



Mémoire de troisième année présenté par

Patrice SOUDAIS

en vue de l'obtention
du Diplôme d'Ingénieur des Techniques
de l'Équipement Rural

INRA
UNITE DE RECHERCHE SCIENCE DU SOL

17 JUILLET 1995

33170 Saint Paul - Site Agroparc
AVIGNON CEDEX 9

**TRANSFERT DE SOLUTES
EN SOL NON REMANIE :**

EXPERIMENTATIONS ET ANALYSES SUR MODELES

Stage effectué au sein de l'
Unité de Science du Sol de l'IN.R.A.
Centre de Recherches d'Avignon

Soutenu le 12 juillet 1995

Mémoire de troisième année présenté par

Patrice SOUDAIS

en vue de l'obtention
du Diplôme d'Ingénieur des Techniques
de l'Équipement Rural

**TRANSFERT DE SOLUTES A TRAVERS
DES COLONNES DE SOL NON REMANIE :**
EXPERIMENTATIONS ET ANALYSES SUR MODELES

Stage effectué au sein de l'
Unité de Science du Sol de l'LN.R.A.
Centre de Recherches d'Avignon

Soutenu le 12 juillet 1995 devant le Jury :

Président :
Examineurs:

M. L. ZILLIOX
M. F. LAFOLIE
M. M. SARDIN
M. J.E. DELPHIN

Maître de stage

Avant-propos

Les travaux présentés dans ce mémoire ont été réalisés au sein de l'unité de science du Sol du centre de recherches de l'I.N.R.A. d'Avignon dans le cadre du stage de troisième année à l'Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg.

J'exprime en premier lieu ma reconnaissance à Monsieur Laurent BRUCKLER, Directeur de la Station de Science du Sol, pour m'avoir accueilli dans son unité de recherches.

Je remercie tout particulièrement Monsieur François LAFOLIE, Chargé de Recherches, qui est à l'origine de ce travail pour m'avoir prodigué un remarquable appui scientifique, de judicieux conseils et avoir manifesté un intérêt permanent pour mon travail.

Que Monsieur L. ZILLIOX, Directeur de l'Institut de Mécanique des Fluides, Monsieur M. SARDIN, Directeur-Adjoint du Laboratoire des Sciences de Génie Chimique et Monsieur J.E. DELPHIN Directeur du Laboratoire d'Agronomie de l'INRA de COLMAR soient vivement remerciés pour avoir accepté de participer au jury.

Merci à Madame Anne Marie de COCKBORNE, Ingénieur d'études, pour son encadrement au laboratoire et à Béatrice GARCIA pour son aide à l'électrophorèse capillaire.

Ma reconnaissance va également à Monsieur Vincent VALLES, Chargé de Recherches, pour ses fructueuses suggestions en matière de chimie du sol.

Un grand merci à Monsieur Claude JEANDET pour m'avoir procuré tout le matériel dont j'avais besoin pour réaliser mes expériences.

Que Madame Magali AUGÉ de la station d'Agronomie soit aussi vivement remerciée pour avoir réalisé les analyses par absorption atomique.

Merci à Caroline pour m'avoir initié aux joies de Splus et à bien d'autres techniques de graphismes.

Enfin, je remercie tous les stagiaires, les thésards ainsi que tout le personnel de la station de Science du Sol de l'I.N.R.A. d'Avignon pour avoir créé une ambiance sympathique.

A mes parents

Résumé

Titre : Transfert de solutés en sol non remanié : expérimentation et analyse sur modèle.

Mots clés : transfert, solutés, sol non remanié, expériences, modélisation.

Des expériences de déplacement miscible sont réalisées à différents débits sur des colonnes de sol limoneux non remanié de grandes dimensions (15 cm de diamètre sur 40 à 60 cm de longueur) dans le but d'obtenir les paramètres hydrodynamiques du milieu. Ces expérimentations utilisent du chlorure (considéré comme traceur du nitrate), du sulfate et du nitrate de calcium.

Le sortie du chlorure est très rapide sur deux colonnes. Le sol y présente une importante porosité structurale. L'approche de l'équilibre y est très lente. La présence d'écoulements préférentiels et d'un important non-équilibre physique entre les phases mobile et immobile semblent être la cause de cette observation. La faible structuration de la troisième colonne n'induit qu'un faible non équilibre. Par contre le milieu semble être très dispersif.

La caractérisation hydrodynamique du milieu est obtenue grâce à des modèles de transfert de solutés prenant en compte eau mobile et eau immobile. Les courbes obtenues en calant la dispersivité, le coefficient d'échange entre phases et la proportion d'eau mobile s'ajustent bien aux données du chlorure. Toutefois, les paramètres issus de ces ajustements automatiques n'ont que peu de significations physiques et sont impossibles à relier à des caractéristiques mesurables du milieu.

Le sulfate est adsorbé de façon différente suivant les colonnes et le nitrate est soumis à un processus de dénitrification. L'ajustement des courbes d'élution de ces solutés met en évidence les problèmes causés par l'ajustement au sens des moindres carrés. En effet, le calage des courbes d'élution de ces solutés en utilisant les paramètres hydrodispersifs du chlorure et des termes relatifs aux réactions qu'ils subissent est impossible.

La séparation du milieu poreux en deux classes d'agrégats permet de restituer correctement les courbes d'élution des trois anions en utilisant les porosités structurales et texturales mesurées sur le terrain, les paramètres hydrodynamiques calés pour le chlorure et des termes d'adsorption ou de dégradation localisés en phase immobile.

Abstract

Title : Solute transport through undisturbed soil columns : experiments and modelling.

Additional index words : transport, solute, undisturbed, soil columns, experiments, modelling.

Movement of calcium chloride, sulfate and nitrate through large undisturbed soil columns is studied at varying pore water velocities in order to obtain the transport parameters of the soil.

An early chloride breakthrough was observed for 2 columns. The results show that significant preferential movement and non equilibrium occurred in these columns. The soil of these columns is characterized by a large macroporosity. The soil in the third column is less structured and the non equilibrium is weak. However, the transport seems to be characterised by a high hydrodynamic dispersivity.

The BTCs' were successfully described by curve fitting procedure. Dispersivity, transfer rate coefficient and mobile water rate were fitted. No relationships seem to exist between the parameter values and measurable characteristics of the soil.

Experiments carried out with CaSO_4 and CaNO_3 show that adsorption of sulfate is different for the three columns and that an important denitrification process exists. It wasn't possible to fit the sulfate BTC using transport parameters determined for the chloride and assuming linear and instantaneous adsorption. Similarly, nitrate BTC could not be simulated using chloride parameter and a simple law for denitrification

However, anions' BTCs were successfully depicted by considering two sizes of aggregates and the measured structural and aggregate porosities and the transport parameters determined from chloride experiments. Linear and instantaneous adsorption was considered for sulfate. A first-order process was used to simulate denitrification.

Nomenclature

Symboles

a	Rayon des particules sphériques
B	Nombre de Brenner
$B(.)$	Block-Geometry Function
C	Concentration (kg/m^3)
c_{im}	Concentration réduite dans la phase immobile
C_{im}	Concentration dans la phase immobile (kg/m^3)
c_m	Concentration réduite dans la phase mobile
C_m	Concentration dans la phase mobile (kg/m^3)
C_{mb}	Concentration de la solution d'apport pour le modèle BGF (kg/m^3)
C_0	Concentration de l'apport (kg/m^3)
D	Coefficient de dispersion pour le modèle du premier ordre (m^2/s)
D_0	Coefficient de diffusion moléculaire (m^2/s)
D_a	Coefficient de dispersion effectif (m^2/s)
D_c	Coefficient de diffusion effectif ou apparent (m^2/s)
D_{im}	Coefficient de diffusion dans les blocs poreux pour le modèle BGF (m^2/s)
D_h	Coefficient de dispersion hydrodynamique (m^2/s)
d_p	Diamètre des particules (m)
J	Nombre de mélangeurs
H_p	Humidité pondérale (kg/kg)
K'	$K' = \rho K_d / \theta$
K_d	Constante d'équilibre de l'isotherme de Freundlich (m^3/kg)
M_d	Masse de sol sec (kg)
M_s	Masse de solide (kg)
M_w	Masse d'eau (kg)
\bar{N}	Flux
P_c	Nombre de Peclet de colonne
P_{ed}	Nombre de Peclet de diffusion dynamique
P_{em}	Nombre de Peclet de diffusion moléculaire
q	Flux de soluté (cm/h)
R	Facteur de retard
R_c	Nombre de Reynolds de particule
S	Quantité adsorbée (moles/kg)
S'	Rapport surface / volume des blocs poreux (m^2/m^3)
t	Temps (s)
T	Temps réduit
t_a	Temps d'adsorption (s)
t_c	Temps de convection (s)
t_d	Temps de diffusion (s)
t_m	Temps de transfert global (s)
t_s	Temps de séjour (s)
t_0	Temps de séjour moyen (s)
v	Vitesse de l'écoulement (m/s)
\bar{v}	Vitesse moyenne de l'écoulement (m/s)
v_m	Vitesse dans la phase mobile (m/s)
V	Volume d'eau apporté (m^3)

V_a	Volume occupé par le sol (m^3)
V_p	Volume de pore (m^3)
V_s	Volume de solide (m^3)
V_t	Volume correspondant à l'arrangement textural (m^3)
V_w	Volume d'eau (m^3)
x ou z	distance (m)
X ou Z	distance réduite

Symboles Grecs

α	Coefficient d'échange entre phases pour le modèle du premier ordre (s^{-1})
$\bar{\alpha}$	$\bar{\alpha} = \alpha L / (V_m \theta_m)$
β	Paramètre d'impédance pour la couche limite
χ	Paramètre pour l'option QSS du modèle BGF
Δ	Laplacien
ε	Porosité du milieu pour la diffusion
ε_{im}	Porosité texturale dans le modèle BGF (m^3/m^3)
ε_m	Porosité structurale effective dans le modèle BGF (m^3/m^3)
Φ	Pourcentage de teneur en eau mobile
η_s	Porosité structurale (m^3/m^3)
η_T	Porosité totale (m^3/m^3)
η_t	Porosité texturale (m^3/m^3)
λ	Dispersivité (m)
λ_m	terme de décroissance ou de réaction du premier ordre
μ_k	Moment d'ordre k
μ'_k	Moment réduit d'ordre k
θ	Teneur en eau volumique (m^3/m^3)
θ_{im}	Teneur en eau immobile (m^3/m^3)
θ_m	Teneur en eau mobile (m^3/m^3)
θ_s	Degré de saturation
ρ	Densité du fluide (kg/m^3)
ρ_d	Densité apparente sèche (kg/m^3)
ρ_s	Densité de solide (kg/m^3)
ρ'_d	Densité texturale (kg/m^3)
σ^2	Variance
σ'^2	Variance réduite
τ	Facteur de tortuosité
ν	Viscosité dynamique (m^2/s)

Divers

$\partial\Omega$	Frontière d'un bloc poreux
Ω	Bloc poreux
∇	Opérateur gradient

Liste des tableaux

Tableau 1: Analyses chimiques sur les différents horizons. (-) pas d'analyses disponibles.....	48
Tableau 2: Analyse physique du profil de sol. Valeurs exprimées en pourcentage de terre fine....	48
Tableau 3: Concentrations utilisées lors des expérimentations sur colonnes.....	54
Tableau 4: Listes des expériences réalisées en colonnes et en Batch.	56
Tableau 5: Porosités totale, texturale et structurale pour les différents horizons.	64
Tableau 6: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle du premier ordre.....	69
Tableau 7: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle BGF option SPHERE.....	77
Tableau 8: Paramètres ajustés avec le modèle BGF sphère sur la colonne 1 en supposant la porosité structurale siège de la porosité mobile.	80
Tableau 9: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle LEA.	84
Tableau 10: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle TFM.....	88
Tableau 11: Paramètres hydrodynamiques calés avec le modèle du premier ordre pour le chlorure et termes d'adsorption supplémentaires ayant permis le calage des courbes d'élution du sulfate.	100
Tableau 12: Classes et paramètres d'entrée lors de la modélisation avec deux classes d'agrégats.	106
Tableau 13: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle BGF option SPHERE en considérant la présence de deux classes d'agrégats	109
Tableau 14: Résultats des expériences de reprises de l'écoulement. Simulations issues du modèle BGF option sphère.....	111
Tableau 15: Paramètres hydrodynamiques calés avec le modèle BGF option sphère pour le chlorure et utilisés pour caler le terme d'adsorption du sulfate en utilisant deux classes d'agrégats. NS: non saturé.	115
Tableau A1: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle du premier ordre en fixant la porosité structurale égale à la porosité mobile.....	134

