): 51-64.
- Maxin, C. R. and I. Kögel-Knabner (1995). "Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter." European Journal of Soil Science **46**(2): 193-204.
- McCarthy, J. F. and B. D. Jimenez (1985). "Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and dissociation." Environmental Science & Technology **19**(11): 1072-1076.
- McCarthy, J. F. and L. D. McKay (2004). "Colloid transport in the subsurface past, present, and future challenges " Vadose Zone Journal **3**(2): 326-337.
- McCarthy, J. F. and J. M. Zachara (1989). "Subsurface transport of contaminants." Environmental Science & Technology **23**(5): 496 - 502.
- McDowell-Boyer, L. M. (1992). "Chemical mobilization of micron-sized particles in saturated porous media under steady flow conditions." Environmental Science & Technology **26**(3): 586-593.
- Means, J. C., S. G. Wood, J. J. Hassett and W. L. Banwart (1980). "Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils." Environmental Science and Technology **14**(12): 1524-1528.
- Means, J. C., S. G. Wood, J. J. Hassett and W. L. Banwart (1982). "Sorption of amino- and carboxy-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils." Environmental Science & Technology **16**(2): 93 - 98.
- Miller, M. M., S. P. Wasik, G. L. Huang, W. Y. Shiu and D. Mackay (1985). "Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility." Environmental Science and Technology **19**(6): 522-529.
- Mishurov, M., A. Yakirevich and N. Weisbrod (2008). "Colloid transport in a heterogeneous partially saturated sand column." Environmental Science & Technology **42**(4): 1066-1071.
- Miyazaki, T. (1996). "Bulk density dependence of air entry suctions and saturated hydraulic conductivities of soils " Soil Science **161**(8): 484-490.
- Morel, R. (1996). Les sols cultivés. Paris, Lavoisier.

- Mualem, Y. (1976). "A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media." Water Resources Research **12**(3): 513-522.
- Müller, S., K. U. Totsche and I. Kögel-Knabner (2007). "Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces." European Journal of Soil Science **58**(4): 918-931.
- Münch, J.-M., K. U. Totsche and K. Kaiser (2002). "Physicochemical factors controlling the release of dissolved organic carbon from columns of forest subsoils." European Journal of Soil Science **53**(2): 311-320.
- Mukherji, S., C. A. Peters and W. J. J. Weber (1997). "Mass transfer of polynuclear aromatic hydrocarbons from complex DNAPL mixtures." Environmental Science and Technology **31**(2): 416-423.
- Murphy, E. M. and J. M. Zachara (1995). "The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater." Geoderma **67**(1-2): 103-124.
- Murphy, E. M., J. M. Zachara and S. C. Smith (1990). "Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds." Environmental Science and Technology **24**(10): 1507-1516.
- Musy, A. and M. Soutter (1991). Physique du sol. Lausanne, Collection gérer l'environnement. Presses polytechniques et universitaires romandes.
- Nam, K. and M. Alexander (1998). "Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: tests with model solids." Environmental Science and Technology **32**(1): 71-74.
- Nam, K., N. Chung and M. Alexander (1998). "Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene." Environmental Science & Technology **32**(23): 3785-3788.
- Nissinen, A., H. Ilvesniemi and N. Tanskanen (1998). "Apparent cation-exchange equilibria in podzolic forest soils." European Journal of Soil Science **49**(1): 121-132.
- Nkedi-Kizza, P., P. S. C. Rao and A. G. Hornsby (1985). "Influence of organic cosolvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils." Environmental Science & Technology **19**(10): 975 - 979.
- Nützmann, G., S. Maciejewski and K. Joswig (2002). "Estimation of water saturation dependence of dispersion in unsaturated porous media: experiments and modelling analysis." Advances in Water Resources **25**(5): 565-576.
- Ochsner, T. E., B. M. Stephens, W. C. Koskinen and R. S. Kookana (2006). "Sorption of a hydrophilic pesticide: Effects of soil water content." Soil Science Society of America Journal **70**(6): 1991-1997.
- Ouvrard, S., D. Lapole and J.-L. Morel (2006). "Root exudates impact on phenanthrene availability." Water, Air, & Soil Pollution: Focus **6**(3-4): 343-352.

- Pachepsky, Y. A. and W. J. Rawls (2003). "Soil structure and pedotransfer functions." European Journal of Soil Science **54**(3): 443-451.
- Padilla, I. Y., T. C. J. Yeh and M. H. Conklin (1999). "The effect of water content on solute transport in unsaturated porous media." Water Resources Research **35**(11): 3303-3313.
- Pallud, C. (2000). Etude multi-échelles du fonctionnement hydrodynamique et microbiologique d'un sol soumis à un apport de solutés : application à l'ammonium et au 2,4-D. Grenoble, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- Pan, B., B. S. Xing, W. X. Liu, S. Tao, X. M. Lin, X. M. Zhang, Y. X. Zhang, Y. Xiao, H. C. Dai and H. S. Yuan (2006). "Distribution of sorbed phenanthrene and pyrene in different humic fractions of soils and importance of humin." Environmental Pollution **143**(1): 24-33.
- Pang, L. and M. Close (1999). "Field-scale physical non-equilibrium transport in an alluvial gravel aquifer." Journal of Contaminant Hydrology **38**(4): 447-464.
- Parker, J. C., J. B. Kool and M. T. van Genuchten (1985). "Determining soil hydraulic properties from one-step outflow experiments by parameter estimation: II. Experimental studies." Soil Science Society of America Journal **49**: 1354-1359.
- Parkhurst, D. L. and C. A. J. Appelo (1999). User's guide to PHREEQC (version 2) a computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigations.
- Pedit, J. A. and C. T. Miller (1995). "Heterogeneous sorption processes in subsurface systems. 2. Diffusion modeling approaches." Environmental Science & Technology **29**(7): 1766-1772.
- Peinemann, N., N. M. Amiotti, P. Zalba and M. B. Villamil (2000). "Effect of clay minerals and organic matter on the cation exchange capacity of silt fractions." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **163**(1): 47-52.
- Pignatello, J. J. (1998). "Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants." Advances in Colloid and Interface Science **76-77**: 445-467.
- Pignatello, J. J. and B. Xing (1996). "Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles." Environmental Science & Technology **30**(1): 1-11.
- Plassard, F., T. Winiarski and M. Petit-Ramel (2000). "Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies." Journal of Contaminant Hydrology **42**(2-4): 99-111.
- Poole, S. K. and C. F. Poole (1999). "Chromatographic models for the sorption of neutral organic compounds by soil from water and air." Journal of Chromatography A **845**(1-2): 381-400.
- Porro, I., M. E. Newman and F. M. Dunnivant (2000). "Comparison of batch and column methods for determining Strontium distribution coefficients for unsaturated transport in basalt." Environmental Science & Technology **34**(9): 1679 -1686.

- Pörschmann, J. and J. Plugge (1999). "Extraction of polar and hydrophobic pollutants using accelerated solvent extraction (ASE)." Fresenius Journal of Analytical Chemistry **364**(7): 643-644.
- Powis, V. B. M. (2001). Modification of soil hydraulic properties by roots. Silsoe, Cranfield University.
- Prechtel, A., P. Knabner, E. Schneid and K. U. Totsche (2002). "Simulation of carrier-facilitated transport of phenanthrene in a layered soil profile." Journal of Contaminant Hydrology **56**(3-4): 209-225.
- Raber, B. and I. Kögel-Knabner (1997). "Influence of origin and properties of dissolved organic matter on the partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)." European Journal of Soil Science **48**(3): 443-455.
- Raber, B., I. Kögel-Knabner, C. Stein and D. Klem (1998). "Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons to dissolved organic matter from different soils." Chemosphere **36**(1): 79-97.
- Rahman, M. M., R. Liedl and P. Grathwohl (2004). "Sorption kinetics during macropore transport of organic contaminants in soils: Laboratory experiments and analytical modeling." Water Resources Research **40**(1): W01503.
- Rawls, W. J., Y. A. Pachepsky, J. C. Ritchie, T. M. Sobecki and H. Bloodworth (2003). "Effect of soil organic carbon on soil water retention." Geoderma **116**(1-2): 61-76.
- Rollin, C., H. Baroudi and F. Benslimane (2001). "Groundwater risk assessment for a Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) contaminated site ; benchmarking and validation of numerical transport models." Progress in Water Resources **3**(Water Pollution VI): 47-55.
- Rood, A. S. (2004). "A mixing-cell model for assessment of contaminant transport in the unsaturated zone under steady-state and transient flow conditions." Environmental Engineering Science **21**(6): 661-677.
- Rousseau, M., L. Di Pietro, R. Angulo-Jaramillo, D. Tessier and B. Cabibel (2004). "Preferential transport of soil colloidal particles: Physicochemical effects on particle mobilization." Vadose Zone Journal **3**(1): 247-261.
- Roussel, T. (2001). Etude expérimentale et modélisation de la propagation d'une onde de concentration alcaline issue d'une matrice cimentière à travers l'argilite du site du Laboratoire Meuse Haute-Marne. Nancy, INPL.
- Roy, S. B. and D. A. Dzombak (1996). "Colloid release and transport processes in natural and model porous media." Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **107**: 245-262.
- Rügner, H., S. Kleineidam and P. Grathwohl (1999). "Long term sorption kinetics of phenanthrene in aquifer materials." Environmental Science and Technology **33**(10): 1645-1651.

- Rutherford, D. W., C. T. Chiou and D. E. Kile (1992). "Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds." Environmental Science and Technology **26**(2): 336-340.
- Sabbah, I., M. Rebhun and Z. Gerstl (2004). "An independent prediction of the effect of dissolved organic matter on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbons." Journal of Contaminant Hydrology **75**(1-2): 55-70.
- Saeki, K., S.-I. Wada and M. Shibata (2004). "Ca²⁺-Fe²⁺ and Ca²⁺-Mn²⁺ exchange selectivity of kaolinite, montmorillonite, and illite." Soil Science **169**(2): 125-132.
- Saison, C., C. Perrin-Ganier, S. Amellal, J.-L. Morel and M. Schiavon (2004). "Effect of metals on the adsorption and extractability of ¹⁴C-phenanthrene in soils." Chemosphere **55**(3): 477-485.
- Saponaro, S., L. Bonomo, G. Petruzzelli, L. Romele and M. Barbafieri (2002). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) slurry phase bioremediation of a Manufacturing Gas Plant (MGP) site aged soil." Water, Air, & Soil Pollution **135**(1-4): 219-236.
- Sardin, M., D. Schweich, F. J. Leij and M. T. van Genuchten (1991). "Modelling the non equilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: a review." Water Resources Research **27**(9): 2287-2307.
- Saxton, K. E. and W. J. Rawls (2006). "Soil water characteristic estimates by texture and organic matter for hydrologic solutions." Soil Science Society of America Journal **70**(5): 1569-1578.
- Schaap, M. G. and M. T. van Genuchten (2005). "A modified Mualem–van Genuchten formulation for improved description of the hydraulic conductivity near saturation." Vadose Zone Journal **5**(1): 27-34.
- Schafer, A., P. Ustohal, H. Harms, F. Stauffer, T. Dracos and A. J. B. Zehnder (1998). "Transport of bacteria in unsaturated porous media." Journal of Contaminant Hydrology **33**(1-2): 149-169.
- Schindler, P. W. and W. Stumm (1987). The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals. Aquatic surface chemistry: Chemical processes at the particle-water interface. New-York, John Wiley & Sons: 83-110.
- Schlautman, M. A. and J. J. Morgan (1993). "Effects of aqueous chemistry on the binding of polycyclic aromatic hydrocarbons by dissolved humic materials." Environmental Science & Technology **27**(5): 961-969.
- Schoen, R., J. P. Gaudet and T. Bariac (1999). "Preferential flow and solute transport in a large lysimeter, under controlled boundary conditions." Journal of Hydrology **215**(1-4): 70-81.
- Scholtus, N. (2003). Altération pédogénétique des argilites du Callovo-Oxfordien soumises à la végétalisation. Nancy, INPL.

- Schüth, C. and P. Grathwohl (1994). Nonequilibrium transport of PAHs: A comparison of column and batch experiments. IAHR/AIRH symposium on transport and reactive processes in aquifers, Zurich.
- Schwartz, R. C., K. J. McInnes, A. S. R. Juo, L. P. Wilding and D. L. Reddell (1999). "Boundary effects on solute transport in finite soil columns." Water Resources Research **35**(3): 671-681.
- Schwarzenbach, R. P., P. M. Gschwend and D. M. Imboden (2003). Environmental Organic Chemistry, John Wiley & Sons.
- Schweich, D. and M. Sardin (1981). "Adsorption, partition, ion exchange and chemical reaction in batch reactors or in columns - A review." Journal of Hydrology **50**: 1-33.
- Semra, S. (2003). Dispersion réactive en milieu poreux naturel. Nancy, INPL.
- Semra, S., M. Sardin and M. O. Simonnot (2008). "Effect of chemical heterogeneity on adsorbed solute dispersion at column scale." AIChE Journal **54**(4): 950 - 956.
- Sen, T. K. and K. C. Khilar (2006). "Review on subsurface colloids and colloid-associated contaminant transport in saturated porous media." Advances in Colloid and Interface Science **119**(2-3): 71-96.
- Seyfried, M. S. and P. S. C. Rao (1987). "Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: preferential flow effects." Soil Science Society of America Journal **51**(6): 1434-1444.
- Shimajima, E. and M. L. Sharma (1995). "The influence of pore water velocity on transport of sorptive and non-sorptive chemicals through an unsaturated sand." Journal of Hydrology **164**(1-4): 239-261.
- Sillers, W. S., D. G. Fredlund and N. Zakerzahh (2001). "Mathematical attributes of some soil-water characteristic curve models." Geotechnical and Geological Engineering **19**(3-4): 243-283.
- Simonnot, M. O. and S. Ouvrard (2005). "Multicomponent anion exchange with a resin having weakly and strongly basic groups." Chemical Engineering Science **60**: 1849-1858.
- Sims, R. C. and M. R. Overcash (1983). "Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems." Residue Reviews **88**: 1-68.
- Simunek, J., C. He, L. Pang and S. A. Bradford (2006). "Colloid-facilitated solute transport in variably saturated porous media." Vadose Zone Journal **5**(3): 1035-1047.
- Simunek, J., N. J. Jarvis, M. T. Van Genuchten and A. Gardenas (2003). "Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone." Journal of Hydrology **272**(1-4): 14-35.

- Simunek, J., M. Sejna and M. T. van Genuchten (1998). The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media, Version 2.0. Riverside, California, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS.
- Simunek, J. and M. T. van Genuchten (2008). "Modeling nonequilibrium flow and transport processes using HYDRUS." Vadose Zone Journal **7**(2): 782-797.
- Sparks, D. L. (2001). "Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers." Geoderma **100**(3-4): 303-319.
- Spohrer, K., L. Herrmann, J. Ingwersen and K. Stahr (2005). "Applicability of uni- and bimodal retention functions for water flow modeling in a tropical Acrisol." Vadose Zone Journal **5**(1): 48-58.
- Sposito, G. (1981). Cation exchange in soils : an historical perspective. Chemistry in the soil environment. D. E. Baker.
- Sposito, G. (1989). The chemistry of soils. New York, Oxford University Press Inc.
- Srivastava, P., B. Singh and M. Angove (2005). "Competitive adsorption behavior of heavy metals on kaolinite." Journal of Colloid and Interface Science **290**(1): 28-38.
- Steeffel, C. I. (2004). Reactive transport modeling of multicomponent cation exchange at the laboratory and field scale. Conceptual model development for subsurface reactive transport modeling of inorganic contaminants, radionuclides, and nutrients, Albuquerque, New Mexico (USA).
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface : processes at the mineral-water and particle-water interface in natural systems. New-York, John Wiley & Sons.
- Stumm, W. and J. J. Morgan (1981). Aquatic chemistry : an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. New York, Wiley & Sons.
- Suarez, D. L. and J. Simunek (1996). "Solute transport modeling under variably saturated water flow conditions." Reviews in Mineralogy **34**(Reactive Transport in Porous Media): 229-268.
- Swanton, S. W. (1995). "Modelling colloid transport in groundwater; the prediction of colloid stability and retention behaviour." Advances in Colloid and Interface Science **54**: 129-208.
- Szenknect, S. (2003). Transfert de radioéléments en zone non saturée. Etude expérimentale et modélisation appliquées au Site Pilote de Tchernobyl. Grenoble, Université Joseph Fourier - Grenoble I.
- Szenknect, S., C. Ardois, J.-P. Gaudet and V. Barthès (2005). "Reactive transport of ⁸⁵Sr in a chernobyl sand column: static and dynamic experiments and modeling." Journal of Contaminant Hydrology **76**(1-2): 139-165.
- Teppen, B. J. and D. M. Miller (2006). "Hydration energy determines isovalent cation exchange selectivity by clay minerals." Soil Science Society of America Journal **70**(1): 31-40.

- Thibaud, C., C. Erkey and A. Akgerman (1993). "Investigation of the effect of moisture on the sorption and desorption of chlorobenzene and toluene from soil." Environmental Science & Technology **27**(12): 2373-2380.
- Toride, N., M. Inoue and F. J. Leij (2003). "Hydrodynamic dispersion in an unsaturated dune sand." Soil Science Society of America Journal **67**(3): 703-712.
- Toride, N., F. J. Leij and M. T. van Genuchten (1995). The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments, Version 2.0. Riverside, California, U.S. Salinity Laboratory, USDA, ARS.
- Torkzaban, S., S. A. Bradford, M. T. van Genuchten and S. L. Walker (2008). "Colloid transport in unsaturated porous media: The role of water content and ionic strength on particle straining." Journal of Contaminant Hydrology **96**(1-4): 113-127.
- Totsche, K. U., J. Danzer and I. Kögel-Knabner (1997). "Dissolved organic matter-enhanced retention of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil miscible displacement experiments." Journal of Environmental Quality **26**(4): 1090-1100.
- Totsche, K. U., S. Jann and I. Kögel-Knabner (2006). "Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, dissolved organic carbon, and suspended matter from disturbed NAPL-contaminated gravelly soil material " Vadose Zone Journal **5**(1): 469-479.
- Totsche, K. U., S. Jann and I. Kögel-Knabner (2007). "Single event-driven export of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and suspended matter from coal tar-contaminated soil " Vadose Zone Journal **6**(2): 233-243.
- Totsche, K. U., I. Kögel-Knabner, B. Haas, S. Geisen and R. Scheibke (2003). "Preferential flow and aging of NAPL in the unsaturated soil zone of a hazardous waste site: Implications for contaminant transport." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **166**(1): 102-110.
- Totsche, K. U. and R. Scheibke (1999). Scalable semi-open column for determination of chemical, physical and hydraulic parameters of water and mass transfer in porous media. Germany, DE 19800887.
- Valocchi, A. (1985). "Validity of the local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils." Water Resources Research **21**(6): 808-820.
- Van Bladel, R., H. Halen and P. Cloos (1993). "Calcium-zinc and calcium-cadmium exchange in suspensions of various types of clays." Clay Minerals **28**(1): 33-38.
- van Genuchten, M. T. (1980). "A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils." Soil Science Society of America Journal **44**(5): 892-898.
- van Genuchten, M. T., F. J. Leij and S. R. Yates (1991). The RETC code for quantifying the hydraulic functions of unsaturated soils, Version 1.0. Riverside, California, U.S. Salinity Laboratory ; U.S. Department of Agriculture, Agricultural Research Service.

- van Genuchten, M. T. and D. R. Nielsen (1985). "On describing and predicting the hydraulic properties of unsaturated soils " Annales Geophysicae **3**(5): 615-627.
- van Noort, P. C. M., G. Cornelissen, T. E. M. ten Hulscher, B. A. Vrind, H. Rigterink and A. Belfroid (2003). "Slow and very slow desorption of organic compounds from sediment: influence of sorbate planarity." Water Research **37**(10): 2317-2322.
- Vauclin, M. (1994). "Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol." Revue des Sciences de l'Eau **7**(1): 81-102.
- Vessigaud, S. (2007). Re-mobilisation des hydrocarbures aromatiques polycycliques de terres industrielles de cokerie et mécanismes impliqués dans le "vieillissement" du fluoranthène. Nancy, INPL.
- Villiermaux, J. (1993). Génie de la réaction chimique (conception et fonctionnement des réacteurs), Lavoisier, Tec et Doc.
- Voegelin, A. (2001). Competitive sorption and transport of heavy metal cations in soils. Zürich, Swiss Federal Institute of Technology Zürich.
- Vogel, T. and M. Cislerova (1988). "On the reliability of unsaturated hydraulic conductivity calculated from the moisture retention curve." Transport in Porous Media **3**(1): 1-15.
- Vogel, T., M. T. van Genuchten and M. Cislerova (2001). "Effect of the shape of the soil hydraulic functions near saturation on variably-saturated flow predictions." Advances in Water Resources **24**(2): 133-144.
- Vogeler, I. (2001). "Copper and calcium transport through an unsaturated soil column." Journal of Environmental Quality **30**(3): 927-933.
- Vogeler, I., D. R. Scotter, B. E. Clothier and R. W. Tillman (1997). "Cation transport during unsaturated flow through two intact soils." European Journal of Soil Science **48**(3): 401-410.
- Vulava, V. M., R. Kretschmar, U. Rusch, D. Grolimund, J. C. Westall and M. Borkovec (2000). "Cation competition in a natural subsurface material: modeling of sorption equilibria." Environmental Science & Technology **34**(11): 2149 -2155.
- Wan, J. and J. L. Wilson (1994). "Colloid transport in unsaturated porous media." Water Resources Research **30**(4): 857-864.
- Wang, G., S. Kleineidam and P. Grathwohl (2007). "Sorption/desorption reversibility of Phenanthrene in soils and carbonaceous materials." Environmental Science & Technology **41**(4): 1186 - 1193.
- Wang, X., T. Sato and B. Xing (2005). "Sorption and displacement of Pyrene in soils and sediments." Environmental Science & Technology **39**(22): 8712 -8718.
- Weber, W. J. J., W. Huang and H. Yu (1998). "Hysteresis in the sorption and desorption of hydrophobic organic contaminants by soils and sediments: 2. Effects of soil organic matter heterogeneity." Journal of Contaminant Hydrology **31**(1-2): 149-165.

- Weber, W. J. J., P. M. McGinley and L. E. Katz (1992). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments." Environmental Science and Technology **26**(10): 1955-1962.
- Wehrer, M. and K. U. Totsche (2003). "Detection of non-equilibrium contaminant release in soil columns: Delineation of experimental conditions by numerical simulations." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **166**(4): 475-483.
- Wehrer, M. and K. U. Totsche (2005). "Determination of effective release rates of polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved organic carbon by column outflow experiments." European Journal of Soil Science **56**(6): 803-813.
- Wehrer, M. and K. U. Totsche (2008). "PAH release from tar-oil contaminated soil material in response to forced environmental gradients: implications for contaminant transport." European Journal of Soil Science **59**(1): 50-60.
- Weigand, H. and K. U. Totsche (1998). "Flow and reactivity effects on dissolved organic matter transport in soil columns." Soil Science Society of America Journal **62**(5): 1268-1274.
- Weigand, H., K. U. Totsche, B. Huwe and I. Kögel-Knabner (2001a). "PAH mobility in contaminated industrial soils : a Markov chain approach to the spatial variability of soil properties and PAH levels." Geoderma **102**(3-4): 371-389.
- Weigand, H., K. U. Totsche and I. Kögel-Knabner (1998). "Effect of fluctuating input of dissolved organic matter on long-term mobility of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in soils." Physics and Chemistry of The Earth **23**(2): 211-214.
- Weigand, H., K. U. Totsche, I. Kögel-Knabner, E. Annweiler, H. H. Richnow and W. Michaelis (1999). "Desorption controlled mobility and intrinsic biodegradation of anthracene in unsaturated soil." Physics and Chemistry of the Earth, Part B: Hydrology, Oceans and Atmosphere **24**(6): 549-555.
- Weigand, H., K. U. Totsche, I. Kögel-Knabner, E. Annweiler, H. H. Richnow and W. Michaelis (2002). "Fate of anthracene in contaminated soil: transport and biochemical transformation under unsaturated flow conditions." European Journal of Soil Science **53**(1): 71-81.
- Weigand, H., K. U. Totsche, T. Mansfeldt and I. Kögel-Knabner (2001b). "Release and mobility of polycyclic aromatic hydrocarbons and iron-cyanide complexes in contaminated soil." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **164**(6): 643-649.
- Weiler, M. and F. Naef (2003). "An experimental tracer study of the role of macropores in infiltration in grassland soils." Hydrological Processes **17**(2): 477 - 493.
- Weissenfels, W. D., H. J. Klewer and J. Langhoff (1992). "Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity." Applied Microbiology and Biotechnology **36**(5): 689-696.

- Wen, B., J.-j. Zhang, S.-z. Zhang, X.-q. Shan, S. U. Khan and B. Xing (2007). "Phenanthrene sorption to soil humic acid and different humin fractions." Environmental Science & Technology **41**(9): 3165-3171.
- Whalley, W. R., L. J. Clark, W. A. Take, N. R. A. Bird, P. K. Leech, R. E. Cope and C. W. Watts (2007). "A porous-matrix sensor to measure the matric potential of soil water in the field." European Journal of Soil Science **58**(1): 18-25.
- White, P. A. and L. D. Claxton (2004). "Mutagens in contaminated soil: a review." Mutation Research/Reviews in Mutation Research **567**(2-3): 227-345.
- Wierenga, P. J. and M. T. Van Genuchten (1989). "Solute transport through small and large unsaturated soil columns." Ground Water **27**(1): 35-42.
- Wilcke, W. (2000). "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil - a review." Journal of Plant Nutrition and Soil Science **163**(3): 229-248.
- Wilcke, W. (2007). "Global patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil." Geoderma **141**(3-4): 157-166.
- Wildenschild, D., J. W. Hopmans and J. Simunek (2001). "Flow rate dependence of soil hydraulic characteristics." Soil Science Society of America Journal **65**(1): 35-48.
- Wilson, S. C. and K. C. Jones (1993). "Bioremediation of soil contaminated with polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs): A review." Environmental Pollution **81**(3): 229-249.
- Wu, S. C. and P. M. Gschwend (1986). "Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils." Environmental Science & Technology **20**(7): 717-725.
- Xia, G. and W. P. Ball (1999). "Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent." Environmental Science and Technology **33**(2): 262-269.
- Xing, B. (2001). "Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids." Environmental Pollution **111**(2): 303-309.
- Xing, B., W. B. McGill and M. J. Dudas (1994). "Cross-correlation of polarity curves to predict partition coefficients of nonionic organic contaminants." Environmental Science & Technology **28**(11): 1929-1933.
- Xing, B. and J. J. Pignatello (1997). "Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinylchloride) and soil organic matter." Environmental Science & Technology **31**(3): 792-799.
- Yaron, B., G. Dagan and J. Goldshmid (1984). Pollutants in porous media - The unsaturated zone between soil surface and groundwater, Springer-Verlag.
- Yates, S. R., M. T. van Genuchten and F. J. Leij (1992). Analysis of predicted hydraulic conductivities using RETC. Proceedings of the International Workshop on Indirect Methods for Estimating the Hydraulic Properties of Unsaturated Soils, Riverside, California.

Young, D. F. and W. P. Ball (2000). "Column experimental design requirements for estimating model parameters from temporal moments under nonequilibrium conditions." Advances in Water Resources **23**(5): 449-460.

Young, T. M. and W. J. J. Weber (1995). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics." Environmental Science and Technology **29**(1): 92-97.

Zelege, T. B. and B. C. Si (2005). "Scaling relationships between saturated hydraulic conductivity and soil physical properties." Soil Science Society of America Journal **69**(6): 1691-1702.

Zhou, P. (2003). Clay landfill liners subject to variable interfacial redox and pH conditions-heavy metal and clay interactions. Baton Rouge, Graduate Faculty of the Louisiana State University.

Zhu, C. (2003). "A case against K_d-based transport models: natural attenuation at a mill tailings site." Computers & Geosciences **29**(3): 351-359.

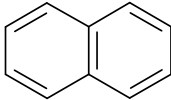
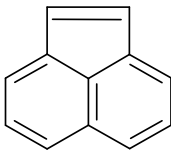
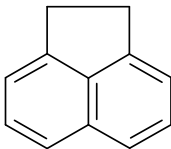
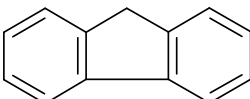
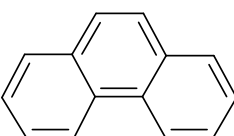
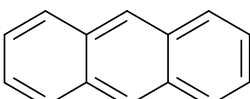
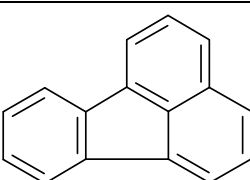
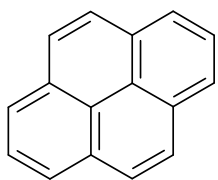
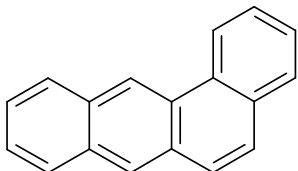
Zhuang, J., J. Qi and Y. Jin (2005). "Retention and transport of amphiphilic colloids under unsaturated flow conditions: Effect of particle size and surface property." Environmental Science & Technology **39**(20): 7853 -7859.

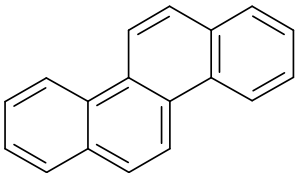
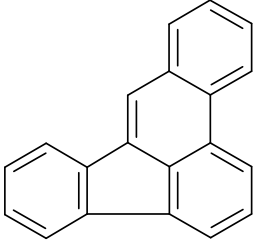
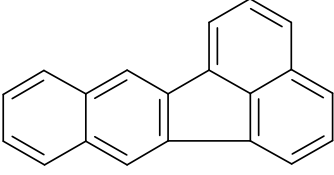
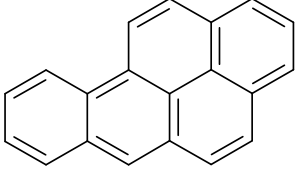
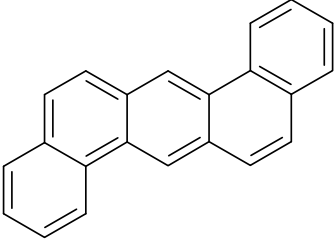
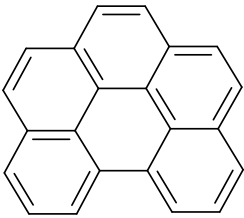
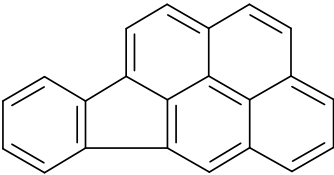
Zurmühl, T. and W. Durner (1996). "Modeling transient water and solute transport in a biporous soil " Water Resources Research **32**(4): 819-829.