Tableau A2: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la première colonne avec le modèle du premier ordre.	135
Tableau A3: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la deuxième colonne avec le modèle du premier ordre.	136
Tableau A4: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la troisième colonne avec le modèle du premier ordre.	137
Tableau A5: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la première colonne avec le modèle BGF option SPHERE.	138
Tableau A6: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la deuxième colonne avec le modèle BGF option SPHERE.....	139
Tableau A7: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la troisième colonne avec le modèle BGF option SPHERE.	140
Tableau A8: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle BGF option SPHERE en fixant la porosité structurale égale à la porosité mobile.....	134

Listes des figures

Figure 1 : Les composantes de la dispersion hydrodynamique. (Tiré de FRIED et COMBARNOUS, (1971).	20
Figure 2 : Aspect général de la dispersion hydrodynamique. (Tiré de FRIED et COMBARNOUS, (1971).	20
Figure 3 : Représentation des différents régimes de déplacement miscible. (Tiré de PFANNKUCH, 1963).	23
Figure 4 : Courbes d'élution typiques de certaines caractéristiques des sols.....	30
Figure 5 : Evolution du coefficient de transfert de masse adimensionnel, α , en fonction du temps réduit pour différentes valeurs de la proportion d'eau mobile. (Tiré de RAO et al., 1980b).	38
Figure 6 : Dépendance du coefficient de transfert de masse, α , avec la vitesse de l'eau mobile provenant de différentes études. (Tiré de KOOKANA et al., 1993).	38
Figure 7 : Profil pédologique du sol avec les profondeurs de prélèvement des colonnes.	48
Figure 8 : Schéma du dispositif expérimental en condition saturée.	52
Figure 9 : Schéma du dispositif expérimental en condition non saturée.	52
Figure 10 : Courbes d'élution obtenues sur les trois colonnes pour différents débits (mesure par conductivité électrique).	57
Figure 11 : Influence de la structure et de la texture sur l'allure des courbes d'élution pour les trois colonnes à différents débits.	60
Figure 12 : Influence de la teneur en eau sur l'allure des courbes d'élution pour la colonne 1, (expérience en condition non saturée).	62
Figure 13 : Résultats de la modélisation avec le modèle du premier ordre, en fixant l'eau mobile à la porosité structurale, pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique).	65
Figure 14 : Résultats de la modélisation avec le modèle du premier ordre, en calant les trois paramètres, pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique).	66
Figure 15 : Courbes des résidus (observés-simulés) issues du modèle du premier ordre, en calant les trois paramètres pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique).	67
Figure 16 : Relation entre le coefficient de dispersion et la vitesse de l'eau mobile obtenus avec le modèle du premier ordre en calant les trois paramètres pour les trois colonnes. .	71

- Figure 17** : Relation entre le coefficient d'échange et la vitesse de l'eau mobile obtenus avec le modèle du premier ordre en calant les trois paramètres pour les trois colonnes. 73
- Figure 18** : Résultats de la modélisation avec le modèle BGF option SPHERE, en calant les trois paramètres, pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique)..... 75
- Figure 19** : Courbes des résidus (observés-simulés) issues du modèle BGF option SPHERE, en calant les trois paramètres pour les trois colonnes et tous les débits (mesure par conductivité électrique)..... 76
- Figure 20** : Résultats de la modélisation avec le modèle BGF option SPHERE en fixant l'eau mobile à la porosité structurale et en calant la dispersivité et la surface d'échange pour les trois colonnes et tous les débits (mesure par conductivité électrique)..... 79
- Figure 21** : Résultats de la modélisation avec le modèle LEA, en calant les deux paramètres, pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique). 82
- Figure 22** : Résultats de la modélisation avec le modèle TFM, en calant les deux paramètres, pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique). 86
- Figure 23** : Courbes d'élution du sulfate par rapport à celles du chlorure sur les trois colonnes pour différents débits (mesure par électrophorèse capillaire)..... 90
- Figure 24** : Courbe d'élution du nitrate par rapport à celle du chlorure sur la colonne 2 (mesure par électrophorèse capillaire). 92
- Figure 25** : Courbes d'élution du sulfate et du chlorure et calage par le modèle du premier ordre pour deux débits de la colonne 2..... 95
- Figure 26** : Calage des courbes du sulfate, en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure, par le modèle BGF option SPHERE en considérant une adsorption et la présence d'un film immobile sur la colonne 2 et pour deux débits..... 97
- Figure 27** : Courbes d'élution du chlorure de calcium simulées par le modèle du premier ordre en considérant la présence d'un film immobile et les paramètres hydrodynamiques du chlorure calés sans film sur la colonne 2 pour deux débits..... 98
- Figure 28** : Calage du terme d'adsorption (K_d) du sulfate par le modèle du premier ordre en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure (Par Cl) sur les colonnes 1 et 3..... 99
- Figure 29** : Résultats de la première expérience en batch réalisée avec 20 g de sol et 20 ml d'une solution de sulfate de calcium..... 101
- Figure 30** : Résultats de la deuxième expérience en batch réalisée avec 5 g de sol et 40 ml d'une solution de sulfate de calcium et de chlorure de calcium. 101

Figure 31 : Calage du terme de dégradation du nitrate par le modèle du premier ordre en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure.	103
Figure 32 : Résultats de la modélisation avec le modèle BGF option SPHERE en fixant l'eau mobile à la porosité structurale et en calant la dispersivité et la surface d'échange pour deux classes d'agrégats pour les trois colonnes et tous les débits (mesure par conduct)	107
Figure 33 : Courbes des résidus (observés-simulés) issues du modèle BGF option SPHERE pour tous les débits des trois colonnes avec deux classes d'agrégats (mesure par conductivité électrique).....	108
Figure 34 : Relation entre le coefficient de dispersion et la vitesse de l'eau mobile obtenus par le modèle BGF option SPHERE en calant la dispersivité et la surface d'échange pour deux classes d'agrégats.	112
Figure 35 : Relation entre le coefficient d'échange et la vitesse de l'eau mobile obtenus par le modèle BGF option SPHERE en calant la dispersivité et la surface d'échange pour deux classes d'agrégats.	112
Figure 36 : Calage du terme d'adsorption, (Kim) en phase immobile, du sulfate par le modèle BGF option SPHERE en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure sur la colonne 2 obtenus avec deux classes d'agrégats.	114
Figure 37 : Courbes d'éluion simulées du sulfate par le modèle BGF option SPHERE en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure obtenus pour deux classes d'agrégats pour les deux débits de la colonne 2.....	116
Figure 38 : Calage du terme d'adsorption du sulfate par le modèle BGF option SPHERE en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure obtenus pour deux classes d'agrégats sur les colonnes 1 et 3.	117
Figure 39 : Calage du terme de dégradation du nitrate par le modèle BGF option SPHERE en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure obtenus pour deux classes d'agrégats sur la colonne 2.	116
Figure 40 : Calage du terme d'adsorption du sulfate par le modèle BGF option SPHERE en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure obtenus pour une classe d'agrégats sur la colonne 2.	118
Figure A1 : Expériences de traçage au champ par du chlorure. Tiré de NEEL, 1996.	130
Figure A2 : Sensibilité du modèle du premier ordre au coefficient d'échange et à la dispersivité avec une porosité fixée d'après les valeurs de colonne 1.....	131
Figure A3 : Courbes d'éluion du sulfate pour 4 débits et influence du chlorure sur l'adsorption.	132
Figure A4 : Comparaison des résultats du chlorure de calcium mesurés par électrophorèse capillaire et par conductivité électrique.....	133

Sommaire

AVANT PROPOS.....	0
RESUME.....	1
ABSTRACT.....	2
LISTES DES SYMBOLES UTILISES.....	3
LISTES DES TABLEAUX.....	5
LISTES DES FIGURES.....	7
SOMMAIRE.....	10
INTRODUCTION.....	14
CHAPITRE 1: RAPPELS THEORIQUES.....	15
1. Le sol.....	15
1.1. Caractérisation.....	15
1.1.1. La texture.....	15
1.1.2. La structure.....	15
1.2. Les paramètres physiques.....	15
1.2.1. Densité.....	15
1.2.2. Porosités.....	16
1.3. Teneur en eau.....	17
2. Les mécanismes du transfert de soluté en milieu poreux.....	18
2.1. Mise en évidence du phénomène.....	18
2.2. Le transport diffusif.....	18
2.2.1. Théorie.....	18
2.2.2. Influence des caractéristiques du milieu.....	19
2.2.3. Détermination expérimentale du coefficient de diffusion.....	19
2.3. Le transport convectif-dispersif.....	21
2.3.1. La diffusion moléculaire.....	21
2.3.2. La convection.....	21
2.3.3. La dispersion mécanique.....	21
2.3.4. Liens de la distribution des temps de séjour avec la dispersion.....	24
2.3.5. Détermination du coefficient de dispersion.....	26
2.4. Influence des caractéristiques du milieu sur la dispersion du signal.....	26
2.4.1. Milieux homogènes.....	26
2.4.2. Milieux hétérogènes.....	26
2.4.3. Milieux naturels non remaniés.....	27
2.4.4. Conclusions.....	28
2.5. L'adsorption.....	28
2.6. Mise en oeuvre expérimentale pour l'étude du transfert.....	29
2.6.1. choix du traceur.....	29
2.6.2. Introduction du soluté dans le milieu.....	29
2.5.3. Les courbes d'élution.....	30

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES MODELES UTILISES.....	31
1. Modèles à une phase.....	31
1.1. Théorie	31
1.2. Limites du modèle.....	32
1.2.1. Observations.....	32
1.2.2. Hypothèses.....	32
1.3. Conclusions.....	33
2. Modèles à deux phases liquides	33
2.1. Les hypothèses de bases.....	33
2.2. Le modèle du premier ordre	34
2.2.1. Théorie.....	34
2.2.2. Equivalence entre modèle du premier ordre et modèle des mélangeurs en cascade avec échange.....	35
2.2.3. Modélisation des interactions sol-soluté	36
2.2.3.1. L'adsorption	36
2.2.3.2. Substances se dégradant avec le temps.....	36
2.2.4. Confrontation aux résultats expérimentaux.....	37
2.2.4.1. Observations.....	37
2.2.4.2. Faiblesses du modèle	37
2.2.5. Le coefficient de transfert de masse: α	39
2.2.5.1. Présentation.....	39
2.2.5.2. Dépendance avec la vitesse.....	39
2.2.5.3. Relation avec les caractéristiques du milieu	39
2.2.6. Validité de l'approximation du premier ordre.....	39
2.2.7. Conclusions sur le modèle du premier ordre.....	40
3. Les modèles à fonction de forme (Block-geometry-fonction)	40
3.1. Equations du transfert	40
3.1.1. Equation pour la phase mobile	40
3.1.2. Equation pour la phase immobile.....	41
3.1.3. Conditions initiales et aux limites	41
3.1.4. Couplage des deux équations	41
3.1.5. Résolution du système	42
3.2. Modèle QSS	42
3.3. Confrontation aux résultats expérimentaux.....	43
4. Modèle à fonction de transfert	43
4.1. Equations.....	43
4.2. Confrontation aux résultats expérimentaux.....	44
4.3. Conclusions sur le TFM	45
CHAPITRE 3: EXPERIMENTATION.....	46
1. Conditions expérimentales - revue des contraintes	46
1.1. Expériences au champ ou au laboratoire.....	46
1.2. Taille de l'échantillon.....	46
1.2.1. Longueur de la colonne.....	47
1.2.2. Diamètre de la colonne.....	47
1.3. Problèmes engendrés par l'appareillage.....	47
1.4. Prélèvement de l'échantillon.....	49