ANNEXES

ANNEXE I.1. Propriétés physico-chimiques des HAP

Tableau A.I.1. Quelques propriétés des 16 HAP de la liste US-EPA (Gustafson et al, 1997), (sauf ^a fiches toxicologiques de l'INERIS et ^b(ATSDR, 1995))

N° et abréviation	HAP	Formule chimique	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg L ⁻¹)	Coefficient de partage octanol/eau : log(K _{ow})
1. NAPH	Naphtalène		128,2	31,8 ^a	3,37
2. ACN	Acénaphthylène		152,2	3,93 ^b	4,00
3. ACE	Acénaphtène		154,2	3,8	3,92
4. FLE	Fluorène		166,2	1,9	4,18
5. PHE	Phénanthrène		178,2	1,2 ^a	4,57
6. ANT	Anthracène		178,2	0,076 ^b	4,54
7. FLA	Fluoranthène		202,3	0,26	5,22
8. PYR	Pyrène		202,3	0,132	5,18
9. BaA	Benzo(a)anthracène		228,3	0,011	5,91

10. CHR	Chrysène		228,3	0,0015	5,79
11. BbF	Benzo(b)fluoranthène		252,3	0,0012 ^b	5,80
12. BkF	Benzo(k)fluoranthène		252,3	0,00076 ^a	6,00
13. BaP	Benzo(a)pyrène		252,3	0,0038	6,04
14. DahA	Dibenzo(ah)anthracène		278,4	0,0005	6,75
15. BghiP	Benzo(ghi)pérylène		276,3	0,00026	6,50
16. IPY	Indéno(123-cd)pyrène		276,3	0,062	6,60 ^a

Références :

- ATSDR (1995). Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) (update). Atlanta, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Department of Health and Human Services: Public Health Service.
- Gustafson, J. B., J. G. Tell and D. Orem (1997). Selection of representative TPH fractions based on fate and transport considerations. Massachusetts, USA, Amherst Scientific Publishers.

ANNEXE II.1 : Caractéristiques complémentaires des milieux CHE et HOM

Tableau A.II.1. *Caractéristiques physico-chimiques complémentaires des milieux CHE et HOM (Laboratoire d'Analyse des Sols de l'INRA d'Arras)*

	CHE	HOM
Granulométrie (g kg⁻¹)		
Argiles (< 2 µm)	50	130
Limons fins (2-20 µm)	41	119
Limons grossiers (20-50 µm)	22	73
Sables fins (50-200 µm)	35	171
Sables grossiers (200-2000 µm)	852	507
Éléments échangeables (cmol⁺ kg⁻¹)		
Ca	1,84	57,4
Mg	0,465	0,801
K	0,593	0,989
Na	0,0119	0,305
Métaux (mg kg⁻¹)		
Chrome		56,3
Cuivre		27,6
Nickel		24,5
Zinc		362
Cobalt		10,2
Plomb		115
Cadmium		5,62
Thallium		0,746
Molybdène		1,56

Tableau A.II.2. *Teneur moyenne en HAP du milieu HOM*

Composé	Teneur moyenne (mg kg ⁻¹ terre)	% massique
Naphtalène (NAPH)	59	0,9
Acénaphthylène (ACN)	78	1,1
Acénaphthène (ACE)	53	0,8
Fluorène (FLE)	41	0,6
Phénanthrène (PHE)	279	4,1
Anthracène (ANT)	382	5,6
Fluoranthène (FLA)	602	8,9
Pyrène (PYR)	1240	18,3
Chrysène (CHR) +Benzo(a)anthracène (BaA)	1259	18,5
Benzo(b)fluoranthène (BbF)	358	5,3
Benzo(k)fluoranthène (BkF)	1108	16,3
Benzo(a)pyrène (BaP)	517	7,6
Dibenzo(ah)anthracène (DahA)	406	6,0
Benzo(ghi)pérylène (BghiP)	165	2,4
Indéno(123-cd)pyrène (IPY)	242	3,6
Total (16 HAP)	6789	100

ANNEXE II.2 : Mesures d'humidités par les presses à membranePrincipe de la mesure :

Les échantillons (de 8 à 10 g) sont préalablement saturés en eau par remontée capillaire pendant 24 heures. Ils sont ensuite soumis à une pression déterminée dans une enceinte fermée. On applique pour cela de l'air comprimé à une pression de 0,1 bar, qui correspond à un pF (potentiel hydrique) de 2, pour la détermination de la capacité au champ, ou à une pression de 15 bar (soit un pF de 4,2) pour l'obtention du point de flétrissement permanent.

L'eau en excès est éliminée à travers une plaque poreuse perméable uniquement à l'eau, jusqu'à l'équilibre entre la pression appliquée et la force de rétention de l'eau par le sol. On obtient alors la teneur résiduelle des échantillons par pesée avant et après passage à l'étuve à 105°C pendant 24 heures. Trois à cinq répétitions sont effectuées par échantillon.

Résultats :

Tableau A.II.3. *Mesures d'humidités des milieux SKA, CHE et HOM à différents pF à l'aide des presses à membrane*

Milieu	pF	P (cm d'eau)	θ mesuré (cm ³ .cm ⁻³)
SKA	4,2	15000 (\pm 25)	0,02 (\pm 0,001)
	2,0	100 (\pm 5)	0,05 (\pm 0,002)
CHE	4,2	15000 (\pm 25)	0,06 (\pm 0,004)
	2,0	100 (\pm 5)	0,17 (\pm 0,03)
	1,9	75 (\pm 10)	0,16 (\pm 0,01)
	1,7	50 (\pm 20)	0,37 (\pm 0,03)
HOM	4,2	15000 (\pm 25)	0,13 (\pm 0,003)
	2,0	100 (\pm 5)	0,33 (\pm 0,01)
	1,9	75 (\pm 10)	0,32 (\pm 0,002)
	1,7	50 (\pm 20)	0,45 (\pm 0,02)

ANNEXE II.3 : Mesures par porosimétrie au mercure

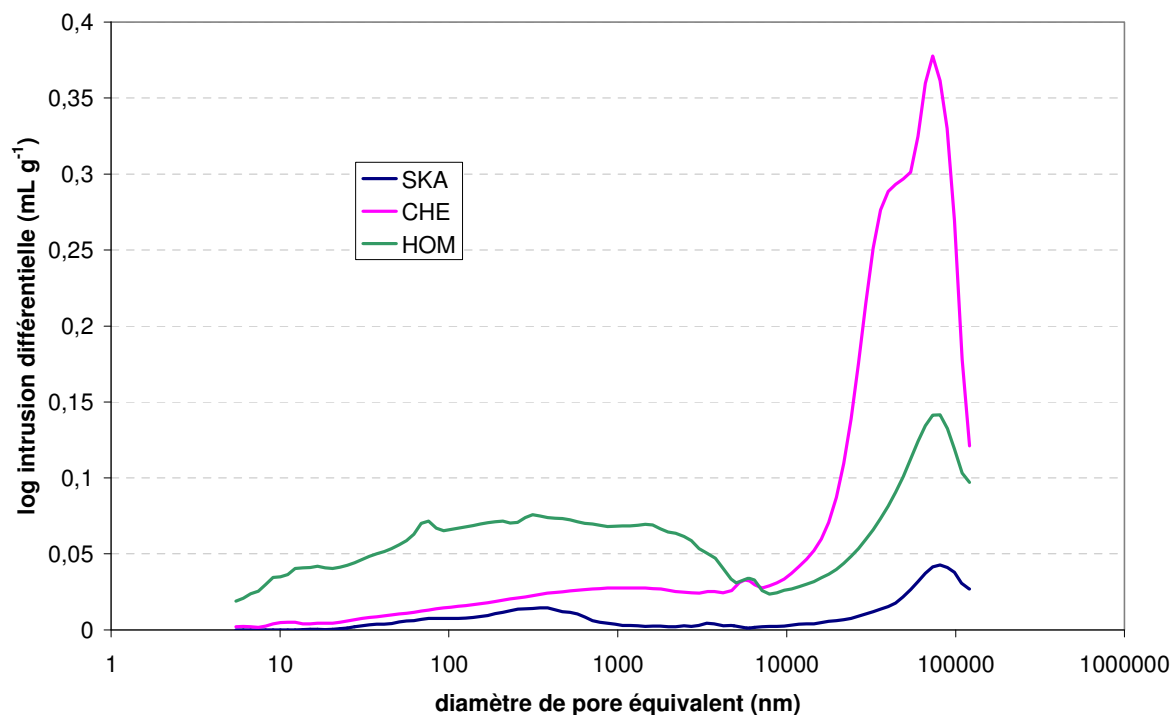


Figure A.II.1. Distributions de tailles de pores des milieux étudiés, obtenues par porosimétrie au mercure

Tableau A.II.4. Mesures de taille de pores et de porosité des milieux étudiés par porosimétrie au mercure

	SKA	CHE	HOM
Diamètre de pore médian (Volume) (μm)	25,0	41,6	1,1
Diamètre de pore médian (Surface) (nm)	74,5	26,1	15,0
Diamètre de pore moyen (4V/A) (nm)	346,2	655,7	88,5
Porosité (%)	8,5	41,2	38,7

ANNEXE II.4 : Montage expérimental pour la mesure de K_s

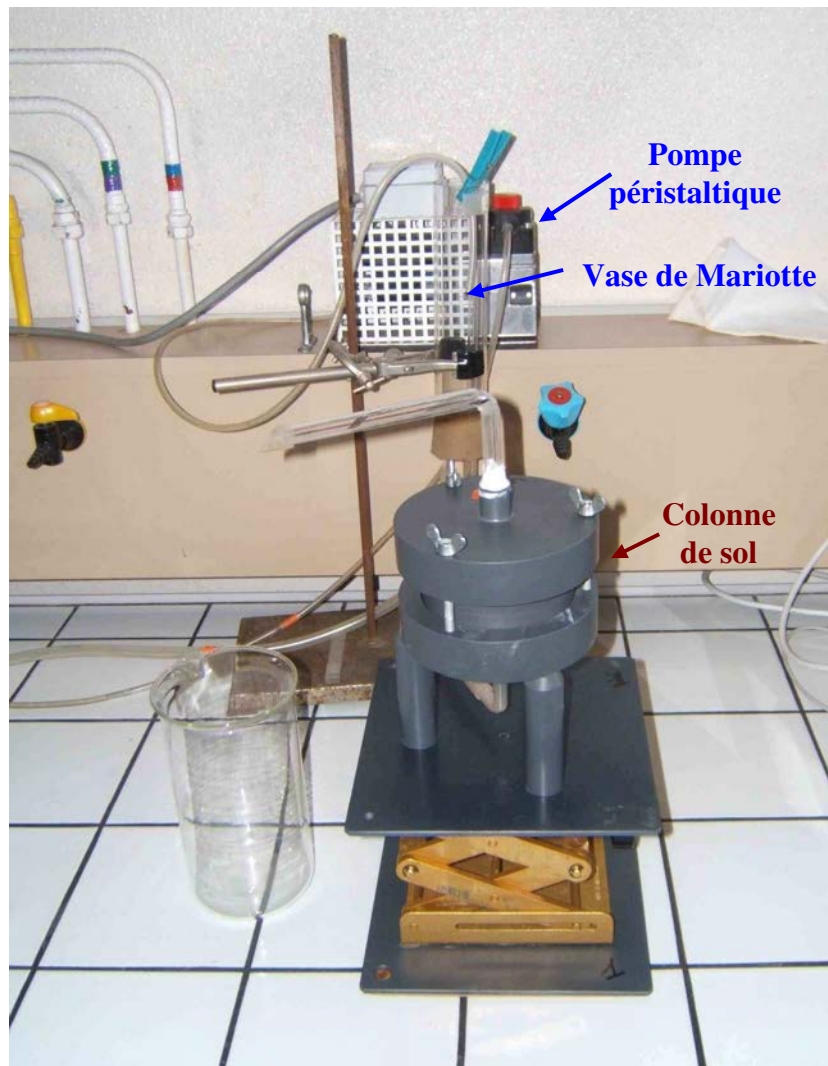


Figure A.II.2. Photo du montage expérimental pour la détermination de la conductivité hydraulique à saturation

ANNEXE II.5 : Banc expérimental en colonne

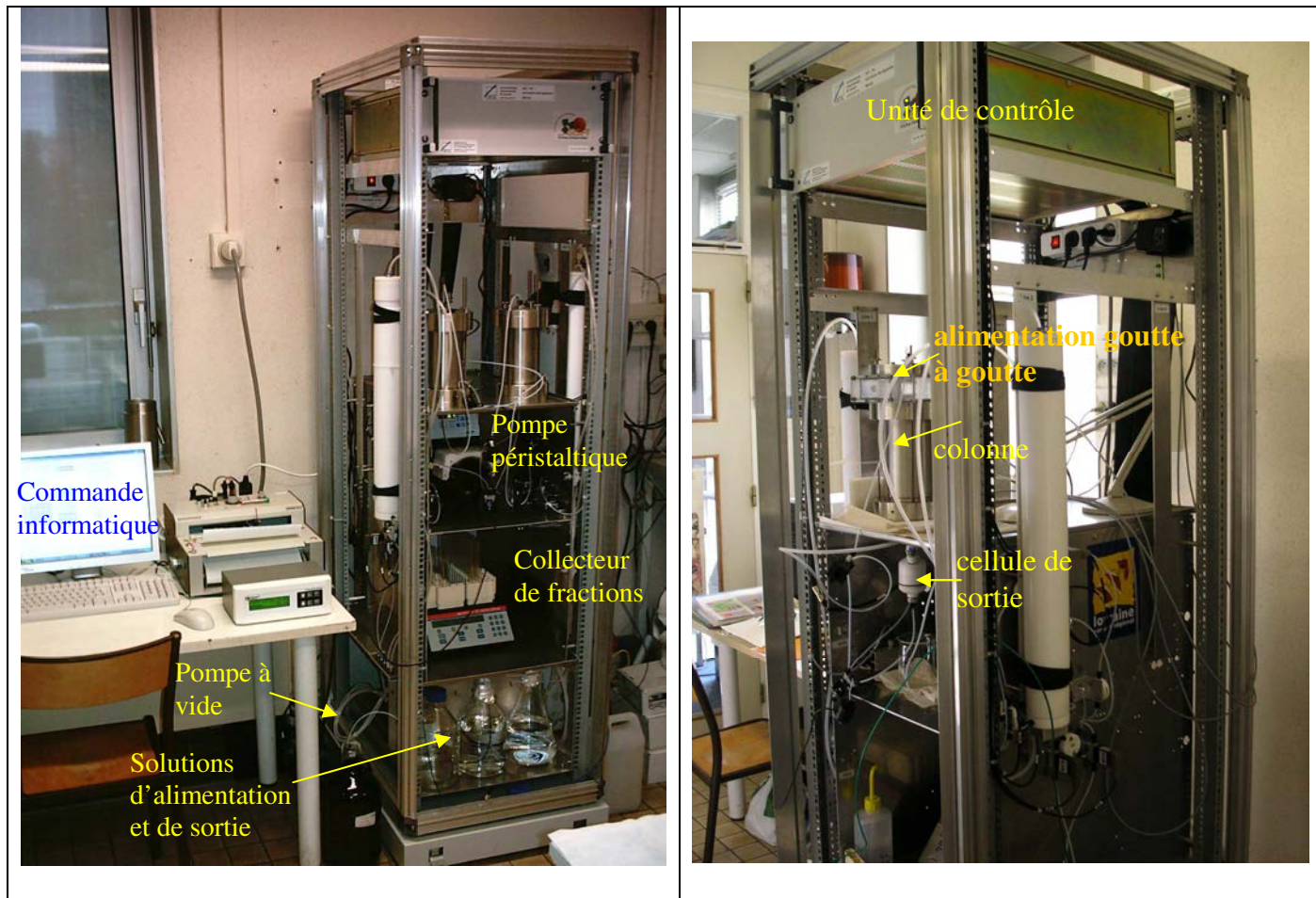


Figure A.II.3. Photos du montage permettant la conduite d'expériences en conditions contrôlées, saturées et non saturées

ANNEXE II.6 : Exploitation des courbes de percée

Dans cette partie, est décrite plus en détail la méthodologie utilisée pour l'exploitation des courbes de percée obtenues à l'issue des expériences effectuées en colonne de laboratoire. Nous décrirons en premier lieu l'exploitation des courbes reflétant la distribution de temps de séjour, puis celle faisant intervenir des solutés réactifs avec le milieu poreux.

La distribution des temps de séjour permet de caractériser l'écoulement à travers une colonne de sol, grâce au calcul des moments (cf. éq. I-29, I § 1.5).

En pratique, on utilise principalement le moment d'ordre 1, μ_1 , qui représente le temps de séjour moyen $\langle t_s \rangle$ et le moment centré d'ordre 2 (autour la moyenne), μ_2' , qui correspond à la variance de la distribution σ^2 :

$$\begin{cases} \mu_1 = \int_0^{\infty} t_s E(t_s) dt_s = \langle t_s \rangle \\ \sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^{\infty} (t_s - \langle t_s \rangle)^2 E(t_s) dt_s . \end{cases}$$

Afin de mesurer expérimentalement la DTS dans nos colonnes de sol, un traceur non interactif est injecté, selon un signal d'entrée de type injection échelon. Puis, on compare les signaux mesurés en entrée et en sortie de colonne.

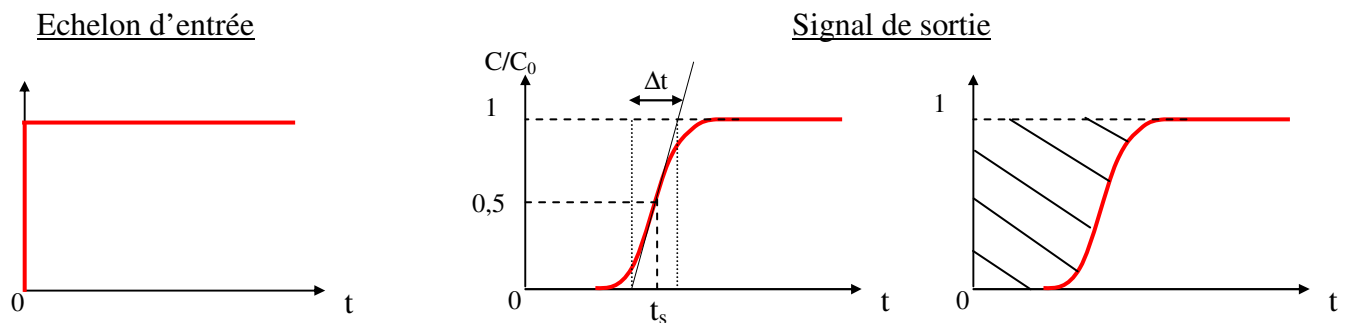


Figure A.II.4. *Mesure de la DTS par une injection échelon (signal normé)*

$C(t)/C_0$ est la courbe « normée » en réponse à l'injection du signal d'entrée. Lorsque les courbes sont symétriques, proches d'une gaussienne, l'analyse graphique ou numérique du signal de sortie nous permet de calculer le temps de séjour moyen t_s et la variance σ^2 . On peut ainsi connaître le volume d'eau impliqué dans le transfert, V_0 , grâce à l'expression $V_0 = t_s Q$ où Q est le débit du fluide traversant la colonne, ainsi que la dispersion de la DTS autour du temps de séjour.

On peut en effet obtenir numériquement la valeur du temps de séjour grâce au calcul de l'aire hachurée (Figure A.II.4) par la méthode des trapèzes, et graphiquement, on a les relations suivantes :

$$\begin{cases} \langle t_s \rangle = t_{0,5} \\ \sigma^2 = \frac{\Delta t^2}{2 \pi} \end{cases}$$

Dans le cas de traçages réactifs, des solutés réactifs, pouvant être sorbés par la phase solide, sont injectés dans la colonne de sol, afin de déterminer in situ des paramètres gouvernant le transport de polluants.

Une distribution des temps de rétention (DTR), pour laquelle on peut déterminer, comme pour la DTS, la fonction de transfert et les moments de la distribution, peut alors être définie. Le temps de rétention d'un traceur réactif, t_r , correspond au temps de séjour du soluté sorbé, il est calculé de la même manière que le temps de séjour. Il est de plus possible de calculer les quantités de composé sorbé à l'aide des relations suivantes (où M_s correspond à la masse de sol dans la colonne) :

- à l'adsorption : $S_a = (\mu_{1a} - 1) C_0 \frac{V_0}{M_s}$ (mg g⁻¹ de sol)
- à la désorption : $S_d = (\mu_{1d} - 1) C_0 \frac{V_0}{M_s}$ (mg g⁻¹ de sol)

ANNEXE II.7 : Estimation de la conductivité hydraulique non saturée

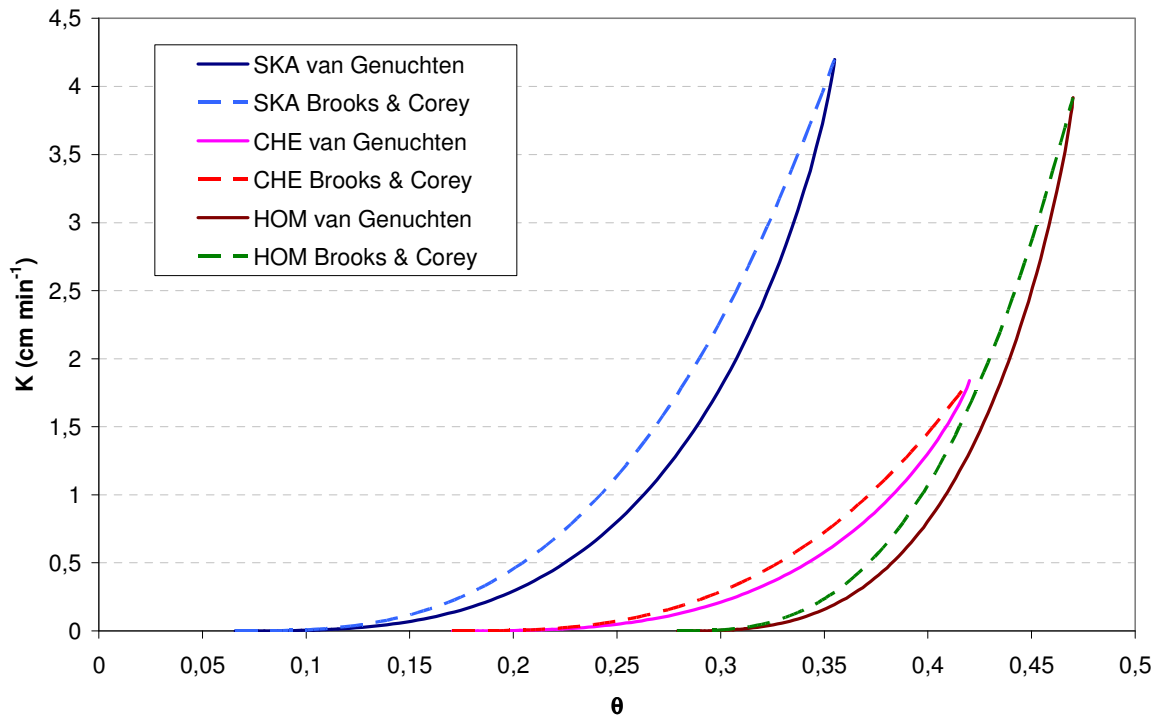


Figure A.II.5. Estimation de l'évolution de la conductivité hydraulique des différents milieux en fonction de la teneur volumique en eau, avec la relation de van Genuchten ou Brooks et Corey

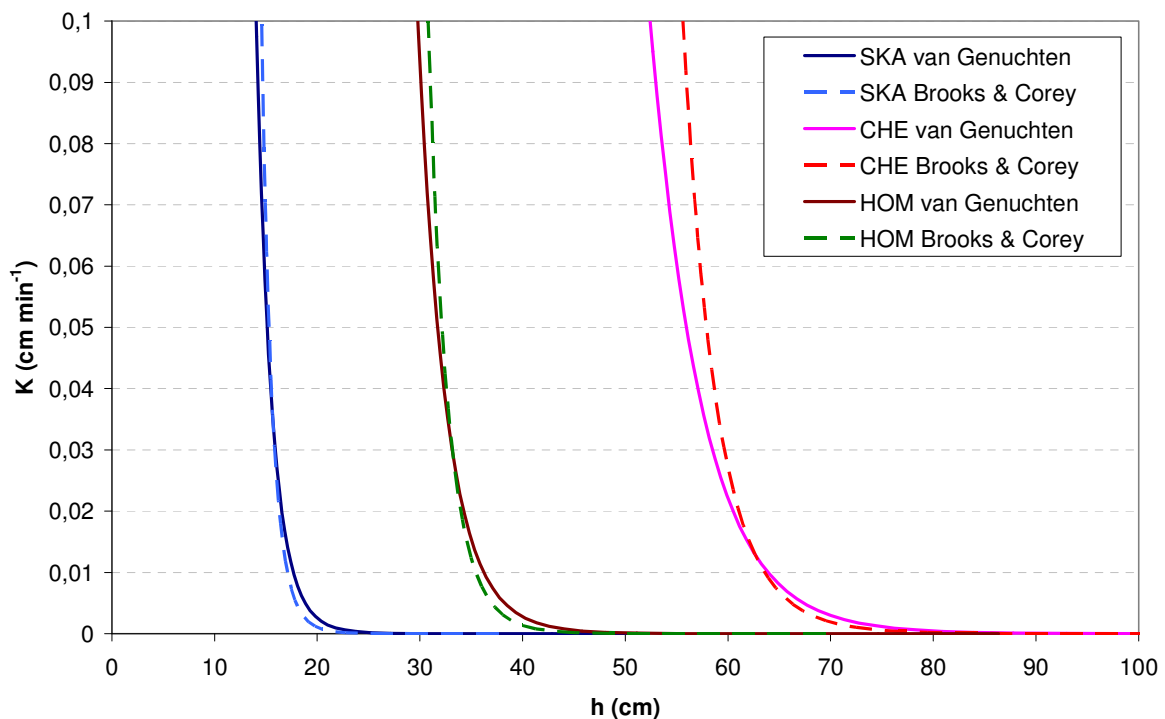


Figure A.II.6. Estimation de l'évolution de la conductivité hydraulique des différents milieux en fonction de la dépression h , avec la relation de van Genuchten ou Brooks et Corey

Remarques :

Les courbes $K(\theta)$ et $K(h)$ ont été simulées à partir de la relation de Brooks et Corey et de celle de van Genuchten, en prenant la valeur moyenne de K_s obtenue expérimentalement (cf. II § 2.2.2).

Les deux relations, Brooks et Corey et van Genuchten, donnent des courbes proches dans la gamme des valeurs de K considérées, c'est-à-dire inférieures à $0,1 \text{ cm min}^{-1}$. De plus, dans cette gamme de conductivité, l'incertitude sur la détermination des valeurs de K_s (cf. II § 2.2.2) a très peu d'influence sur l'évolution de K ; elle reste dans la zone de variation de la dépression (à $\pm 1 \text{ cm}$ près) pour un débit fixé. De même, la variabilité sur les paramètres de van Genuchten de la courbe de rétention d'eau, observée surtout dans le cas du milieu CHE, n'entraîne qu'un faible décalage de la courbe $K(h)$ (sur moins de 7 cm pour une conductivité du milieu CHE fixée).

La comparaison des courbes $K(h)$ pour les trois matériaux étudiés (Figure A.II.6) indique une dépression à appliquer *a priori* plus élevée pour les milieux CHE et HOM, que SKA, en lien avec les hauteurs de frange capillaire des courbes de rétention d'eau correspondantes (cf. II, § 2.1.3 et Figure II.5).

ANNEXE II.8 : Analyses des HAP

Tableau A.II.5. Rendement d'extraction liquide / liquide des 16 HAP de la liste US-EPA

Composé	Rendement d'extraction (%)
Naphtalène	87
Acénaphthylène	89
Fluorène	92
Acénaphène	87
Phénanthrène	97
Anthracène	93
Fluoranthène	94
Pyrène	92
Chrysène+Benzo(a)anthracène	92
Benzo(b)fluoranthène	96
Benzo(k)fluoranthène	96
Benzo(a)pyrène	94
Dibenzo(ah)anthracène	95
Indéno(123-cd)pyrène	92
Benzo(ghi)pérylène	93

Tableau A.II.6. Temps de rétention, limite de détection et de quantification pour l'analyse HPLC des 16 HAP de la liste US-EPA

Composé	Temps de rétention analytique (min)	Limite de détection expérimentale ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Limite de quantification expérimentale ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Naphtalène	8,37	0,049	0,164
Acénaphthylène	9,35	0,170	0,567
Fluorène	11,16	0,069	0,230
Acénaphène	11,46	0,114	0,382
Phénanthrène	12,08	0,087	0,291
Anthracène	12,74	0,292	0,972
Fluoranthène	14,14	0,082	0,274
Pyrène	15,06	0,366	1,220
Chrysène+Benzo(a)anthracène	16,98	0,118	0,392
Benzo(b)fluoranthène	19,44	0,131	0,438
Benzo(k)fluoranthène	19,77	0,125	0,416
Benzo(a)pyrène	20,60	0,138	0,460
Dibenzo(ah)anthracène	21,46	0,239	0,798
Indéno(123-cd)pyrène	23,05	0,108	0,359
Benzo(ghi)pérylène	23,43	0,078	0,260

ANNEXE III.1 : Modélisation des courbes de DTS pour le milieu SKA en conditions d'écoulement saturé

Tableau A.III.1. Paramètres des courbes de DTS en conditions saturées, simulées avec CXTFIT

		Q2	Q3	Q4		
C X T F I T	C	Q (mL min ⁻¹)	2,1	3,1	4,1	
		q (cm min ⁻¹)	0,030	0,045	0,058	
		v (cm min ⁻¹)	0,09	0,14	0,18	
	D	D (cm ² min ⁻¹)	0,21	0,27	0,40	
		θ	0,33	0,33	0,32	
	E	Pe	9	10	9	
		λ (cm)	2,32	2,07	2,24	
	M	I	v (cm min ⁻¹)	0,09	0,14	0,18
			θ	0,33	0,33	0,32
		β	0,995	0,999	0,992	
		ω	0,055	1.10 ⁻⁷	0,088	
		α _e (min ⁻¹)	8.10 ⁻⁵	2.10 ⁻¹⁰	2.10 ⁻⁴	
		M	D (cm ² min ⁻¹)	0,21	0,27	0,40
			t _s (min)	234,0	159,6	119,9
		t _α (min)	20,5	-	10,6	
		t _D (min)	25,4	15,3	12,5	
		Pe	9	10	9	
	λ (cm)	2,32	2,07	2,24		

Dans chaque cas, R est fixé à 1 (cas de traçages non réactifs) ; les paramètres propres à chaque modèle sont notés en caractères gras.