2. Notre approche expérimentale	49
2.1. Caractéristiques du sol	49
2.1.1. Caractéristiques chimiques	49
2.1.2. Caractéristiques physiques	50
2.2. Prélèvement et préparation	51
2.2.1. Extraction des monolithes	51
2.2.2. Les colonnes	51
2.2.3. Préparation des colonnes	51
2.3. Obtention des courbes d'éluion	53
2.3.1. Méthodologie	53
2.3.2. Introduction du soluté dans le milieu	53
2.3.3. Mesures réalisées	53
2.3.3.1. Prélèvement d'échantillons	53
2.3.3.2. Méthode d'analyse des échantillons	54
2.4. Démontage des colonnes	54
 CHAPITRE 4 : RESULTATS	 58
1. Analyse des résultats obtenus pour le chlorure de calcium	58
1.1. Analyse qualitative	58
1.1.1. Allure des courbes d'éluion	58
1.1.2. Influence du débit d'alimentation	59
1.1.3. Influence de la structure	61
1.1.4. Influence de la teneur en eau	61
1.2. Analyse des résultats à l'aide de modèles	63
1.2.1. Le modèle du premier ordre	64
1.2.1.1. Les paramètres de calage	64
1.2.1.2. Ajustements en fixant la porosité mobile	68
1.2.1.3. Analyse des ajustements obtenus en calant les trois paramètres	68
1.2.1.3.1. Analyse qualitative	68
1.2.1.3.2. Analyse quantitative	70
1.2.1.5. Conclusions sur le modèle	78
1.2.2. Le modèle BGF option Sphère	78
1.2.2.1. Les paramètres de calage	78
1.2.2.2. Analyse des ajustements	78
1.2.2.2.1. Utilisation des variables statistiques	78
1.2.2.2.2. Valeurs des paramètres ajustés	80
1.2.2.3. Simulation en fixant l'eau mobile dans la porosité structurale	80
1.2.2.4. Conclusions	81
1.2.3. Le modèle LEA	83
1.2.3.1. Paramètres de calage	83
1.2.3.2. Analyse des ajustements	83
1.2.3.3. Conclusions	85
1.2.4. Le modèle TFM	87
1.2.4.1. Paramètres de calage	87
1.2.4.2. Analyse des ajustements	87
1.2.4.2.1. Utilisation des variables statistiques	87
1.2.4.2.2. Paramètres ajustés	87

1.2.4.3. Conclusions.....	89
1.2.5. Conclusions sur les différents modèles.....	89
2. Analyse des résultats des solutés réagissant avec la matrice poreuse (sulfate de calcium) ou mis en jeu dans des processus biologiques (nitrate de calcium).....	91
2.1. Allure des courbes d'éluition.....	91
2.1.1. Le sulfate.....	91
2.1.2. Le nitrate.....	92
2.2. Les causes des interactions sol solutés.....	92
2.2.1. L'adsorption du sulfate.....	92
2.2.2. L'exclusion anionique.....	94
2.2.3. La dénitrification.....	94
2.3. Analyse des résultats à l'aide de modèle.....	96
2.3.1. Le sulfate.....	96
2.3.1.1. Observations.....	96
2.3.1.2. Contraintes à respecter lors du calage.....	96
2.3.1.3. Résultats.....	96
2.3.1.4. Confrontation aux résultats d'expériences en réacteur fermé "Batch".....	102
2.3.1.5. Conclusions.....	104
2.3.2. Calage de la courbe du nitrate.....	104
2.3.2.1. Observations après calage automatique.....	104
2.3.2.2. Introduction d'un paramètre de dégradation.....	104
2.3.2.3. Résultats.....	104
2.3.2.4. Conclusions sur le nitrate.....	105
2.3.3. Discussion et conclusions.....	105
3. Séparation en deux classes d'agrégats.....	106
3.1. Choix des classes et des paramètres d'entrées.....	106
3.2. Simulation en utilisant les expériences avec du Chlorure de calcium.....	110
3.2.1. Analyse de l'ajustement.....	110
3.2.2. Utilisation des expériences de reprise d'écoulement.....	110
3.2.3. Relation entre le coefficient de dispersion et la vitesse de l'eau mobile.....	113
3.2.3. Relation entre le coefficient d'échange et la vitesse de l'eau mobile.....	113
3.3. Utilisation des solutés interactifs (sulfate et nitrate).....	115
3.3.1. Le sulfate.....	115
3.3.2. Le nitrate.....	119
3.3.3. Comparaison avec les résultats en utilisant une classe d'agrégats.....	119
3.4. Discussion et conclusions sur l'utilisation de deux classes.....	120
CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES.....	121
BIBLIOGRAPHIE.....	123
ANNEXES.....	130

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Les études sur la qualité des eaux de surface et de profondeur montrent une très nette détérioration depuis une trentaine d'années. Cette pollution des eaux est imputable à l'agriculture intensive mais elle a aussi une origine urbaine et industrielle. De nombreux départements français souffrent aujourd'hui de cette pollution azotée avec des teneurs en nitrate des eaux destinées à la consommation dépassant la norme européenne fixée à 50 mg/l.

Des recherches sont menées pour lutter contre cette pollution et notamment diminuer la quantité d'azote lessivée. La réalisation de ces objectifs passe par la compréhension des processus de transport et des processus biologiques qui jouent un rôle dans le devenir de l'azote. Pour se faire, on a recours à des modèles et à des expériences. Dans le cadre de l'I.N.R.A., des recherches sont menées au centre d'Avignon (Unité de Science du Sol) sur la circulation de l'eau et au centre de Laon (Agronomie) sur les transformations biologiques. Une collaboration entre ces laboratoires pour tester un modèle couplé eau-nitrate devrait aboutir à la possibilité de prédire le devenir de l'azote. A cet effet, un dispositif expérimental de terrain a été mis en place dans la région de Laon pour suivre en continu sur une période d'un an les variables d'état du système physique (Potentiel de l'eau, Teneur en eau, Flux de chaleur dans le sol, Variables climatiques, teneur en nitrate de la solution de sol, etc.). Les variables d'état du système biologique font aussi l'objet d'un suivi intensif.

Parallèlement à ces études sur le terrain, un modèle mécaniste décrivant l'évolution des différentes variables d'état et simulant le cycle du carbone et de l'azote a été mis au point. Une partie de ce modèle concerne la circulation du nitrate et plus généralement des substances dissoutes. Les paramètres de ce sous-modèle sont la dispersivité hydrodynamique du sol, et s'il existe une phase hydrique immobile, la quantification de cette dernière et des échanges entre celle-ci et la phase mobile. Le travail que j'ai été amené à effectuer concerne l'acquisition des paramètres de ce sous-modèle et sa validation.

L'objectif de ce travail est donc de réaliser des expériences au laboratoire et de les analyser à l'aide de modèles. Des expérimentations spécifiques ont été conduites sur trois colonnes de sol non remanié prélevées dans divers horizons. La compréhension des phénomènes de transport et l'acquisition des paramètres caractéristiques du milieu étudié ont été réalisées grâce à plusieurs modèles de transfert. La première partie de ce mémoire est consacrée à des rappels théoriques. Dans la deuxième partie, nous abordons les principaux modèles déterministes ou stochastiques de transfert de solutés que nous avons utilisés avant d'aborder dans la troisième partie l'expérimentation. Enfin, les résultats sont analysés qualitativement puis, quantitativement à l'aide des divers modèles.

CHAPITRE 1 :
RAPPELS THEORIQUES

CHAPITRE 1: RAPPELS THEORIQUES

1. LE SOL

1.1. Caractérisation

Le sol est un système hétérogène triphasique (gaz, liquide, solide). A l'intérieur de la matrice, les particules sont de compositions chimique et minéralogique différentes. Leur agencement détermine les caractéristiques, non seulement de l'espace poral, mais aussi des fluides y circulant. De manière générale, on fait référence à la structure et la texture d'un sol pour le décrire.

1.1.1. La texture

La texture correspond à la répartition des minéraux par taille, qualitativement par le toucher et quantitativement par la proportion relative des diverses tailles de particules (HILLEL, 1974). Trois gammes de tailles ont été définies comme référence: le sable, le limon, et l'argile. Un sol est défini par sa proportion en ces trois éléments.

1.1.2. La structure

La structure désigne l'arrangement des particules dans le sol (HILLEL, 1974). Elle détermine la répartition dans l'espace de la matière solide et des pores. La structure peut être extrêmement variable au cours du temps. Elle est le siège des transferts et influence l'ensemble des propriétés physiques du sol. On distingue trois types de structure ayant des limites floues. On parle d'un sol:

- sans structure ou à particules isolées
- à structure massive si les particules sont liées en gros blocs
- à structure en agrégats lorsque les particules sont liées en petits grumeaux

1.2. Les paramètres physiques

1.2.1. Densité

- *densité du solide*

La densité du solide est le rapport de la masse du solide M_s sur le volume V_s qu'il occuperait s'il n'y avait pas de vides.

$$\rho_s = \frac{M_s}{V_s} \quad (1)$$

Sa valeur est d'environ 2.7 g/cm³

- densité sèche

La densité sèche donne le rapport entre la masse des particules sèches M_s sur le volume V_a qu'elles occupent.

$$\rho_d = \frac{M_s}{V_a} \quad (2)$$

Ce paramètre reflète la structure du sol.

- densité texturale

La densité texturale est le rapport entre la masse de solide M_s sur le volume correspondant à l'arrangement minimum des particules V_t .

$$\rho_d^t = \frac{M_s}{V_t} \quad (3)$$

1.2.2. Porosités

- Porosité totale

La porosité totale indique le volume relatif des pores dans le sol. C'est le rapport du volume du sol, non occupé par le solide $V_a - V_s$ sur le volume du sol.

$$\eta_T = \frac{V_a - V_s}{V_a} = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_s} \quad (4)$$

Sa valeur oscille entre 0.3 et 0.6 selon la texture et la structure.

- Porosité texturale

La porosité texturale est donnée par:

$$\eta_t = \frac{V_t - V_s}{V_s} = 1 - \frac{\rho_d^t}{\rho_s} \quad (5)$$

Cette porosité est liée à l'arrangement des particules entre elles. La porosité est mesurée par saturation partielle, dans le pétrole, d'agglomérats obtenus par tamisage entre 2 et 3 mm et mesure de la poussée d'Archimède dans le même liquide (STENGEL, 1979).

- Porosité structurale

C'est la différence entre la porosité totale et la porosité texturale. Elle s'écrit:

$$\eta_s = 1 - \frac{\rho_d}{\rho_d^t} \quad (6)$$

1.3. Teneur en eau

-Teneur en eau pondérale

La teneur en eau pondérale est le rapport entre la masse d'eau M_w sur la masse de sol sec M_d , exprimée en pourcentage.

$$H_p = \frac{M_w}{M_d} \times 100 \quad (7)$$

A saturation, H_p peut varier entre 25 et 60%, elle est souvent plus élevée pour les argiles.

- Teneur en eau volumique

La teneur en eau volumique est le rapport du volume d'eau V_w sur le volume V_a .

$$\theta = \frac{V_w}{V_a} \quad (8)$$

A saturation, la valeur de θ est comprise entre 40 et 50% mais peut atteindre 60% dans les argiles qui gonflent en s'humidifiant. On utilise cette teneur en eau pour caractériser l'humidité du milieu.

- Degré de saturation

Il exprime le volume d'eau présent par rapport au volume des pores.

$$\theta_s = \frac{V_w}{V_a - V_s} \quad (9)$$

Cet indice n'est pas à utiliser pour les sols gonflants.

2. LES MECANISMES DU TRANSFERT DE SOLUTE EN MILIEU POREUX

2.1. Mise en évidence du phénomène

Le déplacement des sels en milieu poreux, l'eau étant le fluide vecteur, a très souvent été étudié par l'intermédiaire de colonnes de sol ou de milieux artificiels (cf. § 2.6.). Le principal mécanisme de transport est la **convection**. Ce terme désigne l'entraînement des particules par l'eau qui se déplace. Si la convection était l'unique phénomène mis en jeu, on observerait une restitution totale du soluté après injection d'un volume équivalent au volume poral. Or, il n'en est rien, on observe une sortie progressive. Deux mécanismes de transfert sont principalement à l'origine de ce phénomène.

- la dispersion hydrodynamique
- l'échange par diffusion entre volume d'eau circulant à des vitesses différentes

Le premier terme regroupe le phénomène de dispersion mécanique ou hydrodynamique et la diffusion moléculaire. D'autres facteurs peuvent cependant affecter les déplacements de solutés en milieux poreux. Il s'agit:

- des propriétés physico-chimiques relatives à la solution saline
- des interactions de cette solution avec la matrice: précipitation, adsorption qui s'ajoutent à la diffusion déjà évoquée
- des gradients de température ou de densité des solutions

Nous allons maintenant revenir sur les trois mécanismes principaux du transfert en milieu poreux: la diffusion, la convection et la dispersion hydrodynamique

2.2. Le transport diffusif

2.2.1. Théorie

L'approche la plus fréquente pour étudier le phénomène de diffusion en milieu poreux est de considérer ce milieu comme homogène et de tenter de caractériser la diffusion par un paramètre global. Cette approche repose sur la loi de Nernst Planck ou plus simplement sur celle de Fick. Le paramètre de diffusion est défini de la même façon que pour un fluide. Il prend simplement en compte les caractéristiques géométriques globales du milieu poreux sans s'attacher à sa structure fine. La loi de Fick exprime la relation de proportionnalité entre la densité de flux de matière et le gradient de concentration. Elle s'écrit:

$$\vec{N} = -\epsilon \left(\frac{D_0}{\tau} \right) \nabla C \quad (10)$$

\vec{N} : flux

ϵ : porosité du milieu

τ : coefficient de tortuosité du milieu

D_0 : coefficient de diffusion moléculaire en phase aqueuse
 ∇C : gradient de concentration en soluté du liquide des pores

Le coefficient de tortuosité est introduit pour rendre compte de la trajectoire complexe des molécules. Le coefficient de diffusion effectif s'écrit alors:

$$D_e = \varepsilon D_0 / \tau \quad (11)$$

2.2.2. Influence des caractéristiques du milieu

Le coefficient de diffusion effectif s'exprime donc de façon simple en fonction du coefficient de diffusion moléculaire. La géométrie du milieu poreux intervient également, mais de façon complexe, par l'intermédiaire du facteur de tortuosité. Ce coefficient est difficile à estimer puisque des milieux à porosité et distribution de tailles de pores identiques peuvent avoir des coefficients de diffusion effectifs très différents (REYES et JENSEN, 1985). Ce facteur est en général ajusté en fonction des valeurs expérimentales de D_e et du coefficient de diffusion moléculaire. En général, ce coefficient est compris entre 1.2 et 2.0.

La taille de la molécule qui diffuse a également une influence surtout si son rapport à la taille des pores est grand (SATTEFIELD et al., 1973). A ces caractéristiques, un phénomène d'exclusion anionique s'ajoute parfois. Il diminue la vitesse du processus de diffusion. Pour toutes ces raisons, la porosité effective dans la diffusion apparaît plus petite que la porosité vraie car tous les pores ne sont pas accessibles (JAMES et RUBIN, 1986).

2.2.3. Détermination expérimentale du coefficient de diffusion

Deux types de détermination expérimentale existent, une en régime permanent et une en régime transitoire. Le choix de la méthode utilisée devra tenir compte de l'utilisation qui sera faite des résultats obtenus (CUI et al., 1989).

En régime permanent, la technique utilisée est d'établir de part et d'autre du milieu poreux un gradient de concentration constant dans le temps, (WICKE et KALLENBACH, 1941). Le flux de diffusion de gaz, à travers le milieu, est mesuré. En régime transitoire, on utilise la technique du "batch" ou réservoir. Dans ce "batch", un échantillon du milieu poreux et une solution sont mis en contact. La quantité de soluté diffusant vers le milieu poreux est alors mesurée (HAYOT, 1992). Une autre technique consiste à mettre en contact deux échantillons de sol d'humidités égales mais de concentrations différentes et de mesurer au bout d'un certain temps la concentration en soluté de chacun d'eux (JACOB, 1988).

Ces déterminations ne mesurent pas le même phénomène et les valeurs trouvées peuvent être très différentes (BURGHARDT et al., (1988), CUI et al., (1989)). Dans le premier cas, on ne prend pas en compte les pores qui ne participent pas au transport mais qui peuvent stocker du soluté (ex. pores en cul-de-sac, milieu à double porosité) (BURGHARDT et al., (1988)). En mesurant un flux en régime permanent, on ne mesure pas cette capacité de stockage du milieu, alors que la technique du batch en tient compte.

Il faut être extrêmement prudent dans l'emploi de coefficients de diffusion issus de techniques en batch. En effet, les techniques en batch utilisent des agrégats homogènes de tailles bien définies (2 ou 3 mm). Cela n'a rien à voir avec une expérience de déplacement miscible en colonne où il existe un effet de la structuration du milieu poreux. De plus, le milieu, loin d'être homogène, est souvent organisé en massifs d'agrégats de taille plus ou moins

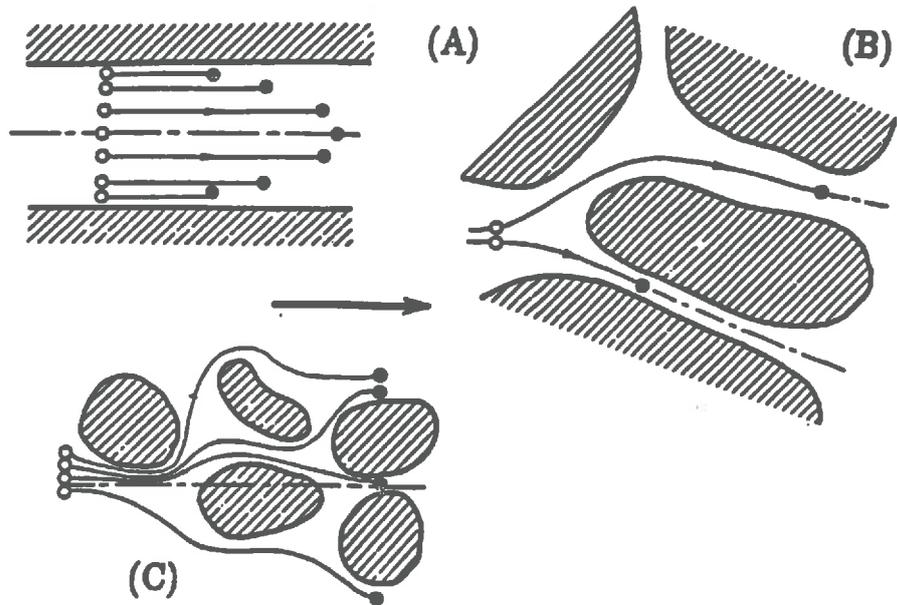


Figure 1: Les composantes de la dispersion hydrodynamique. (Tiré de FRIED et COMBARNOUS, (1971).

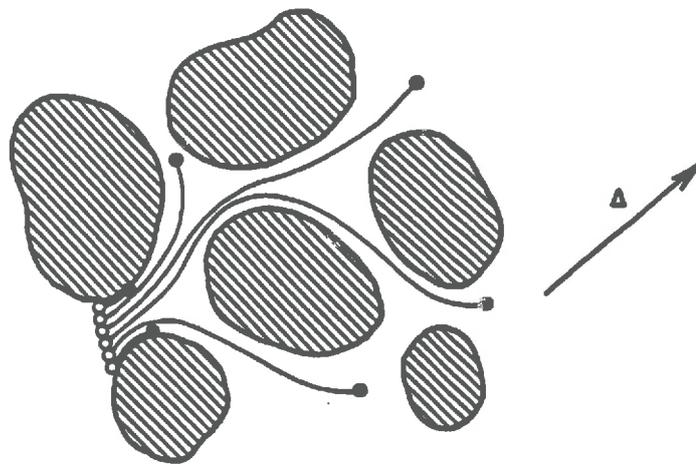


Figure 2: Aspect général de la dispersion hydrodynamique. (Tiré de FRIED et COMBARNOUS, (1971).

importante. Cela diminue la diffusion car les surfaces de contact sont moins importantes. Dorénavant, nous utiliserons un coefficient de diffusion effectif défini comme le rapport du coefficient de diffusion moléculaire en eau libre du soluté considéré sur le facteur de tortuosité du milieu poreux.

2.3. Le transport convectif-dispersif

Dans une colonne remplie d'un matériau inerte, le phénomène de dispersion se manifeste par la déformation d'un signal d'entrée (Dirac ou échelon par exemple) au cours de son trajet dans le milieu poreux. La dispersion observée résulte de la diffusion moléculaire à l'intérieur des pores et de la dispersion mécanique.

2.3.1. La diffusion moléculaire

La diffusion moléculaire est le flux qui s'établit d'un milieu concentré vers un milieu moins concentré lorsque deux solutions de concentrations différentes sont mises en contact (cf. § 2.2.). Unique phénomène assurant l'étalement du traceur pour un fluide au repos, il intervient encore dans la dispersion en présence d'un écoulement, surtout aux faibles vitesses. La diffusion moléculaire est le seul moyen d'atteindre les zones à écoulement nul (cul de sac, obturation) (TAYLOR, (1954), PFANNKUCH, (1963), KOCH et BRADY, (1985)).

2.3.2. La convection

La convection est l'entraînement des particules en solution dans le mouvement de l'eau. C'est quasiment l'unique mode de transfert du soluté lors d'un écoulement dans un capillaire. En milieu non homogène, il faut définir soigneusement la partie effectivement mobile du sel ainsi que la vitesse réelle du fluide pour appréhender correctement le phénomène.

2.3.3. La dispersion mécanique

La dispersion mécanique résulte de l'hétérogénéité du champ des vitesses de l'écoulement convectif. FRIED et COMBARNOUS, (1971) l'expliquent par trois phénomènes (**figure 1**):

- (A) l'existence d'un profil de vitesse dans chaque pore
- (B) la variabilité de dimension des sections des pores
- (C) la fluctuation des lignes de courant par rapport à la direction principale de l'écoulement

Ces trois facteurs agissent simultanément et provoquent une déviation, en intensité et en direction, des vitesses locales par rapport à la vitesse moyenne de l'écoulement (**figure 2**). La limite des contributions de la convection, de la diffusion moléculaire et de la dispersion mécanique à la dispersion globale est difficile à appréhender. On n'utilise donc qu'un seul coefficient de dispersion, le coefficient de dispersion apparent D_a . La vitesse d'écoulement apparaît comme un facteur essentiel du régime de dispersion. Pour l'étudier, des nombres adimensionnels ont été introduits.

Les paramètres caractéristiques de l'écoulement

Pour caractériser le régime d'écoulement, divers paramètres sont utilisés. Ils sont repris dans la plupart des modèles:

le nombre de REYNOLDS

$$R_e = \frac{d_p \bar{v}}{\nu} \quad (12)$$

ν : viscosité dynamique du fluide

d_p : diamètre moyen des particules

\bar{v} : vitesse moyenne de l'écoulement

Pour des vitesses faibles, l'écoulement est dit laminaire, ν n'est pas négligeable. Par contre, pour des vitesses plus élevées, l'écoulement devient turbulent et ν peut être négligé.

Le nombre de PECKET de diffusion moléculaire

$$P_{em} = \frac{d_p \bar{v}}{D_0} \quad (13)$$

D_0 : coefficient de diffusion moléculaire

Il exprime l'importance du terme convectif par rapport au terme diffusif

Le nombre de PECKET de diffusion dynamique

$$P_{ed} = \frac{d_p \bar{v}}{D_a} \quad (14)$$

D_a : coefficient de dispersion apparent

Il montre l'importance du terme convectif par rapport au terme dispersif

Le nombre de BRENNER

$$B = \frac{\bar{v}L}{D_a} = P_e \quad (15)$$

L : longueur du milieu poreux

Il correspond au nombre de Peclet pour une colonne.

Expérimentalement, PFANNKUCH, (1963) a défini cinq régimes de dispersion à partir d'un système de coordonnées formé des deux nombres de Peclet (figure 3). Il a également proposé une relation empirique liant le coefficient de dispersion au nombre de Péclet:

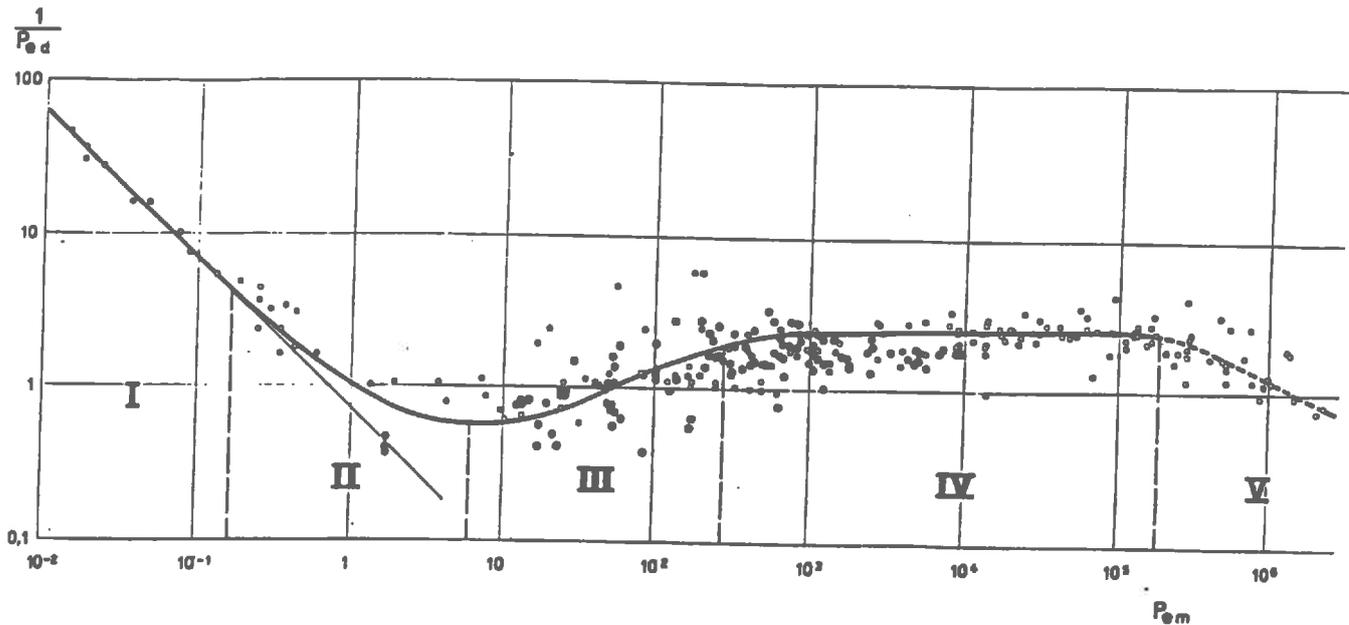


Figure 3: Représentation des différents régimes de déplacement miscible. (Tiré de PFANNKUCH, 1963).