Modélisation des courbes de DTS en milieu saturé avec CHROMATO

Tableau A.III.2. Paramètres

		Saturé (Q4)	
C H R O M A T O	M C	Q (mL min ⁻¹)	4,07
		q (cm min ⁻¹)	0,06
		t _s (min)	114,4
		J	5
		θ	0,31
	M C E	J	5
		t _s (min)	115,5
		K _{im}	2.10 ⁻³
		t _M (min)	12,0
		θ	0,32
Pe	8		

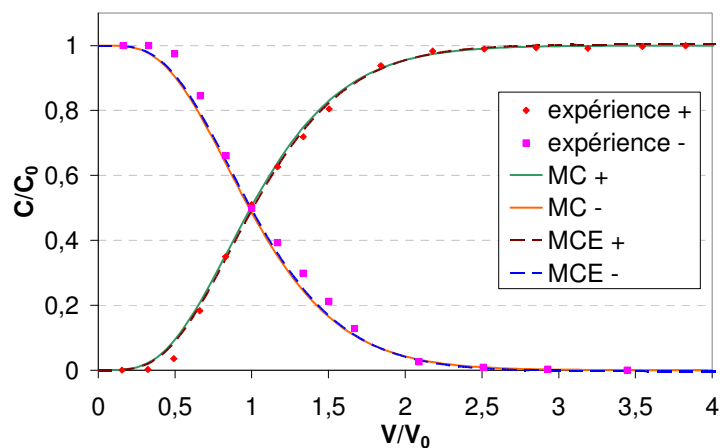


Figure A.III.1. Courbes de percée simulées

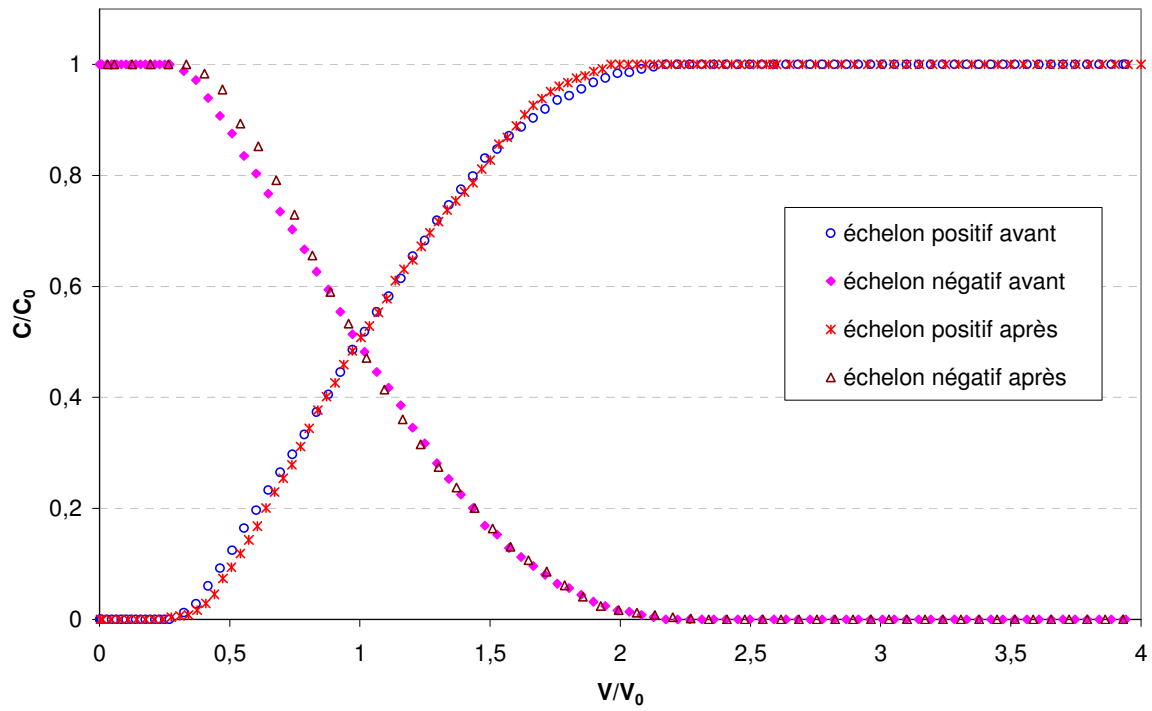
ANNEXE III.2 : Complément sur les courbes de DTS expérimentales des colonnes de milieu SKA

Figure A.III.2. Courbes de DTS d'une colonne (CL_{gTS}) de milieu SKA en conditions saturées, avant et après passage en conditions non saturées

ANNEXE III.3 : Modélisation des courbes de DTS en conditions d'écoulement non saturé avec CXTFIT

Tableau A.III.3. Paramètres des courbes de DTS en conditions non saturées, simulées avec CXTFIT

		U1	U2	U3	
C X T F I T	C	Q (mL min ⁻¹)	3,9	1,9	0,8
	D	q (cm min ⁻¹)	0,06	0,03	0,01
	E	v (cm min ⁻¹)	0,23	0,12	0,06
		D (cm ² min ⁻¹)	0,30	0,19	0,10
		θ	0,23	0,21	0,17
		Pe	17	14	15
		λ (cm)	1,24	1,52	1,41
		v (cm min ⁻¹)	0,23	0,12	0,06
		θ	0,235	0,216	0,176
		β	0,82	0,82	0,80
	M	v _m (cm min ⁻¹)	0,28	0,15	0,08
	I	ω	0,59	0,50	0,48
	M	α_c (min ⁻¹)	1,6.10 ⁻³	6,2.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻⁴
		D (cm ² min ⁻¹)	0,11	0,09	0,05
		Pe	47	29	33
	λ (cm)	0,45	0,73	0,63	

Dans chaque cas, R est fixé à 1 (traçages non réactifs) et la vitesse v est fixée selon la valeur trouvée expérimentalement ; les paramètres propres à chaque modèle sont notés en caractères gras.

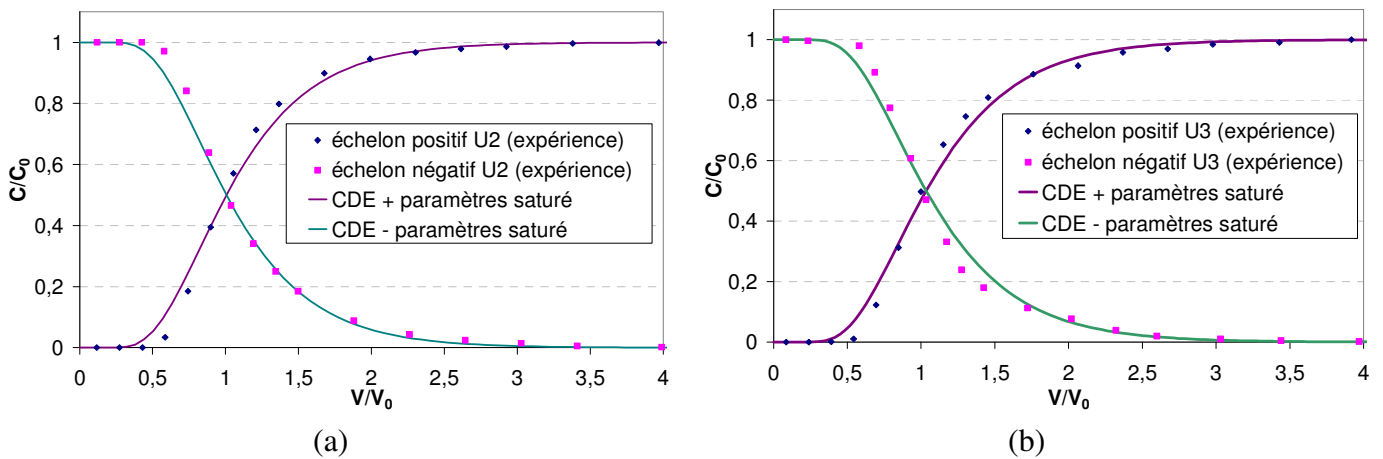


Figure A.III.3. Comparaison des courbes de DTS expérimentales et simulées à partir des paramètres obtenus en conditions saturées, pour a) U2 et b) U3

ANNEXE III.4 : Simulation des courbes de traçage en conditions non saturées avec HYDRUS-1D

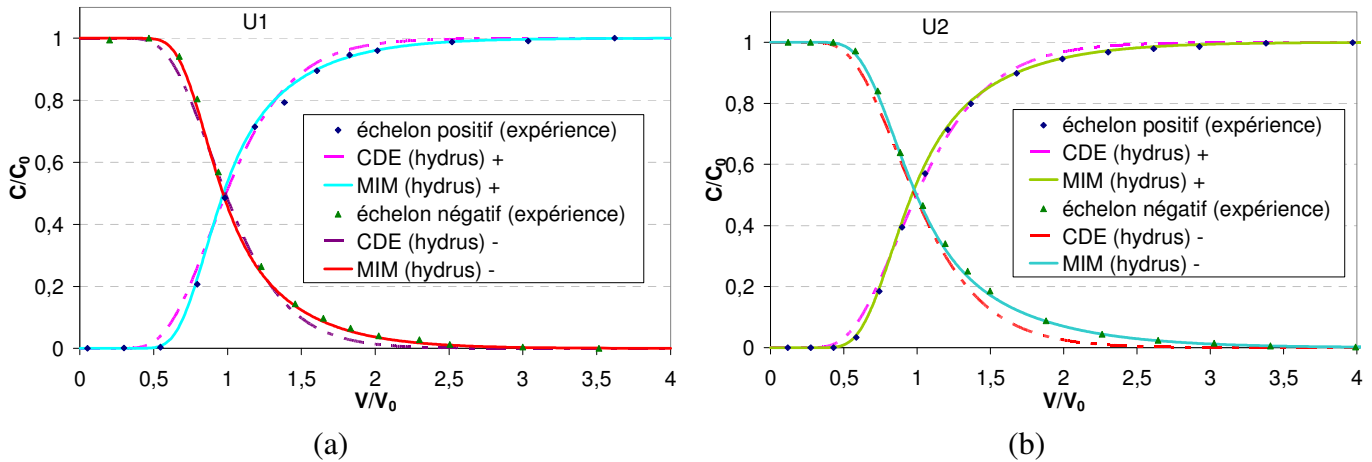


Figure A.III.4. Exemples de simulations des courbes de DTS en conditions non saturées avec HYDRUS-1D pour a) U1 et b) U2

Tableau A.III.4. Paramètres de simulation des courbes de DTS en conditions non saturées avec HYDRUS-1D, en supposant θ et K constants

		U1	U2	U3
CDE	K (cm min ⁻¹)	0,055	0,026	0,011
	θ	0,23	0,21	0,17
	λ (cm)	1,28	1,76	1,91
MIM	K (cm min ⁻¹)	0,055	0,026	0,011
	θ	0,235	0,215	0,175
	θ_{im}	0,041	0,038	0,035
	α_e (min ⁻¹)	1,6.10 ⁻³	6,2.10 ⁻⁴	2,6.10 ⁻⁴
	λ (cm)	0,44	0,72	0,64

Remarque : les paramètres ajustés sont notés en caractères gras.

ANNEXE III.5 : Gamme de teneur en eau

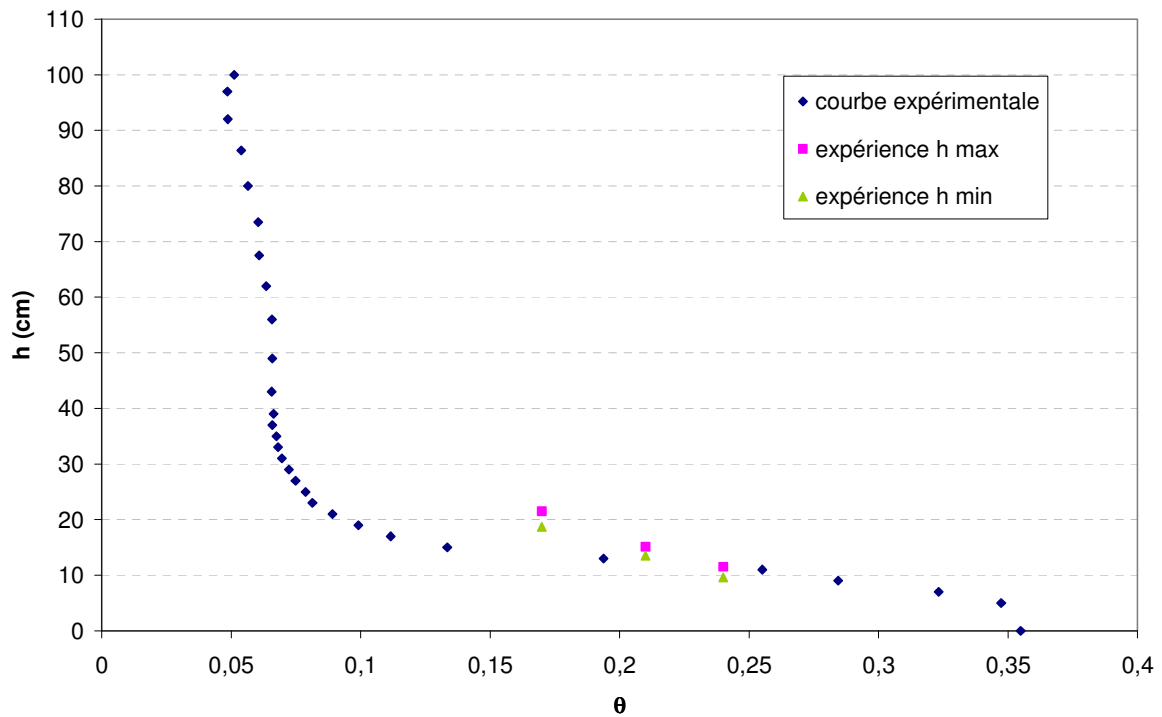


Figure A.III.5. Comparaison de la courbe de rétention d'eau du milieu SKA avec les teneurs en eau moyennes des colonnes pour les expériences en conditions non saturées (tenant compte de la variation de la dépression)

ANNEXE III.6 : Compléments sur les courbes résultant des échanges de cations

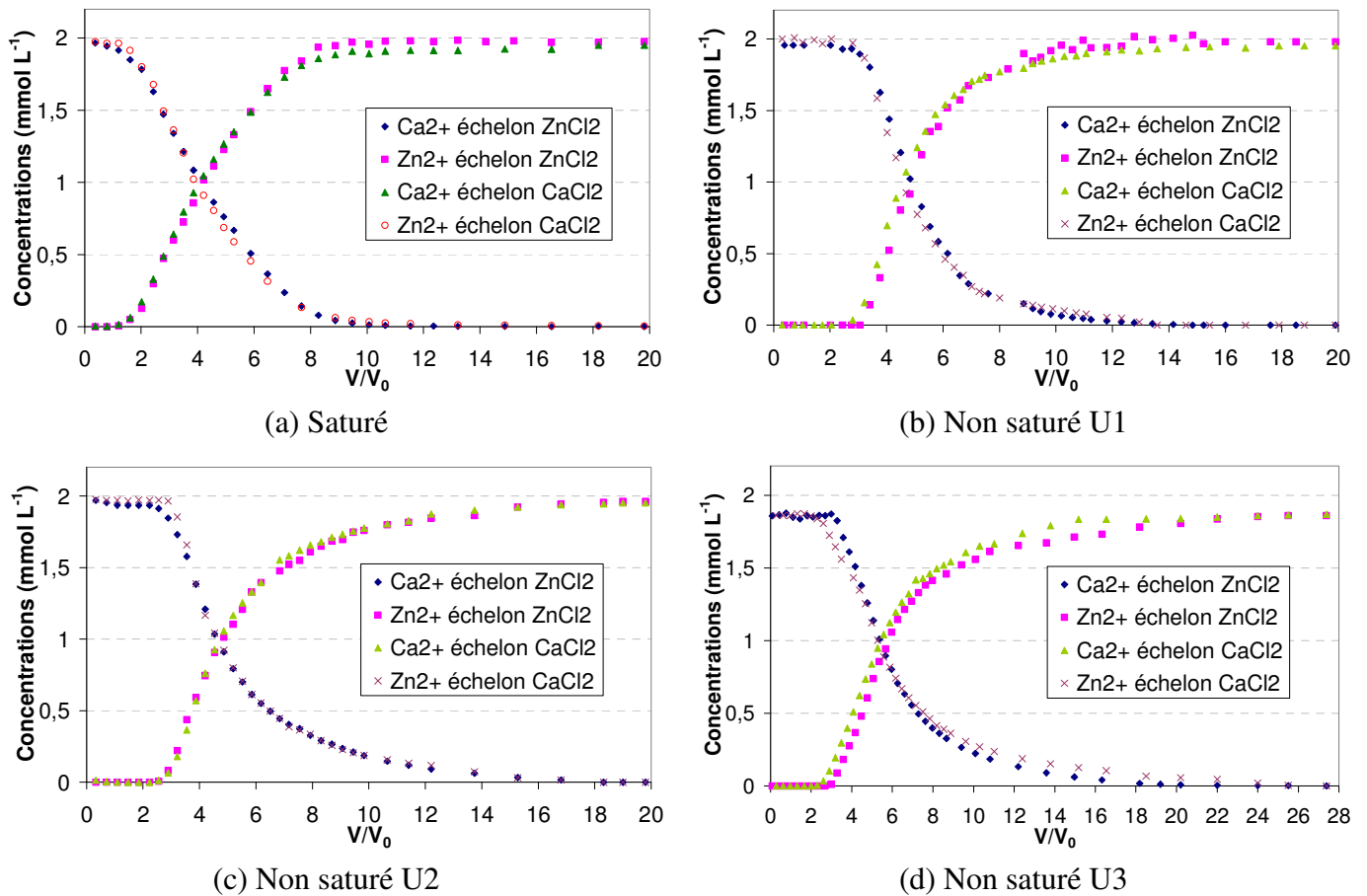


Figure A.III.6. Comparaison des courbes de percée du calcium et du zinc dans les deux sens d'échange