I Le régime de diffusion moléculaire pure

Dans ce régime, la diffusion moléculaire effectue le mélange. La vitesse est très faible et le temps caractéristique de diffusion est inférieur à celui de convection. Pour des billes de verre, on a la relation suivante:

$$\left(\frac{D_a}{D_0}\right)_{v=0} = 0.67 \quad P_{em} < 0.1 \quad (16)$$

II Le régime de superposition

Dans cette zone, la vitesse est légèrement supérieure et la diffusion moléculaire et la dispersion s'additionnent; on a la relation:

$$\frac{D_a}{D_0} = \frac{2}{3} + \frac{\bar{v}^2 d^2}{15D_0} \quad \text{si } \frac{a}{d_p} = \frac{1}{5} \quad 0.3 < P_{em} < 5 \quad (17)$$

\bar{v} : vitesse moyenne dans les pores
 d_p : diamètre des particules
 a : rayon moyen des pores

III Le régime de la prédominance de la dispersion hydrodynamique

La diffusion moléculaire n'a plus qu'une faible influence, seule la diffusion radiale a le temps de s'effectuer. **FRIED (1975)** donne la relation suivante:

$$\frac{D_a}{D_0} = \left(\frac{D_a}{D_0} \right)_{v=0} + \alpha \left(\frac{d\bar{v}}{D_0} \right)^m \quad 5 < P_{em} < 500 \quad (18)$$

avec $m \approx 1.2$ et $\alpha \approx 0.5$

IV Le régime de dispersion hydrodynamique pure

La diffusion moléculaire devient négligeable, le coefficient de dispersion vérifie la relation:

$$D_a = \lambda \bar{v} \quad 5 \cdot 10^2 < P_{em} < 2 \cdot 10^5 \quad (19)$$

λ : dispersivité intrinsèque du milieu de l'ordre du diamètre des particules

V Le régime de dispersion mécanique hors du domaine de la loi de DARCY

Les effets d'inertie ne sont plus négligeables, la loi de Darcy n'est plus applicable, $P_{em} > 2 \cdot 10^5$

2.3.4. Liens de la distribution des temps de séjour avec la dispersion

DANCKWERTS (1953) a proposé de décrire les écoulements à partir de fonctions de distribution facilement accessibles à l'expérience. La distribution des temps de séjour (DTS) est l'une d'entre elles. La DTS est de plus liée à la dispersion hydrodynamique (**SCHWEICH et SARDIN, 1986**).

Lorsque les hypothèses suivantes sont vérifiées:

- le milieu poreux possède une entrée et une sortie
- le fluide est en régime d'écoulement permanent
- l'écoulement à l'entrée et à la sortie se fait par convection forcée
- le milieu ne se modifie pas au cours du temps,

on peut alors définir le temps de séjour du soluté. Le temps de séjour d'une particule dans une colonne de milieu poreux se définit comme le temps que met cette particule pour parcourir la distance de l'entrée à la sortie. La distribution des temps de séjour est fournie par la réponse à une injection de type "pulse". La concentration du traceur en fonction du temps, $C(t_s)$, est une représentation de la DTS. Cette concentration, normée par la surface, est une distribution au sens mathématique du terme. La méthode des moments permet une utilisation rapide de la DTS sans faire appel à un modèle.

$$\text{si } E(t_s) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (20) \quad \text{alors } \mu_0 = \int_0^{\infty} E(t_s) dt_s = 1 \quad (21)$$

$$\text{et } \mu_1 = \int_0^{\infty} t_s E(t_s) dt_s = t_0 \quad (22)$$

μ_k : moment d'ordre k

t_0 : temps de séjour moyen de la particule dans le milieu.

Lorsque l'on est en présence d'un traceur inerte vis-à-vis du milieu (traceur parfait) et si toute l'eau participe à l'écoulement, on a:

$$t_0 = L/\bar{v} = V_{\text{access}}/q \quad (23)$$

L: longueur de la colonne

\bar{v} : vitesse moyenne dans les pores

V_{access} : volume directement accessible à l'eau

q: flux

Le moment d'ordre 1 permet donc d'obtenir une vitesse moyenne de transfert de soluté ainsi que le volume directement accessible par convection-dispersion. Il correspond, dans ce cas, au temps de convection ($t_c = L/\bar{v}$), temps moyen que met le fluide pour parcourir la colonne.

On peut également définir la variance (σ^2) de la distribution:

$$\sigma^2 = \mu_2 - \mu_1^2 = \int_0^{\infty} (t - t_s)^2 E(t) dt \quad (24)$$

L'effet de la variance se reflète directement sur la forme de la DTS. La variance réduite $\sigma'^2 = \sigma^2 / t_0^2$, pour des distributions normales (hypothèse que toute l'eau est mobile) et pour un traceur parfait, peut être reliée directement à la dispersion hydrodynamique par la relation:

$$\frac{\sigma^2}{t_0^2} = \frac{2}{P_e} = \frac{2D_h}{\bar{v}L} \quad (25)$$

P_e : nombre de Péclet

D_h : coefficient de dispersion hydrodynamique

Les moments d'ordre supérieur permettent de définir l'asymétrie de la courbe ou d'autres critères relatifs à sa forme. L'allure de la courbe permet aussi d'appréhender qualitativement l'écoulement dans un sol, (existence de zones mortes, de court-circuit, de volumes stagnants échangeant facilement) par rapport à une DTS normale, (SCHWEICH et SARDIN, 1986).

2.3.5. Détermination du coefficient de dispersion

Le paramètre de dispersion D_a est en général déterminé en ajustant les solutions de l'équation de convection-dispersion aux données expérimentales. Cette équation découle de la combinaison de la loi de Fick et de la loi de conservation de la masse. Elle décrit le mouvement d'un soluté dans un milieu poreux et s'écrit (COATS et SMITH, 1964):

$$\frac{\partial C(z,t)}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C(z,t)}{\partial z^2} - \bar{v} \frac{\partial C(z,t)}{\partial z} \quad (26)$$

\bar{v} : vitesse moyenne dans les pores

$C(z,t)$: concentration moyenne dans une section droite perpendiculaire à l'écoulement

La première partie du membre de gauche est le terme dispersif et la deuxième est le terme convectif. Ce dernier ne prend en compte qu'une vitesse moyenne. Cette équation repose donc sur l'hypothèse que toute l'eau est mobile et qu'elle circule dans le milieu poreux par convection.

Pour déterminer expérimentalement le coefficient de dispersion dans un milieu à double porosité, il est possible d'utiliser un milieu non poreux équivalent du point de vue des caractéristiques géométriques. Dans la littérature, des corrélations ainsi que des modèles pour déterminer ce coefficient existent également. Les conditions expérimentales de détermination ne sont pas sans influence sur les valeurs trouvées.

2.4. Influence des caractéristiques du milieu sur la dispersion du signal

2.4.1. Milieux homogènes

Les solutions de l'équation de convection-dispersion montrent un profil de concentration suivant une loi de Gauss en z à t fixé. Le front de concentration est donc symétrique et passe par le point de concentration réduite $C/C_0 = 0.5$ pour un apport d'un volume de soluté équivalent au volume poral. En milieu granulaire et sur certains milieux consolidés, une bonne adéquation des courbes expérimentales à cette équation est souvent observée. Cela est dû au fait que l'hypothèse de marche au hasard des particules de traceur, que suppose implicitement cette équation, est satisfaite. Les milieux pour lesquels cette équation décrit correctement le mouvement d'un traceur en solution sont qualifiés de milieux homogènes. Par opposition, dans les milieux dits hétérogènes, l'équation de convection-dispersion ne permet pas une bonne restitution de la dispersion observée.

2.4.2. Milieux hétérogènes

L'existence d'hétérogénéité d'écoulement ou de volumes morts, fréquents dans les milieux non remaniés ou dans les milieux artificiels présentant une large distribution de taille d'agrégats, a fait apparaître des résultats différents de ceux de l'équation de convection-dispersion. L'hypothèse de marche aléatoire du soluté n'est alors plus respectée. Les courbes d'éluion, sur ce type de milieu, sont caractérisées par une sortie du soluté plus précoce que celle prédite par le schéma dispersif-convectif classique puis par une montée rapide vers un palier avant de se

rapprocher doucement de l'équilibre. On parle alors de dispersion "anormale". Ces phénomènes sont le reflet de caractéristiques particulières de la porosité ou de la distribution de taille de particule.

- La porosité

Les travaux de **CHARLAIX et al., (1987)** montrent qu'une diminution de la porosité augmente le coefficient de dispersion. Cette baisse de la porosité favorise la formation de zones d'eau immobile en diminuant la connectivité entre les gros pores, responsables du transport convectif du soluté. Ces zones, non accessibles par des phénomènes hydrodynamiques, échangent par diffusion avec les zones où le fluide circule. Le phénomène d'échange est à l'origine de la dispersion dite "anormale". On a alors des conditions dites de "non équilibre physique" entre la solution mobile et les zones immobiles.

- La taille des particules poreuses

La distribution de la taille des particules a également un effet sur le coefficient de dispersion qui s'explique de la même façon. En comparaison d'une distribution normale, l'augmentation du nombre de particules de grandes tailles augmente la connectivité des gros pores et entraîne une sortie plus rapide du soluté. Par contre, ces particules de taille supérieure atteignent une concentration uniforme en un temps plus long et retardent l'atteinte de l'équilibre. L'augmentation des particules de petites tailles favorise le transfert par diffusion (**HAN et al., 1985**).

2.4.3. milieux naturels non remaniés

Dans bien des sols, on observe des écoulements préférentiels très importants. Les trous de vers, les fissures ou encore les fentes de retrait des argiles forment des chemins de transfert hydrique privilégiés. Ces phénomènes de transfert rapide ont fait l'objet de nombreuses études. **BOUMA et ANDERSON, (1977)**, utilisant un macropore artificiel, avaient trouvé des résultats très différents suivant la texture et la structure du sol. Avec ce même procédé, **KLUITENBERG et HORTON, (1989)** trouvent une sortie de chlorure au bout de 3 minutes contre 18.8 heures sans fissures. Utilisant un traçage au bleu de méthylène, **BOUMA et DEKKER, (1977)** mettent en évidence que 2% de la surface de contact totale des blocs sont marquées. **SOLLINS et RADULOVICH, (1988)** constatent le même phénomène avec de la Rhodamine.

Toutes ces expérimentations avec des macropores artificiels démontrent l'importance des écoulements préférentiels dans le transfert rapide de soluté dans un sol structuré.

D'autres auteurs ont observé les macropores existant dans les conditions naturelles. Ainsi **NELSON, (1990)** a observé un écoulement préférentiel significatif dans l'horizon BT d'un sol bien structuré. **MUNYANKUSI, (1994)** étudie la continuité des macropores selon le type d'apport d'engrais (chimique ou organique). La continuité de certains macropores sur 90 cm se reflète fortement sur les courbes d'élution.

Au regard de toutes ces expérimentations, il semble acquis que les écoulements préférentiels jouent un rôle prépondérant dans les transferts. Un paramètre important à prendre en compte semble être la connectivité des macropores. Il apparaît que, dans les conditions naturelles, il existe des pores continus jusqu'à de grandes profondeurs. Il semble qu'il faille en tenir compte lors de l'étude des transferts.

2.4.4. Conclusions

Les résultats expérimentaux ont fait apparaître l'existence de milieux où la dispersion était anormale par rapport à l'équation de convection-dispersion. Cela est causé par la présence de zones d'eau immobile où le transfert s'effectue uniquement par diffusion. L'hypothèse de base du modèle de convection-dispersion selon laquelle toute l'eau participe au transfert par convection n'est pas appropriée lorsqu'il existe des écoulements préférentiels, car dans ce cas le flux est limité à une faible portion de la porosité. Il sera donc nécessaire de faire appel à un autre modèle prenant en compte une phase "mobile" se déplaçant par convection et dispersion et une phase "immobile" où les échanges de soluté se feront par diffusion (van GENUCHTEN et WIERENGA, 1976).

2.5. L'adsorption

L'adsorption est un changement de concentration à une interface du fait de l'intervention de forces superficielles. L'adsorption des corps dissous est régie par la loi de Freundlich. Elle est dite positive quand il s'agit d'un accroissement de concentration et négative dans le cas contraire. Un paramètre important pour la mettre en évidence est la distribution des temps de séjour. On considérera dans cette partie que le milieu poreux ne contient qu'une phase liquide. On suppose en outre que l'adsorption est instantanée et se fait selon une isotherme linéaire de Freundlich. L'isotherme s'écrit:

$$S = K_d C \quad (27)$$

S: quantité adsorbée en moles/kg

K_d : constante d'adsorption en m^3/kg

C : concentration du soluté en phase liquide en moles/ m^3

L'introduction de ce terme dans l'équation de convection-dispersion permet de définir un facteur retard R tel que

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} = 1 + K' \quad (28)$$

ρ : densité du fluide

R regroupe les effets capacitifs liés à la phase liquide et à celle adsorbée. La DTS met en évidence une interaction sol-soluté, telle que l'adsorption. Sous les hypothèses énoncées avant, le moment d'ordre 1 de la DTS est multiplié par R par rapport à celui d'un traceur parfait et la variance réduite est inchangée. Il existe aussi des isothermes non linéaires que nous n'aborderons pas. L'adsorption peut ne pas être instantanée, on parle alors de cinétique d'adsorption. La modélisation se fait alors généralement en considérant des cinétiques du premier ordre (van GENUCHTEN et al., 1974).

2.6. Mise en oeuvre expérimentale pour l'étude du transfert

On travaille généralement sur des colonnes de sol au laboratoire ou sur des placettes au champ. Suivant les buts poursuivis, on utilise des milieux naturels (remaniés ou non) ou artificiels. Pour étudier les transferts de solutés, il faut pouvoir découpler les différents mécanismes intervenant. L'utilisation de traceur de l'eau permet d'isoler les mécanismes purement physiques.

2.6.1. choix du traceur

La méthode du traceur consiste à associer aux molécules du fluide d'autres molécules discernables des premières mais possédant les mêmes propriétés d'écoulement. Le suivi de l'évolution de ce traceur dans le milieu est réalisé par un détecteur quelconque. Le traceur est qualifié de parfait lorsqu'il ne réagit pas avec le milieu. Certaines molécules sont également utilisées comme traceur d'autres composés. Par exemple, l'étude du transfert du nitrate, d'un point de vue hydrodynamique, nécessite l'emploi d'un traceur comme le chlorure. En effet, le nitrate fait partie du cycle de l'azote et est transformé par des bactéries. L'utilisation du chlorure, considéré comme traceur parfait du nitrate (WETSELAAR, 1962), permet de s'affranchir de la partie biologique et ainsi de découpler les phénomènes.

2.6.2. Introduction du soluté dans le milieu

Il existe deux manières classiques d'injecter le soluté dans le milieu poreux, l'impulsion ou l'échelon.

- L'impulsion (pulse, Dirac)

Le soluté est introduit dans le milieu pendant un intervalle de temps très court par rapport à l'estimation du temps de séjour. L'alimentation est ensuite poursuivie avec un liquide identique à celui présent initialement. Ce mode d'injection suppose d'utiliser des concentrations très élevées ou de disposer de méthodes de mesures très précises. L'injection ne doit pas perturber l'écoulement; aussi, l'utilisation de trop fortes concentrations est à proscrire pour éviter la création des courants de convection liés à des différences de densité des fluides (KRUPP et ELRICK, 1969). Comme nous l'avons vu, la distribution des temps de séjour $E(t_s)$ est fournie par la réponse à une injection impulsion.

- L'échelon

Le soluté est introduit dans le milieu à partir d'un temps t_0 , jusqu'à ce que la concentration dans le milieu soit proche de la concentration d'apport. Ce type d'injection est souvent préféré au précédent car, il est plus facile à réaliser et ne nécessite pas une très grande sensibilité des méthodes de mesures.

- Nota

BRUSSEAU et al., (1989) ont introduit une nouvelle méthode dans laquelle le flux de soluté d'une injection échelon est interrompu puis repris après une période de temps plus ou moins longue. Il utilise cette méthode pour distinguer les mécanismes responsables d'une

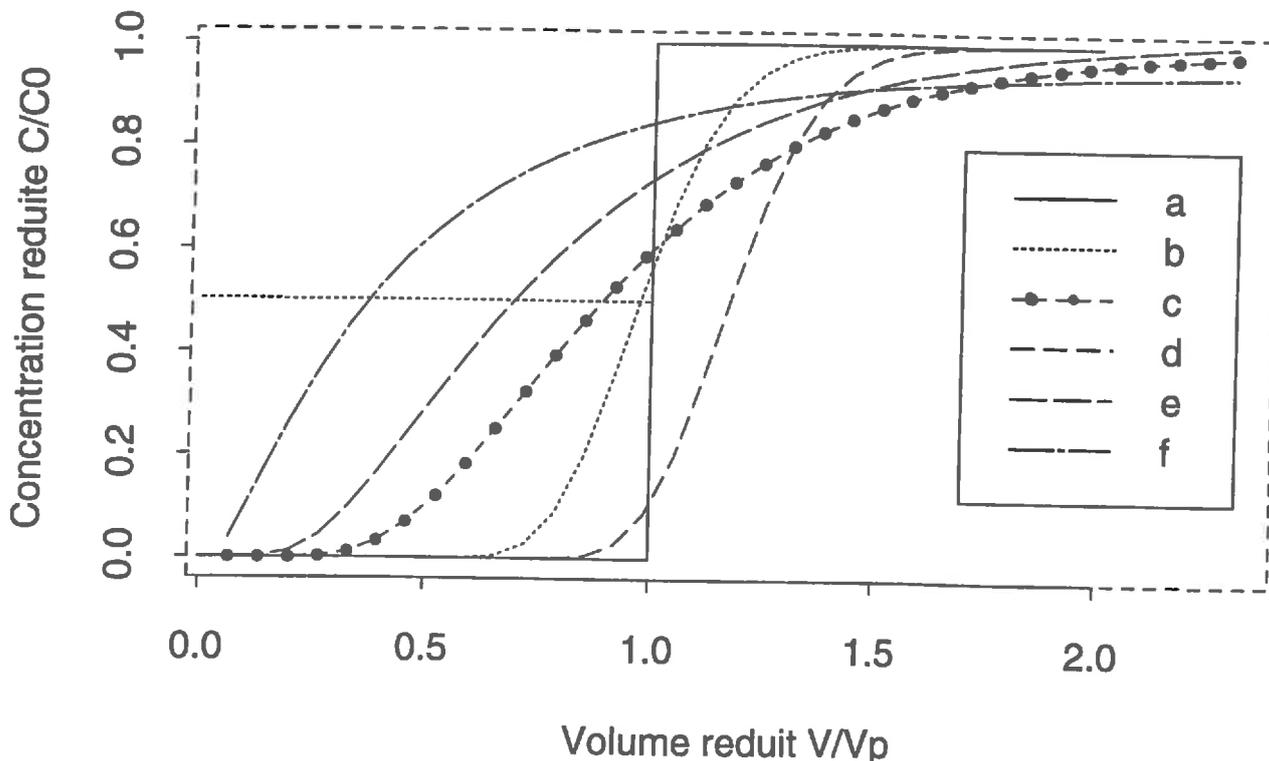
sorption cinétique en non-équilibre. Cette méthode peut aussi permettre de mettre en évidence le non-équilibre physique (KOCH et FLÜHLER, 1993).

2.5.3. Les courbes d'éluion

Pour analyser les caractéristiques du transfert, il est nécessaire de connaître les variations de concentration en fonction de la cote à un temps donné $C(x, t)_{t=C^{te}}$ ou en un point en fonction du temps $C(x, t)_{x=C^{te}}$. On obtient dans le premier cas un profil de concentration et dans le deuxième, la concentration de l'effluent à une cote que l'on peut prendre égale à la longueur du milieu poreux. Dans le cas d'une colonne, la concentration en sortie donne une courbe appelée courbe d'éluion. La théorie de la dynamique des systèmes linéaires indique que toute l'information est contenue dans la réponse à une impulsion très courte de type Dirac (VILLERMAUX, 1982).

Classiquement, les courbes d'éluion sont représentées en concentration réduite en ordonnée, et en volume de solution injectée sur le volume poral en abscisse. L'allure de la courbe d'éluion peut être reliée aux caractéristiques du milieu poreux. On peut ainsi définir des courbes types (figure 4) (POCHVOVEDENIYE, 1990).

- (a): courbe typique d'un déplacement piston où toute l'eau se déplace à la même vitesse. Ceci est impossible dans le sol.
- (b): courbe en S typique d'un milieu poreux homogène (sable, billes de verre).
- (c): courbe caractérisant un transport dans une large gamme de vitesses.
- (d): courbe décrivant un transport couplé avec un processus de sorption ou d'échange d'ions.
- (e): courbe typique d'adsorption négative, donc de désorption.
- (f): courbe représentative d'un écoulement préférentiel dans les macropores et de la présence d'une phase immobile.



CHAPITRE 2 :

DESCRIPTION DES MODELES UTILISES

CHAPITRE 2 : DESCRIPTION DES MODELES UTILISES

La modélisation prend une place de plus en plus importante dans l'analyse et la compréhension des phénomènes observés. Les modèles sont de plus en plus souvent utilisés comme outils de prédiction de pollution potentielle par exemple. Les premières expériences ont été effectuées sur des colonnes de laboratoire remplies d'un milieu poreux homogène. Sur ces milieux uniformes, le transport de soluté a pu être modélisé par l'équation de convection dispersion (CDE). Lorsque la modélisation s'est attaquée à la réalité du terrain avec des sols non remaniés, cette approche s'est révélée insuffisante. On a alors introduit le modèle à deux régions d'eau (mobile immobile) pour tenter d'expliquer les phénomènes observés. Cette nouvelle approche macroscopique ne prévoyant pas encore tous les phénomènes observés, un modèle où la description des régions d'eau immobile est plus précise a été testé. Parallèlement, un modèle stochastique a été développé. Ce modèle ne cherche pas à expliquer les phénomènes mais à les décrire. Nous présentons dans cette partie ces différents modèles ainsi que leurs limites d'emploi.

1. MODELES A UNE PHASE

1.1. Théorie

L'hypothèse de base de ce modèle est que toute l'eau est supposée participer au transport de soluté qui est décrit par la seule équation aux dérivées partielles de convection dispersion qui s'écrit:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \bar{v} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (29)$$

D_a : coefficient de dispersion [L^2T^{-1}]

\bar{v} : vitesse moyenne dans les pores.

x: distance

Cette équation néglige le mélange axial. D_a et \bar{v} sont en outre des paramètres moyens qui sont censés rassembler l'hétérogénéité locale du milieu poreux considéré. L'équation (1) est fréquemment mise sous forme adimensionnelle, elle devient:

$$\frac{\partial C}{\partial T} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} \quad (30)$$

T: temps réduit (identique au volume poral) $T = \bar{v} t / L = qt / \theta L$

X: distance réduite $X = x / L$ (L: longueur de la colonne)

P_e : nombre de Péclet pour une colonne

Cette équation est la seule équation du modèle CDE. Des solutions analytiques existent pour des conditions aux limites particulières (LAPIDUS et ADMUNSON, (1952), BRENNER, (1962), LINDSTROM et al., (1967)). Les solutions de cette équation se représentent graphiquement par une courbe sigmoïde symétrique par rapport à son point d'inflexion d'abscisse, un volume de pore, et d'ordonnée $C/C_0 = 0.5$. Dans le cas d'un soluté réagissant avec le milieu poreux et en faisant l'hypothèse d'une loi de partage linéaire et d'un équilibre instantané entre soluté adsorbé et soluté en phase aqueuse, l'équation (30) devient:

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} - \frac{\partial C}{\partial X} \quad (31)$$

R: facteur de retard, $R=(1+\rho k_d/\theta)$

k_d : constante de partage

Cette équation est connue sous le nom de modèle LEA (Local Equilibrium Assumption). Elle suppose que le processus de sorption soit plus rapide que la convection ou la dispersion hydrodynamique. Elle suppose en outre que le phénomène d'adsorption désorption est réversible et identique en valeurs, donc qu'il n'existe pas d'hystérésis.