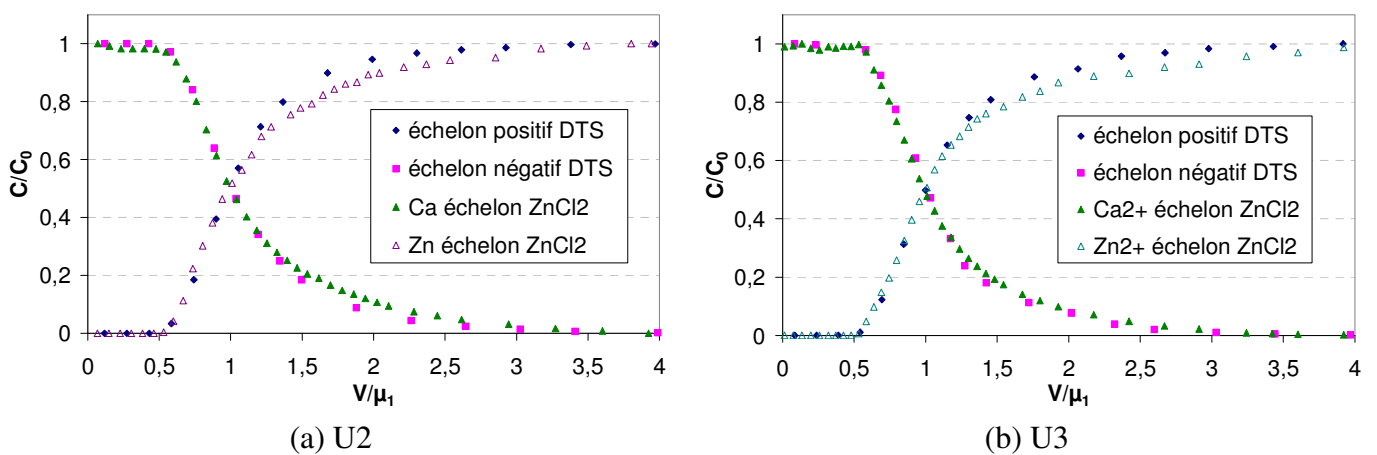


Figure A.III.7. Comparaison des courbes de percée de la DTS et de l'échange calcium-zinc en conditions non saturées (U2 et U3)

ANNEXE IV.1 : Compléments sur les DTS en conditions saturées avec le milieu CHE

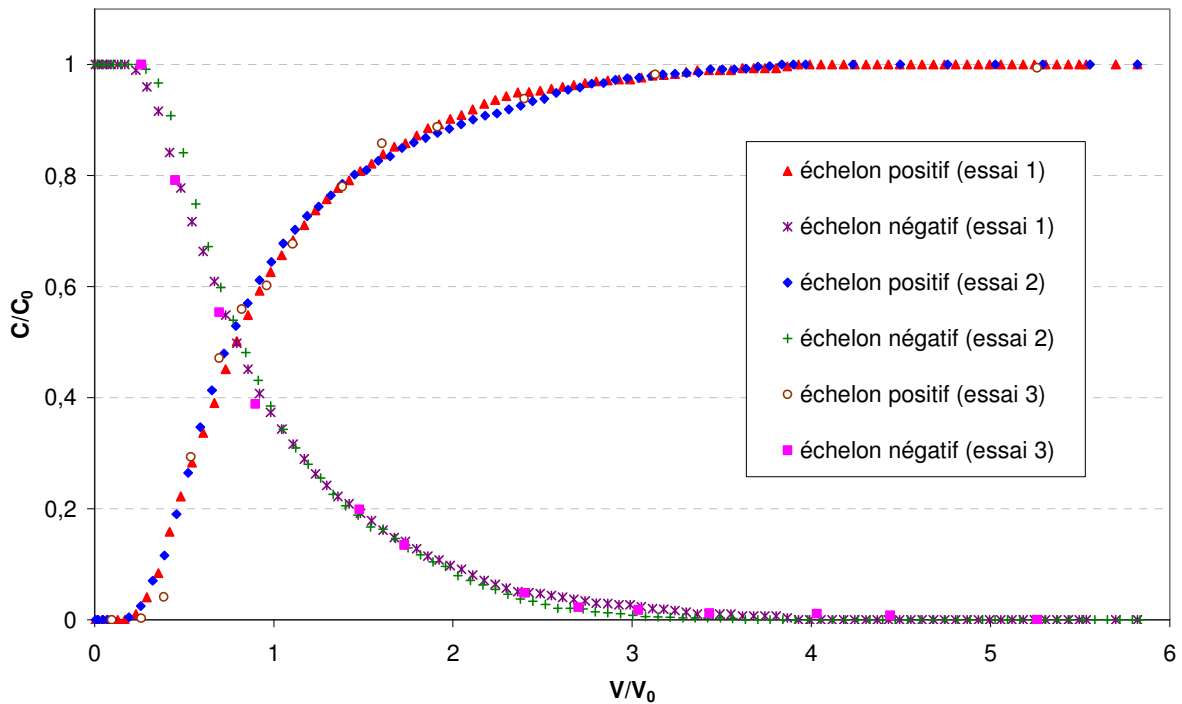


Figure A.IV.1. Courbes de DTS obtenues pour des débits voisins de 4 mL min^{-1} en conditions d'écoulement saturé

Tableau A.IV.1. Résultats expérimentaux pour les trois essais conduits en conditions d'écoulement saturé

	Essai 1	Essai 2	Essai 3
Q (mL min⁻¹)	3,8	4,2	3,9
q (cm min⁻¹)	0,054	0,059	0,055
V₀ pesée (mL)	623	615	610
V₀ calculé (mL)	606	614	604
V₀ effectif (mL)	475	480	485
θ₀ pesée	0,41	0,40	0,40
θ₀ calculé	0,40	0,40	0,40
θ₀ effectif	0,32	0,32	0,32

Tableau A.IV.2. Principaux paramètres de simulation avec CXTFIT des expériences de traçages en conditions saturées

		Essai 1	Essai 2	Essai 3
CDE	q (cm min ⁻¹)	0,054	0,059	0,055
	v (cm min ⁻¹)	0,130	0,143	0,135
	D (cm ² min ⁻¹)	0,72	0,84	0,73
	θ	0,41	0,41	0,41
	Pe	4	4	4
	λ (cm)	5,55	5,84	5,63
MIM	v (cm min ⁻¹)	0,130	0,144	0,135
	θ	0,41	0,41	0,41
	V ₀ (mL)	626	625	622
	β	0,81	0,80	0,80
	θ _m	0,33	0,33	0,33
	θ _{im}	0,08	0,08	0,08
	ω	0,41	0,44	0,39
	α _e (min ⁻¹)	1,05.10 ⁻³	1,25.10 ⁻³	1,02.10 ⁻³
	D (cm ² min ⁻¹)	0,48	0,53	0,49
	t _s (min)	165	149	160
	t _{conv} (min)	131	116	125
	t _α (min)	72	69	80
	t _D (min)	23	20	22
	Pe	6	6	6
λ (cm)	3,70	3,64	3,67	

ANNEXE IV.2 : Compléments sur les DTS en conditions non saturées avec le milieu CHE

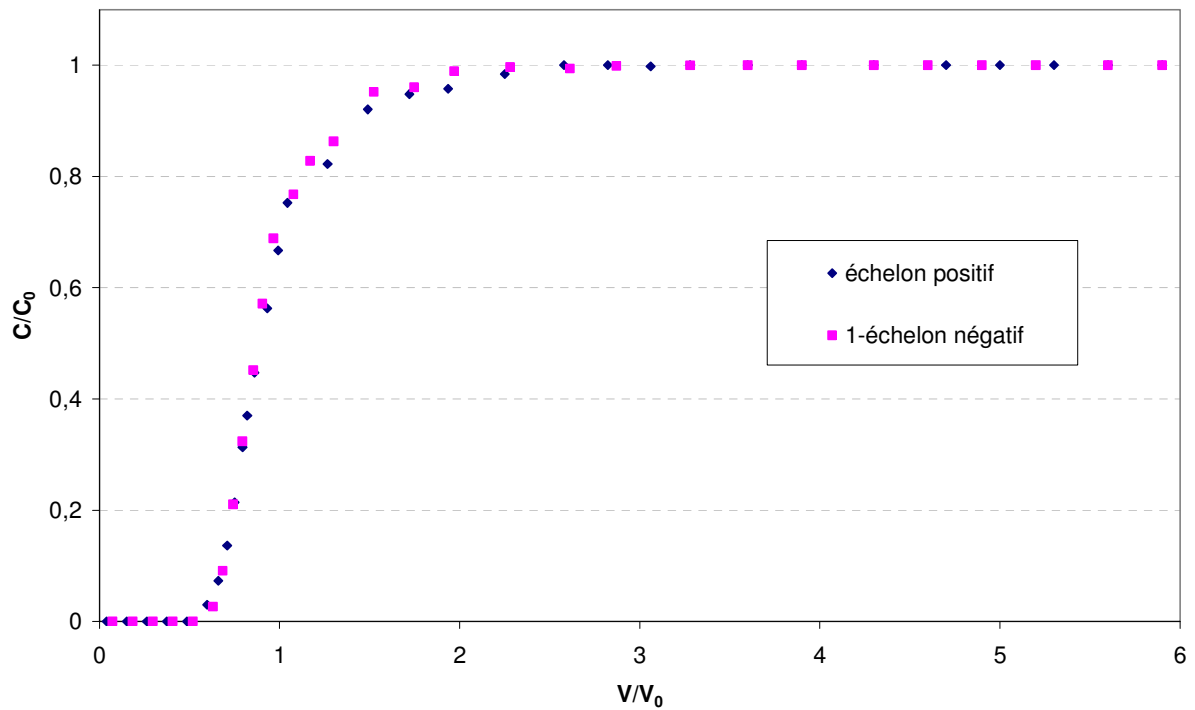


Figure A.IV.2. Superposition de l'échelon positif de la DTS avec l'inverse de l'échelon négatif pour une expérience en conditions non saturées à un débit de $1,45 \text{ mL min}^{-1}$

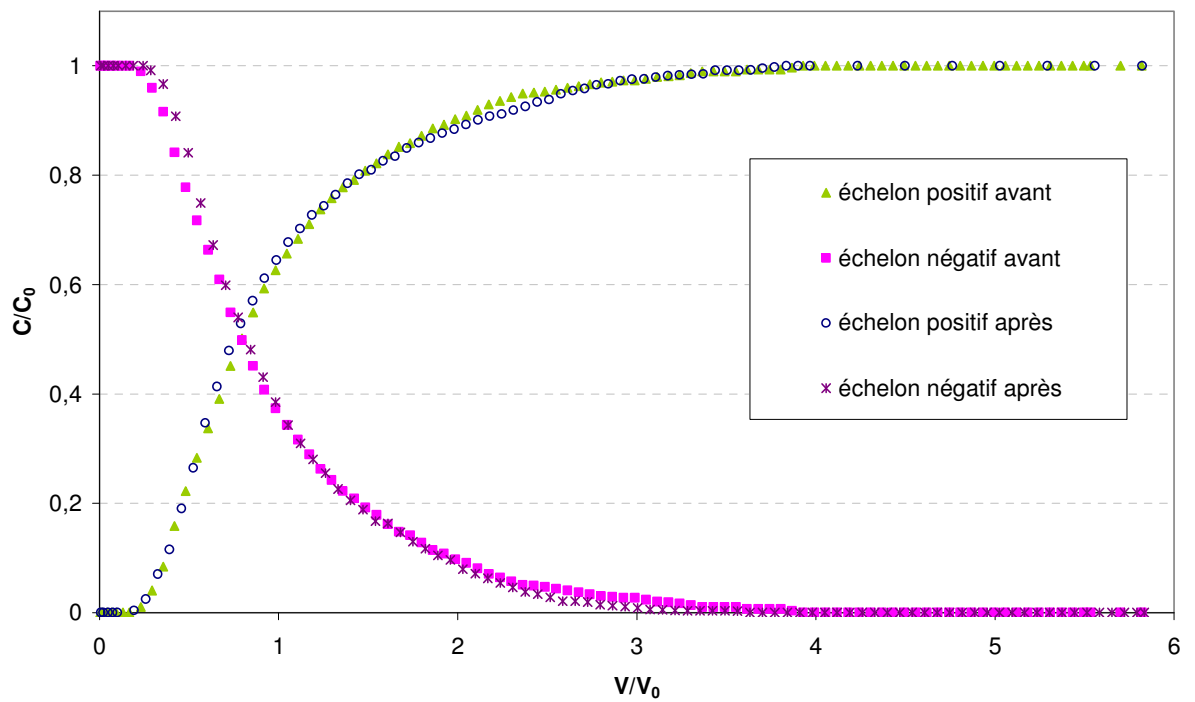


Figure A.IV.3. Courbes de DTS en conditions saturées, avant et après passage en conditions non saturées

ANNEXE IV.3 : Compléments sur les DTR effectuées avec le milieu CHE

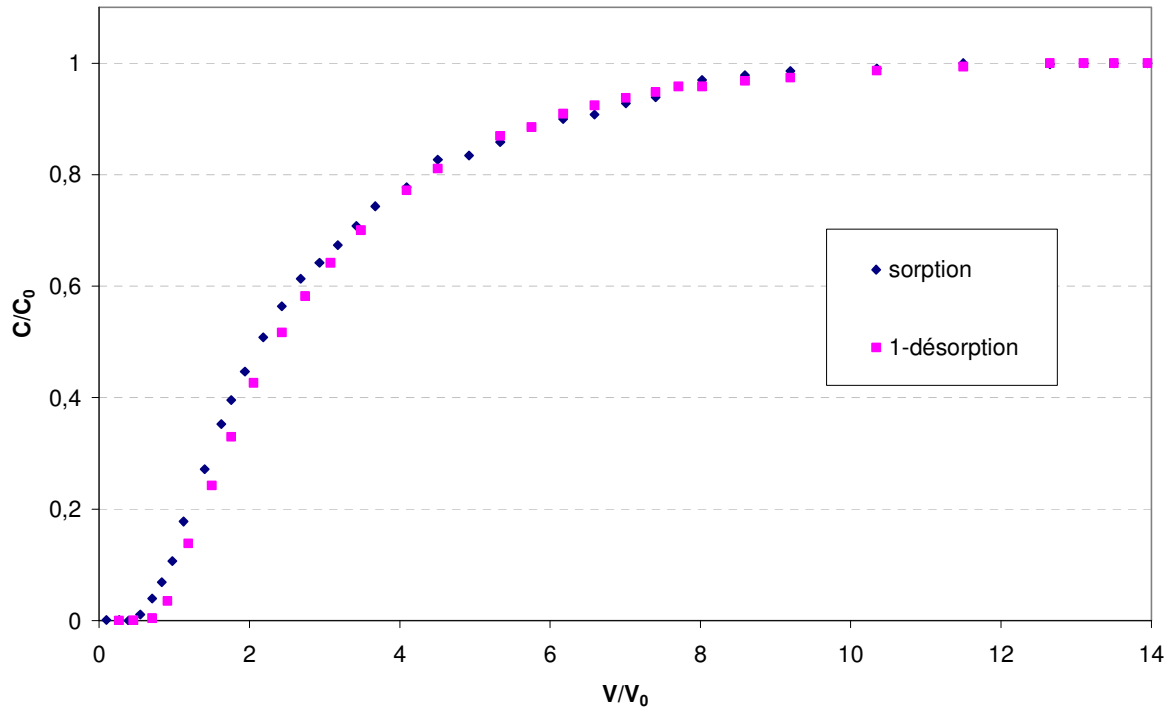


Figure A.IV.4. *Superposition des courbes de la sorption et inverse de la désorption du 9-ACA en conditions saturées*

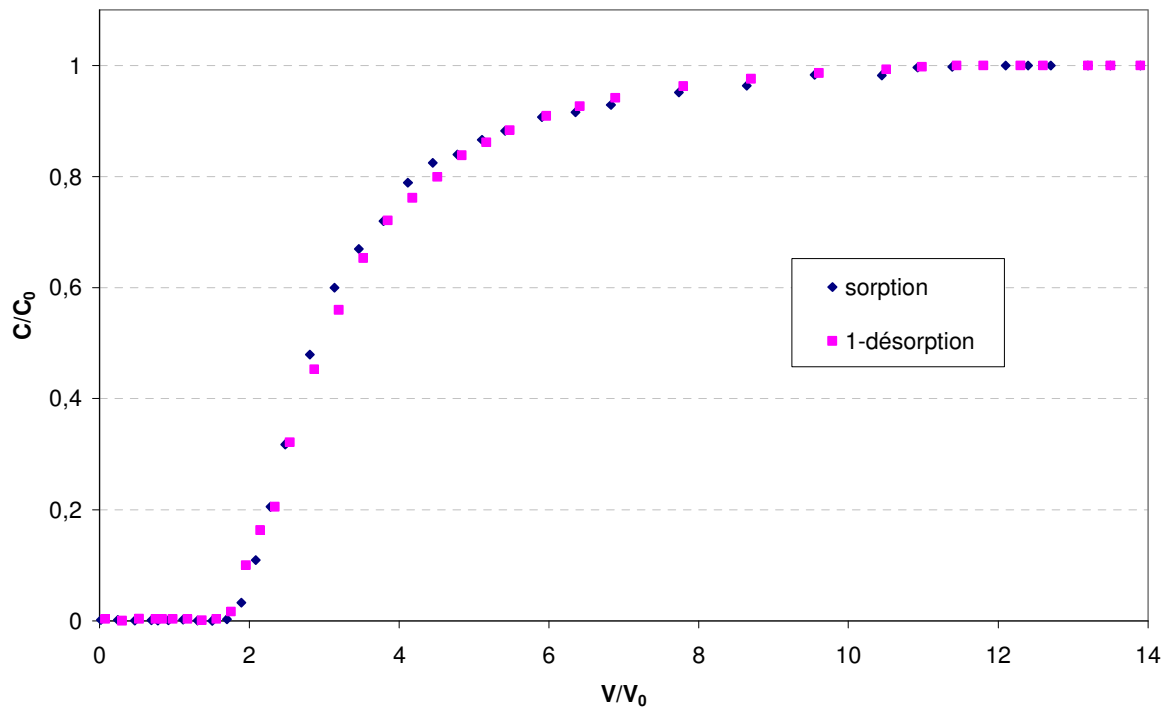


Figure A.IV.5. *Superposition des courbes de la sorption et inverse de la désorption du 9-ACA en conditions non saturées*

ANNEXE IV.4 : Compléments sur la modélisation des expériences de sorption et désorption avec le milieu CHE

Tableau A.IV.3. Paramètres des simulations pour les courbes de percée de sorption et désorption, obtenues en conditions saturées, avec CXTFIT, pour le modèle MIM

	Sorption			Désorption		
	v, D, ω fixés β , R variables	v, D, R fixés β , ω variables	v, D fixés β , ω , R variables	v, D, ω fixés β , R variables	v, D, R fixés β , ω variables	v, D fixés β , ω , R variables
q (cm min ⁻¹)	0,055			0,055		
v (cm min ⁻¹)	0,135			0,135		
θ	0,41			0,41		
θ_n/θ	0,80			0,80		
D (cm ² min ⁻¹)	0,50			0,50		
R	3,01	2,90	2,97	3,08	2,90	3,08
β	0,72	0,70	0,69	0,80	0,81	0,80
ω	0,41	0,69	0,61	0,41	0,62	0,42
α_e (min ⁻¹)	1,1.10 ⁻³	1,8.10 ⁻³	1,6.10 ⁻³	1,1.10 ⁻³	1,6.10 ⁻³	1,1.10 ⁻³
Pe	6			6		
K _d (L kg ⁻¹)	0,58	0,55	0,57	0,60	0,55	0,60
f	0,69	0,64	0,64	0,80	0,81	0,80

Tableau A.IV.4. Paramètres des simulations pour les courbes de percée de sorption et désorption, obtenues en conditions non saturées, avec CXTFIT, pour le modèle MIM

	Sorption			Désorption		
	v, D fixés β , ω , R variables	v, D, R fixés β , ω variables	v fixé β , ω , R, D variables	v, D fixés β , ω , R variables	v, D, R fixés β , ω variables	v fixé β , ω , R, D variables
q (cm min ⁻¹)	0,020			0,020		
v (cm min ⁻¹)	0,059			0,059		
θ	0,35			0,35		
θ_n/θ	0,85			0,85		
D (cm ² min ⁻¹)	0,016	0,016	0,022	0,016	0,016	0,038
R	3,53	3,50	3,55	3,56	3,50	3,60
β	0,71	0,72	0,73	0,67	0,68	0,76
ω	0,71	0,74	0,59	1,15	1,25	0,59
α_e (min ⁻¹)	7,0.10 ⁻⁴	7,0.10 ⁻⁴	5,7.10 ⁻⁴	1,1.10 ⁻³	1,2.10 ⁻³	5,8.10 ⁻⁴
Pe	77	77	57	77	77	33
K _d (L kg ⁻¹)	0,63	0,62	0,63	0,63	0,62	0,64
f	0,66	0,67	0,69	0,61	0,61	0,73

ANNEXE V.1 : Résultats complémentaires des DTS en milieu HOM saturé

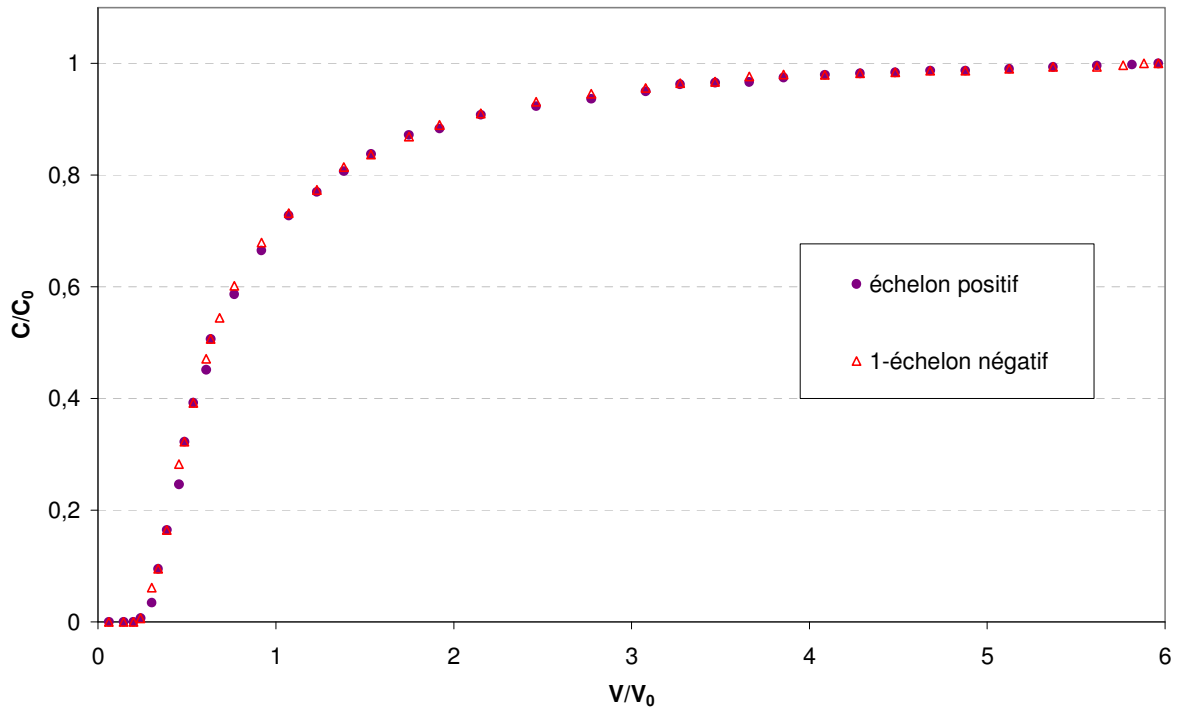


Figure A.V.1. Superposition de l'échelon positif de la DTS et de l'inverse de l'échelon négatif pour une expérience en milieu HOM saturé à un débit de $3,4 \text{ mL min}^{-1}$

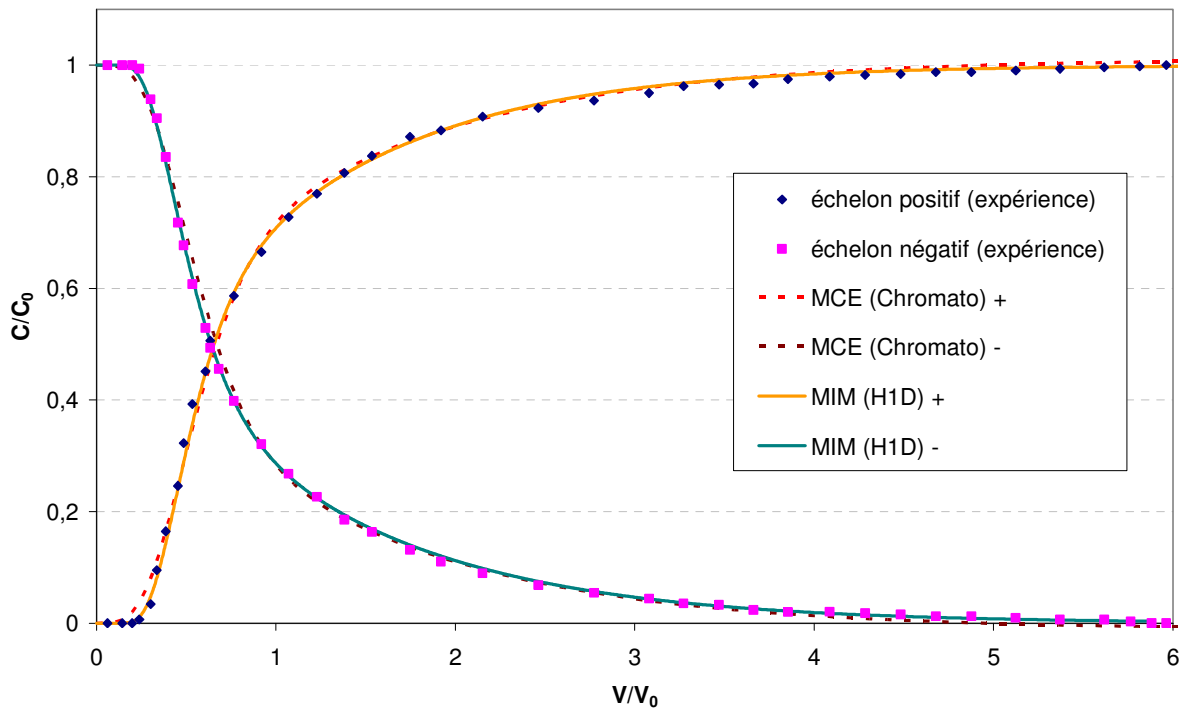


Figure A.V.2. Simulation des courbes de DTS en milieu HOM saturé avec CHROMATO et HYDRUS-1D (ici pour l'expérience en présence d'un fritté de $140 \mu\text{m}$), débit : $3,4 \text{ mL min}^{-1}$

Tableau A.V.1. Paramètres des simulations des courbes de DTS en milieu HOM saturé avec CHROMATO et HYDRUS-1D (MCE et MIM)

		Echelon positif	Echelon négatif
		Q (mL min ⁻¹)	3,38
		q (cm min ⁻¹)	0,048
MIM (HYDRUS-1D)	θ	0,46	
	θ_{im}	0,19	0,19
	λ (cm)	1,7	2,1
	α_e (min ⁻¹)	$1,18 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$
	J	6	
MCE (CHROMATO)	t_m (min)	130	
	K_{im} (θ_{im}/θ_m)	0,65	
	t_M (min)	205	
	θ_{im}	0,18	

ANNEXE V.2 : Résultats complémentaires des DTS en milieu HOM non saturé

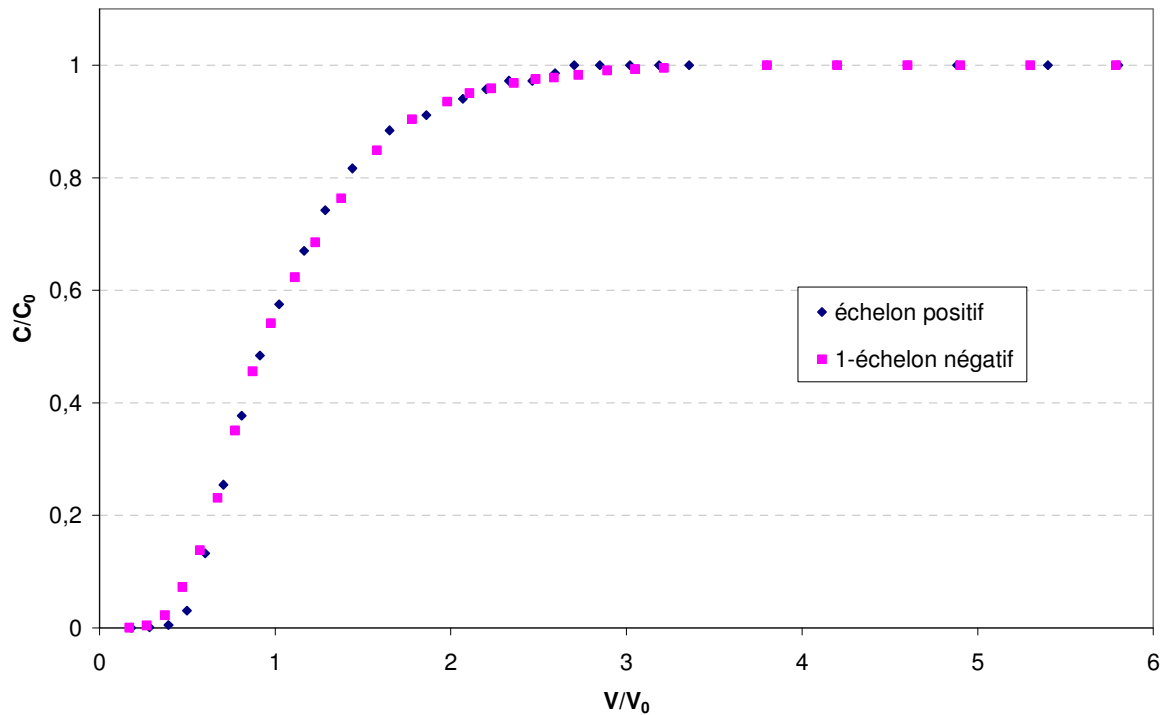


Figure A.V.3. Superposition de l'échelon positif de la DTS et de l'inverse de l'échelon négatif pour une expérience en milieu HOM non saturé à un débit de $2,9 \text{ mL min}^{-1}$