1.2. Limites du modèle

1.2.1. Observations

BIGGAR et NIELSEN, (1962), étudiant le déplacement de chlorure de calcium dans différents milieux poreux ont mis en évidence des phénomènes que le modèle ne prévoyait pas: une sortie plus précoce du soluté et un retard à l'éluion totale (tailing). Ces phénomènes s'accroissent dans le cas de milieux non homogènes, agrégés ou non saturés. Ils sont reproductibles par le modèle à condition de caler R et P_e qui perdent alors toutes significations physiques. Ceci supprime le caractère prédictif du modèle. L'hypothèse d'équilibre local a été ébranlée par l'observation de courbes non symétriques avec Ca, Mg, K, Al ou des composés organiques. Ce phénomène est attribué à un non équilibre de sorption qui peut provenir d'un facteur physique ou chimique (BRUSSEAU et al., 1989).

1.2.2. Hypothèses

Pour expliquer les deux phénomènes observés, il a été supposé qu'une partie de l'eau ne participait pas à l'écoulement et que celle-ci était en non équilibre physique avec l'eau "mobile". Ce non équilibre explique le décalage des courbes vers la gauche, observé en milieu saturé, par rapport à la solution analytique. Ceci explique également le coefficient de dispersion, anormalement élevé, obtenu lors du calage du modèle sur les résultats expérimentaux. Ceci est le signe d'écoulements préférentiels qui ne peuvent être pris en compte que par ce coefficient. Ces observations s'accroissent encore en milieu non saturé ainsi qu'en milieu agrégé.

1.3. Conclusions

Ce modèle présente rapidement des limites du fait de la non prise en compte de régions d'eau immobile. Le temps de séjour dans le milieu poreux doit être relativement grand par rapport au temps de diffusion dans la phase "immobile" pour que ce modèle soit applicable. Cette condition correspond en fait à un quasi équilibre du soluté dans les deux phases et à une dispersion hydrodynamique prépondérante. En prenant l'hypothèse de base du modèle H.E.L., **PASSIOURA et ROSE (1971)**, **ROSE et PASSIOURA, (1971a)**, **RAO et al., (1980)** ont défini un critère de validité de ce modèle qui est:

$$\frac{(1-\phi)D_e L}{a^2 \bar{v}} \geq 0.3 \quad (32)$$

D_e : coefficient de diffusion effectif dans les agrégats, $D_e = D_0 / \tau$ (m²/s)

ϕ : pourcentage de teneur en eau dans la région inter-agrégats (-)

a : rayon des agrégats (m)

\bar{v} : vitesse dans les pores (m/s)

L : longueur de la colonne (m)

Ce critère de validité correspond en fait à des milieux faiblement agrégés, formés de petits agrégats et à des vitesses d'écoulement faibles.

2. MODELES A DEUX PHASES LIQUIDES

2.1. Les hypothèses de bases

Ces modèles sont bâtis sur l'hypothèse de l'existence de deux régions aqueuses distinctes (**COATS et SMITH, 1964**).

- Une région dite "mobile" constituée de macropores ou pores structuraux et située entre les agrégats où le transport s'effectue par convection et dispersion.
- une région d'eau "immobile" constituée de micropores ou pores texturaux où la diffusion est le seul processus de transfert de soluté.

Cette hypothèse permet d'expliquer d'une part l'élution précoce, car moins d'eau mobile rend la vitesse de celle-ci plus élevée, et d'autre part, le "tailing", car la diffusion vers les zones immobiles retarde l'élution complète. Différents modèles sont bâtis sur cette hypothèse. Ils ne divergent les uns des autres que par leur approche sur la localisation de la phase immobile et par le couplage de celle-ci avec la phase mobile du point de vue de l'échange de soluté. Nous avons utilisé le modèle du premier ordre de **van GENUCHTEN, (1976)**.

2.2. Le modèle du premier ordre

2.2.1. Théorie

Les bases de ce modèle sont les équations du modèle de **COATS et SMITH, (1964)**, pour des solutés non adsorbés, étendues ensuite à des solutés adsorbés par **Van GENUCHTEN et WIERENGA, (1976)**.

$$R\theta_m \frac{\partial C_m}{\partial t} + R\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \theta_m D \frac{\partial^2 C_m}{\partial x^2} - v_m \theta_m \frac{\partial C_m}{\partial x} \quad (33)$$

$$\theta_{im} \frac{\partial C_{im}}{\partial t} = \alpha (C_m - C_{im}) \quad (34)$$

Par rapport à l'équation de convection-dispersion classique (30), un terme puits-source permet de modéliser l'échange de soluté avec une phase immobile. Cet échange, modélisé par une équation différentielle du premier ordre, est proportionnel, via α , à la différence des concentrations moyennes entre les deux phases. α est le coefficient de transfert de masse ou d'échange, il s'exprime comme l'inverse d'un temps. Ces équations se mettent sous forme adimensionnelle et s'écrivent:

$$\phi R \frac{\partial c_m}{\partial T} + (1-\phi) R \frac{\partial c_{im}}{\partial T} = \frac{1}{P_e} \frac{\partial^2 c_m}{\partial Z^2} - \frac{\partial c_m}{\partial Z} \quad (35)$$

$$(1-\phi) \frac{\partial c_{im}}{\partial T} = \bar{\alpha} (c_m - c_{im}) \quad (36)$$

R: facteur de retard

T: nombre de volume de pore $T=vt/L=v_m t\phi/L$

X: distance réduite $X=x/L$

ϕ : proportion d'eau mobile $\phi=\theta_m/\theta=\theta_m/(\theta_m+\theta_{im})$

c: concentrations partielles $c_m=C_m/C_0$, $c_{im}=C_{im}/C_0$

$\bar{\alpha}$: coefficient de transfert adimensionnel $\bar{\alpha}=\alpha L/v_m \theta$

P_e : nombre de Péclet $P_e=v_m L/D$

Nous supposons que l'adsorption est instantanée et que la fonction de partage est linéaire. Les conditions aux limites et initiales pour la résolution du système sont données par:

$$\lim_{X \rightarrow 0^+} \left[c_m - \frac{1}{P_e} \frac{\partial c_m}{\partial X} \right] = \begin{cases} 1 & 0 \leq T < T_1 \\ 0 & T \geq T_1 \end{cases} \quad (37)$$

$$\lim_{X \rightarrow \infty} [c_m(X, T)] = 0 \quad (38)$$

$$c_m(X, 0) = c_{im}(X, 0) = 0 \quad (39)$$

Les solutions analytiques de ces équations existent (van GENUCHTEN et al., (1976), De SMEDT et al., (1979)), ainsi que des solutions numériques (van GENUCHTEN et WIERENGA, (1978), GAUDET, (1978)). Ce modèle est similaire au modèle des mélangeurs en cascade avec zones stagnantes (VILLERMAUX, 1973).

2.2.2. Equivalence entre modèle du premier ordre et modèle des mélangeurs en cascade avec échange

Le modèle des mélangeurs en cascade (MC) repose sur le découpage d'une colonne de milieu poreux en une série de mélangeurs identiques. Chaque cellule comprend les mêmes proportions en eau mobile et immobile que l'ensemble de la colonne. Les équations du transfert figurent dans SWEICH et SARDIN, (1986). De ces équations, on déduit la moyenne et la variance de la distribution des temps de séjour qui s'écrivent respectivement:

$$\mu_1 = t_0 \quad (40)$$

$$\sigma^2 = \frac{t_0^2}{J} \text{ d'où } \sigma'^2 = \frac{1}{J} \quad (41)$$

J: nombre de mélangeurs

σ'^2 : variance réduite

Dès que le nombre de Péclet est suffisamment grand, les courbes d'élution issues des modèles étagés et des modèles continus se confondent. On peut alors relier le nombre de Péclet au nombre de mélangeurs. On obtient:

$$P_e = 2(J-1) \quad (42)$$

Le modèle des mélangeurs en cascade avec échange fait l'hypothèse supplémentaire qu'il existe un échange entre la partie mobile du fluide et la partie immobile qui s'effectue par diffusion moléculaire. La vitesse d'échange est supposée suivre une loi linéaire où la vitesse est proportionnelle à la différence de concentration entre les deux phases (mobile et immobile).

$$\mu_1 = t_0 \quad (43)$$

$$\sigma'^2 = \frac{\sigma^2}{t_0^2} = \frac{1}{J} + \frac{(2K'')}{(1+K'')} \times \frac{t_m}{t_0} \quad (44)$$

K'' : rapport fraction d'eau immobile sur fraction d'eau mobile

t_m : temps de transfert de matière global

On constate que l'expression du moment d'ordre 1 est inchangée alors que celle du moment d'ordre 2 comporte le même terme purement dispersif que sans échange avec en plus un terme dû à l'échange de matière entre phases. Ce moment d'ordre 2 fait bien apparaître le découplage entre les contributions de la dispersion hydrodynamique et de l'échange entre phases. Ce découplage est d'ailleurs commun à tous les modèles faisant l'hypothèse de la présence d'une phase immobile.

2.2.3. Modélisation des interactions sol-soluté

2.2.3.1. L'adsorption

Nous avons déjà vu que lorsque l'on faisait les hypothèses suivantes -toute l'eau est mobile, l'adsorption est instantanée et se fait selon une isotherme linéaire de Freundlich- il était possible de définir un facteur de retard R. Ce terme regroupe les effets capacitifs liés à la phase liquide et à celle adsorbée. Dans ce cas, le moment d'ordre 1 de la DTS est multiplié par R par rapport à un traceur parfait. Le moment d'ordre 2 est inchangé. Un phénomène d'adsorption instantanée est facile à repérer d'après la DTS. Elle est simplement décalée d'un facteur R par rapport à celle d'un traceur parfait. Si la DTS pour un traceur parfait était $E(t)$, pour un soluté adsorbé, la concentration du soluté est donnée par:

$$C(t) = \frac{1}{1+K'} E\left(\frac{t}{1+K'}\right) \quad (45)$$

Lorsque l'on considère la présence de deux phases, on peut définir de la même façon ce facteur R (cf. § 2.2.1.). Lorsque l'adsorption n'est plus instantanée mais cinétique, on fait l'hypothèse supplémentaire que l'adsorption s'effectue suivant un processus du premier ordre sur le solide. On utilise alors l'isotherme suivant:

$$\frac{\partial S}{\partial t} = \alpha(C - S) = \frac{1}{t_a}(C - S) \quad (46)$$

où t_a représente un temps caractéristique d'adsorption. Dans ce cas, on ne peut pas définir de facteur de retard car la courbe est déformée. μ_1 a la même expression que pour une adsorption instantanée. La variance réduite s'écrit par analogie avec le modèle à phase mobile et immobile:

$$\frac{\sigma^2}{\mu_1^2} = \frac{2}{P_e} + \frac{2K'}{1+K'} \frac{t_a}{\mu_1} \quad (47)$$

Il existe aussi des isothermes non linéaires que nous n'aborderons pas. Le transfert de soluté peut également faire intervenir des échanges d'ions ou des réactions chimiques. Le lecteur désireux d'avoir de plus amples informations pourra se reporter à **SCHWEICH** et **SARDIN, (1986)** ou une description de ces phénomènes est réalisée.

2.2.3.2. Substances se dégradant avec le temps

Les substances se dégradant avec le temps peuvent être des molécules organiques, des produits radioactifs (etc.). Il peut aussi s'agir de réactions chimiques qui ont lieu durant le transport. Pour la modélisation, on se limitera, là encore à des cinétiques de dégradation du premier ordre qui ont pour forme:

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = \text{transport} - k_1 C_1 - \frac{\partial S_1}{\partial t} \quad (48)$$

Dans la modélisation de l'adsorption et des réactions de dégradation dans un milieu à deux phases, on a supposé que les réactions s'effectuaient à la même vitesse dans les deux phases. Cela n'est pas toujours le cas (**van GENUCHTEN et WAGENET, 1989**). La diffusion dans la phase immobile peut également être limitante, auquel cas, il devient très difficile d'identifier les mécanismes.

2.2.4. Confrontation aux résultats expérimentaux

2.2.4.1. *Observations*

Le calage des quatre paramètres ϕ , R , P_e et α permet de restituer correctement les courbes expérimentales, **Van GENUCHTEN et WIERENGA, (1977a et b)** en milieux saturés pour le tritium et un pesticide, **De SMEDT et WIERENGA, (1984)** sur des billes de verres et **GAUDET et al., (1977)** sur du sable grossier en milieu non saturé. De manière générale, ce modèle décrit mieux le transfert de soluté en milieu agrégé ou non saturé que le modèle à une phase.

Cependant, avec une vitesse d'écoulement élevée ou sur des milieux fortement agrégés, **RAO et al., (1980a)** et **HAYOT, (1989)** ont constaté de mauvais ajustements du modèle aux résultats expérimentaux. En effet, dans ces conditions, le modèle est incapable de rendre compte de l'existence de chemins préférentiels identifiés à des trous de vers ou à des fissures. **HAYOT, (1992)**, travaillant sur un milieu artificiel, a constaté des ajustements de moins en moins bons lorsque les vitesses d'écoulements augmentaient. Elle a également constaté que le paramètre α augmentait avec la vitesse d'écoulement. Elle en a conclu que cette augmentation était due au fait qu'on sortait du domaine de validité du modèle.