Tableau A.V.2. Paramètres de simulation des courbes de DTS en milieu HOM non saturé avec HYDRUS-1D (les courbes simulées étant les mêmes qu'avec CXTFIT)

		Echelon positif	Echelon négatif	Moyenne
q (cm min ⁻¹)		0,040		
CDE (HYDRUS-1D)	θ	0,46	0,46	0,46
	λ (cm)	2,21	2,58	2,40
MIM (HYDRUS-1D)	θ	0,48	0,48	0,48
	λ (cm)	0,47	0,47	0,47
	θ_{im}	0,25	0,25	0,25
	α_e (min ⁻¹)	$6,54 \cdot 10^{-3}$	$6,14 \cdot 10^{-3}$	$6,34 \cdot 10^{-3}$

ANNEXE V.3 : Courbes de percée des HAP en milieu HOM saturé

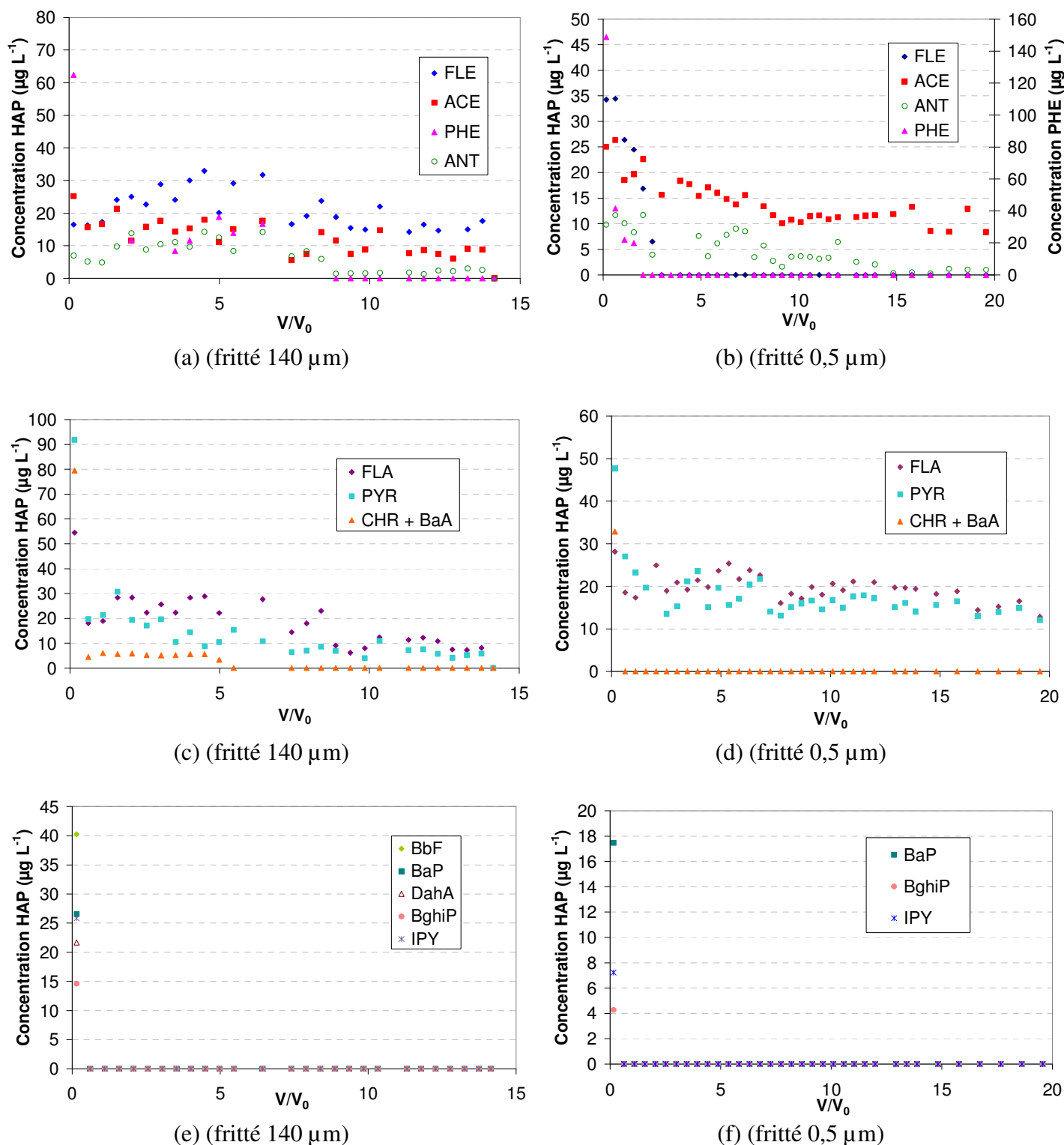


Figure A.V.4. Evolution de la concentration en différents HAP en fonction du volume percolé réduit pour les deux expériences en milieu HOM saturé, avec un fritté de 140 μm pour (a), (c) et (e) et de 0,5 μm pour (b), (d) et (f)

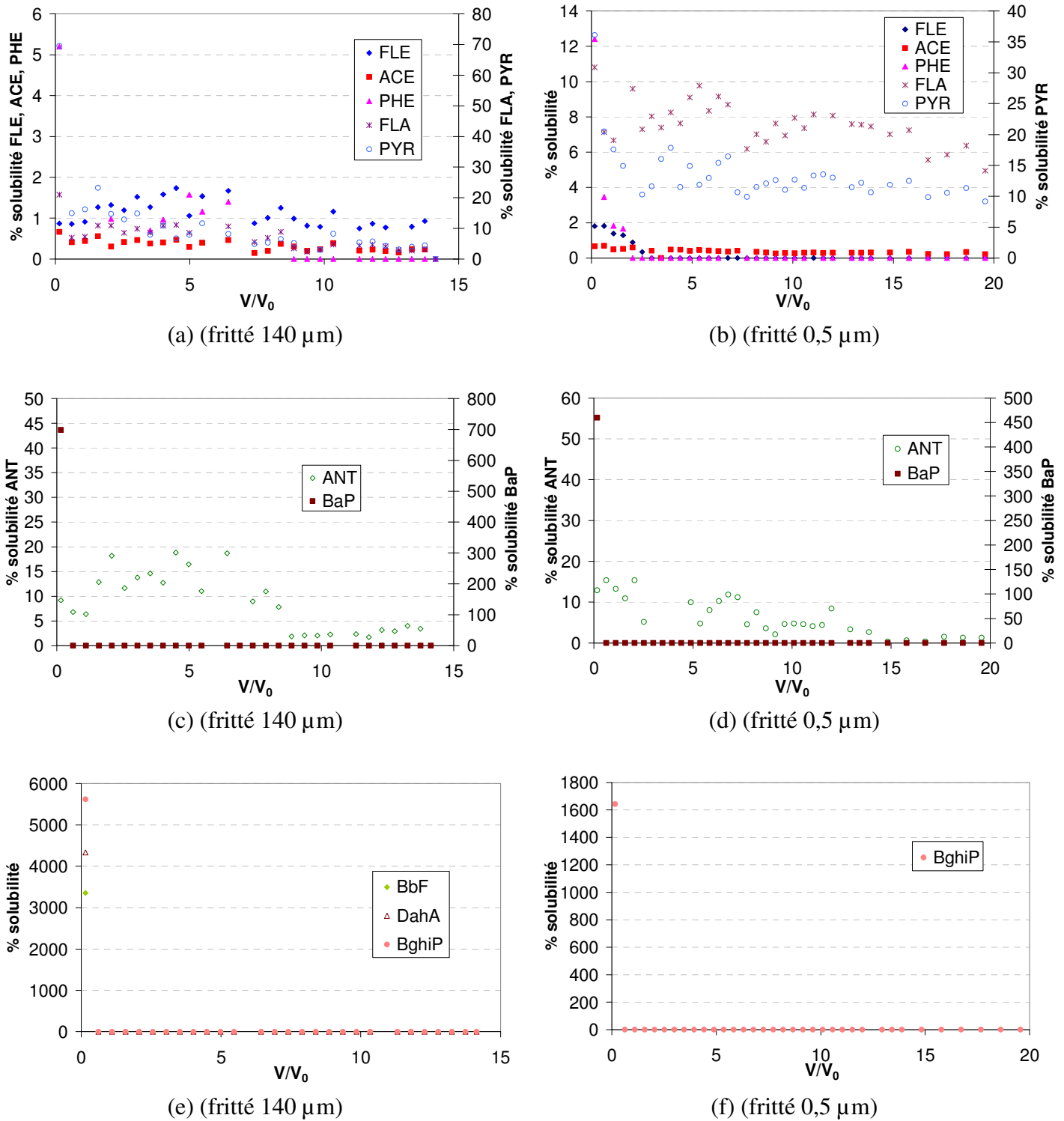


Figure A.V.5. Evolution du rapport concentration/solubilité (% solubilité) de différents HAP en fonction du volume percolé réduit pour les deux expériences en milieu HOM saturé, avec un fritté de 140 μm pour (a), (c) et (e) et de 0,5 μm pour (b), (d) et (f)

ANNEXE V.4 : Compléments sur les résultats des expériences de lixiviations en milieu HOM saturé ou non

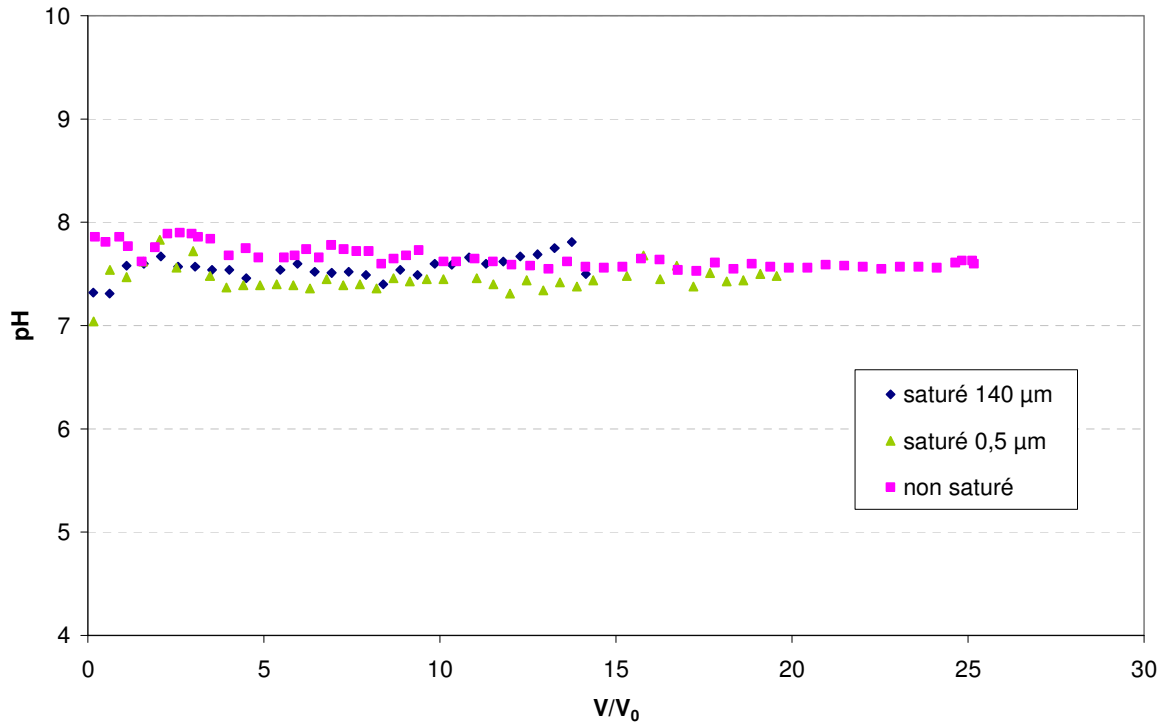


Figure A.V.6. Comparaison de l'évolution du pH pour les trois expériences de lixiviation effectuées

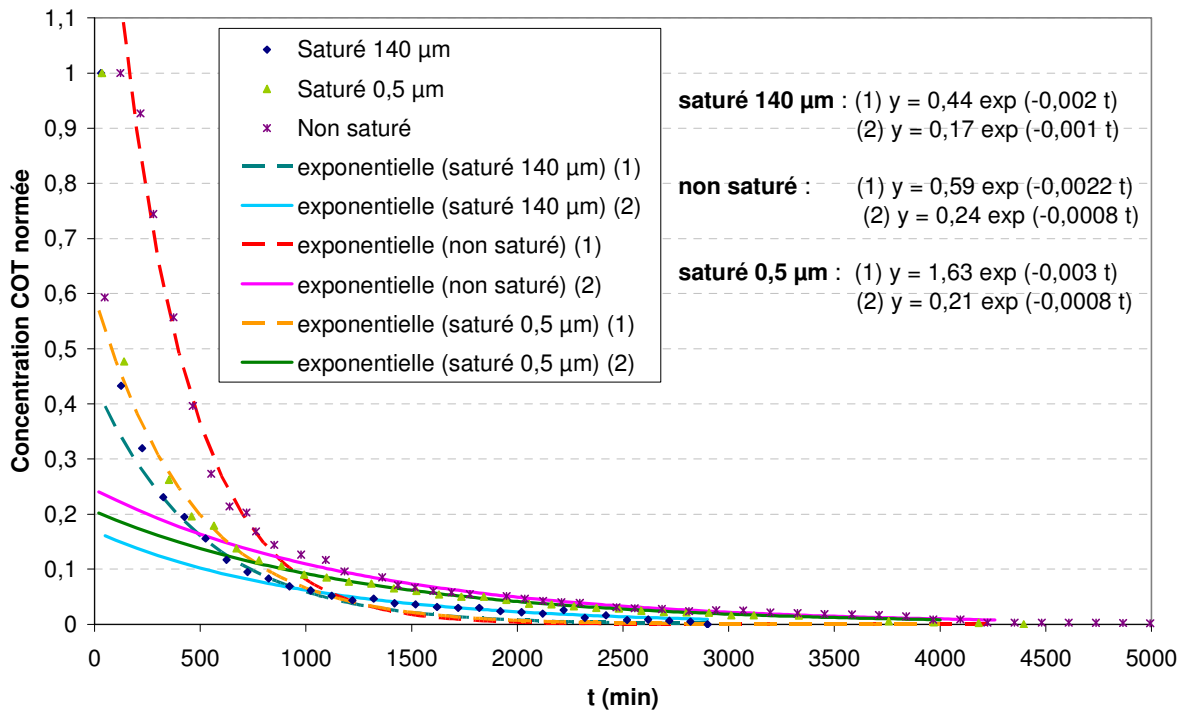


Figure A.V.7. Représentation de l'évolution de la concentration en COT en fonction du temps par une loi exponentielle

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Cécile DELOLME, Professeur, Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat

Monsieur Michel LEGRET, Directeur de Recherche, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées,

Bouguenais

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Madame GUJISAITE Valérie

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Transport réactif en milieux poreux non saturés"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des procédés et des produits »

Fait à Vandoeuvre, le 21 octobre 2008

Le Président de l'I.N.P.L.,

F. LAURENT

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANDŒUVRE CEDEX