2.2.4.2. *Faiblesses du modèle*

Les faiblesses de ce modèle peuvent venir de l'hypothèse de l'écoulement de type convectif dispersif dans la phase mobile, ou plus certainement de la modélisation de l'échange par une équation du premier ordre. **van GENUCHTEN et al., (1984)** montrent que l'échange du premier ordre est une bonne approximation pour un échange radial entre la matrice et un macropore cylindrique. Elle l'est également lorsque le temps de séjour du soluté est grand devant le temps de diffusion (petits agrégats, faibles vitesses d'écoulement). Dans tous les autres cas, cette approximation est grossière (**SCHULIN et al., 1987**). Cette faiblesse est souvent compensée par l'ajustement de α qui apparaît souvent être le paramètre boîte noire de l'ajustement.

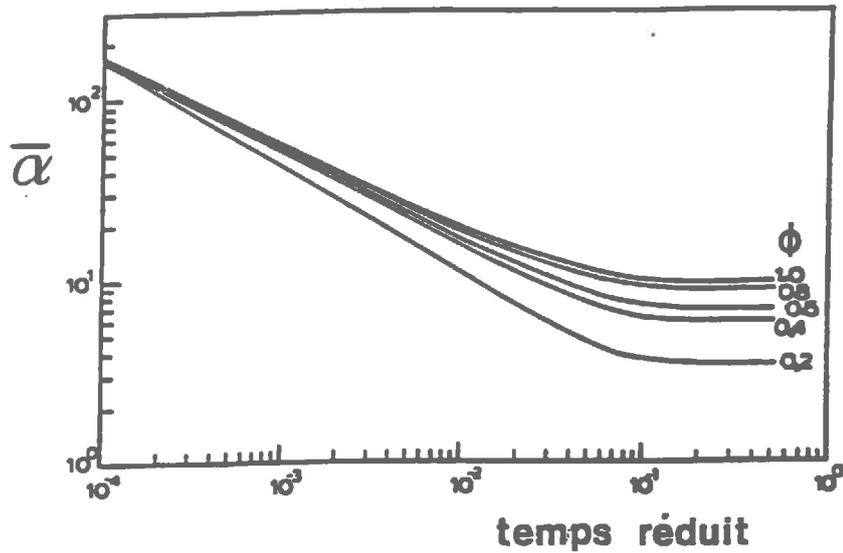


Figure 5: Evolution du coefficient de transfert de masse adimensionnel, α , en fonction du temps réduit pour différentes valeurs de la proportion d'eau mobile. (Tiré de RAO et al., 1980b).

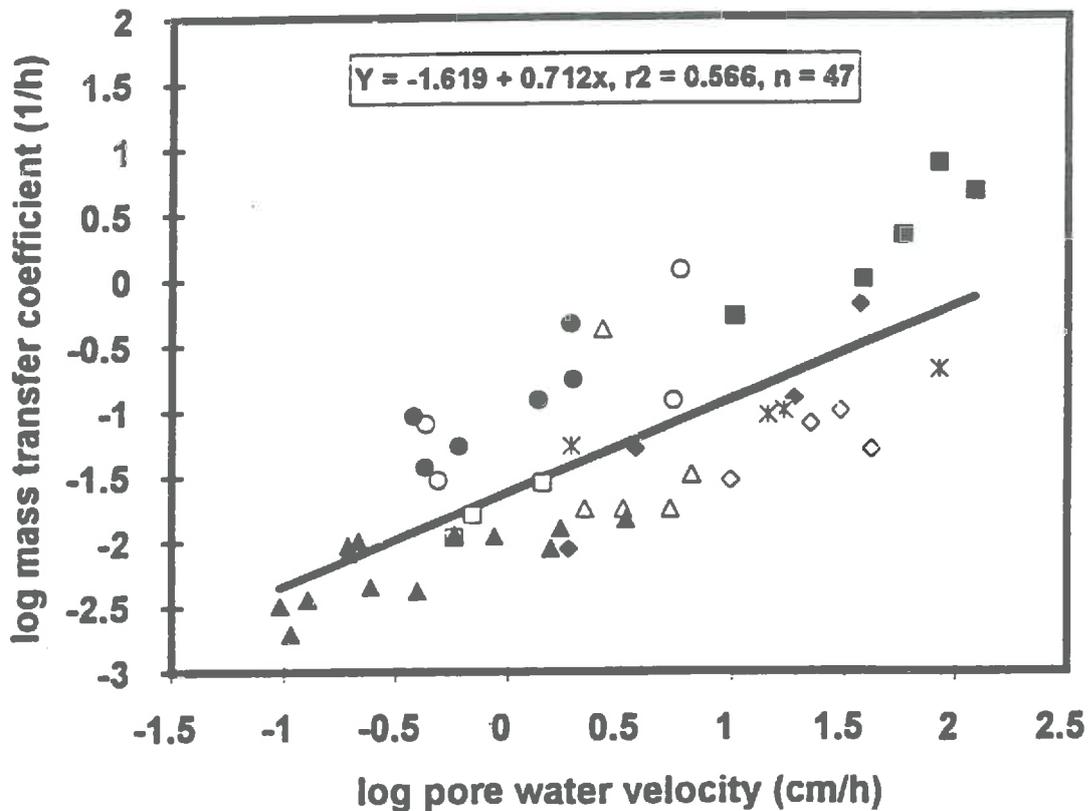


Figure 6: Dépendance du coefficient de transfert de masse, α , avec la vitesse de l'eau mobile. (Tiré de KOOKANA et al., 1993).

2.2.5. Le coefficient de transfert de masse: α

2.2.5.1. Présentation

RAO et JESSUP., (1980) ont été les premiers à étudier ce coefficient en travaillant parallèlement en colonne et en "batch" sur des milieux artificiels. Ceci permet de supprimer les interactions dues à l'écoulement. De ces expériences, les auteurs ont conclu que le coefficient de transfert de masse, loin d'être constant, pouvait être relié aux paramètres physiques suivants: le rayon des sphères, le temps disponible pour la diffusion moléculaire. En "batch", il a été montré, par exemple, que α diminuait, pour atteindre une valeur asymptotique, lorsque la période sur laquelle il avait été calculé augmentait (**figure 5**). Pour des temps courts, le coefficient de transfert de masse est mal modélisé, cependant il apparaît que tel qu'il est défini, il varie avec la vitesse et les caractéristiques du milieu poreux.

2.2.5.2. Dépendance avec la vitesse

La dépendance de α avec la vitesse de l'eau mobile est reportée dans de nombreuses publications: **Van GENUCHTEN et al., (1977)**, **RAO et al., (1980a)**, **NKEDI KIZZA et al., (1984)**, **De SMEDT et al., (1986)**. **KOOKANA et al., (1993)** ont rassemblé l'ensemble des résultats expérimentaux de ces auteurs ainsi que leurs données dans un graphique $\log \alpha$ en fonction de $\log(v_m)$ (**figure 6**). Celui-ci fait apparaître clairement cette dépendance sur des solutés réactifs ou non et sur toutes sortes de milieux poreux. Certains auteurs ont même estimé cette dépendance (**SELIM et al., 1987**). De même **De SMEDT et WIERENGA, (1984)** ont obtenu une relation linéaire entre α et la vitesse de l'eau mobile pour le transport du chlorure sur une colonne de billes de verre uniformes.

2.2.5.3. Relation avec les caractéristiques du milieu

RAO et al., (1980b) avaient déjà signalé que α dépendait du rayon des agrégats ainsi que de la porosité intra et inter agrégats. α dépendrait aussi de la géométrie des agrégats et du coefficient de dispersion (**VALOCCHI, 1985**). **NIELSEN et al., (1986)** ont interprété ce coefficient comme un coefficient de diffusion divisé par la longueur d'un chemin diffusionnel moyen. Pour des solutés adsorbés, la valeur de α a été trouvée inversement corrélée avec le coefficient de sorption à l'équilibre (**KARICKHOFF et MORRIS, (1985)**, **BRUSSEAU et RAO, (1989)**) et affectée par la concentration du soluté à l'entrée.

2.2.6. Validité de l'approximation du premier ordre

S'il était exact que le coefficient de transfert représentait un processus du premier ordre, sa valeur devrait être indépendante de la concentration d'entrée et de la vitesse (**KOOKANA et al., 1993**); or ce n'est pas le cas. Il est donc possible que la modélisation du transfert de masse entre zones mobiles et immobiles requiert une forme plus compliquée qu'une simple relation du premier ordre (**YIMIN LI et GHODRATI, 1994**). La quantification de ce coefficient est difficile du fait de sa dépendance complexe avec des paramètres aussi divers et difficilement mesurables que la forme des régions d'eau immobile, la vitesse moyenne dans les pores et le coefficient de diffusion. La plupart du temps, ce paramètre est donc ajusté, ce qui nuit fortement au caractère prédictif du modèle.

2.2.7. Conclusions sur le modèle du premier ordre

Ce modèle a été introduit pour expliquer l'élution précoce et le retard à l'élution complète. Il semble acquis qu'un milieu agrégé, fissuré, ou non saturé présente des zones d'eau stationnaire. Cependant, le modèle, en considérant une vitesse moyenne de l'eau dans le milieu poreux, ne tient pas compte des écoulements préférentiels. Le coefficient de transfert de masse étant difficilement quantifiable et pourtant essentiel à l'étude des transferts dans ce modèle, une autre approche, consistant à définir géométriquement les régions d'eau immobile, a été testée.

3. LES MODELES A FONCTION DE FORME (BLOCK-GEOMETRY-FONCTION)

Le modèle à deux phases a permis de mieux représenter la réalité mais des divergences subsistent entre les résultats expérimentaux et le modèle. Les travaux de **VILLERMAUX, (1981), (1982), (1987)** en chromatographie linéaire ont permis l'introduction des notions de fonction de transfert et de fonction de forme. **BARKER, (1985)** a repris ce concept de fonction de forme dans la modélisation du transfert de soluté. Cette approche permet de s'affranchir de l'hypothèse simplificatrice d'échange du premier ordre. Celle-ci permet de résoudre les équations du transfert sous une forme unique quelle que soit la géométrie des blocs poreux. Le modèle mathématique est donc mécaniste aux hypothèses sur le mécanisme de transfert près.

3.1. Equations du transfert

On se limitera à un milieu à double porosité (blocs poreux et macropores); il existe des régions d'eau immobile et un non-équilibre physique. On se place en régime permanent. La porosité texturale est à saturation. Le milieu poreux peut se schématiser par des blocs poreux (dont la taille doit être suffisamment petite par rapport à l'échelle de l'écoulement) délimités par un réseau de pores structuraux.

3.1.1. Equation pour la phase mobile

Le transfert de soluté dans la porosité structurale est modélisé par l'équation de convection dispersion qui s'écrit pour un cas très général:

$$\frac{\partial \varepsilon_m C_m}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 \varepsilon_m C_m}{\partial z^2} - \bar{v} \frac{\partial \varepsilon_m C_m}{\partial z} + \Gamma - \lambda_m \varepsilon_m C_m \quad (49)$$

ε_m : porosité structurale

$\varepsilon_m C_m$: masse de soluté par unité de volume de sol

$\lambda_m \varepsilon_m C_m$: terme de production ou de disparition selon une réaction du premier ordre

Γ : fonction puits-source qui rend compte des échanges entre les deux phases aqueuses $\Gamma = -S'(z)(1-\varepsilon_m)D_{im} \langle \nabla C_m \rangle$

\bar{v} : vitesse moyenne dans les pores

$S'(z)$: rapport surface volume des blocs poreux

D_{im} : coefficient de diffusion intra agrégat

$$\langle \nabla C_m \rangle = \frac{1}{\mu(\partial\Omega)} \int_{\partial\Omega} \nabla C_m \cdot \vec{n} d\gamma \quad \text{gradient moyen autour des blocs poreux}$$

Γ est donc proportionnel au flux de soluté qui entre ou sort des blocs poreux. Ce flux sera lui même supposé proportionnel au gradient de concentration à l'interface des deux phases.

3.1.2. Equation pour la phase immobile

En supposant que le transfert de soluté à l'intérieur des blocs poreux est modélisé par l'équation de diffusion, il vérifie la relation suivante:

$$\frac{\partial \varepsilon_{im} C_{im}}{\partial t} = D_{im} \Delta(\varepsilon_{im} C_{im}) - \lambda_{im} \varepsilon_{im} C_{im} \quad (50)$$

Δ : opérateur Laplacien

Le repère considéré est un repère local à trois dimensions correspondant à un point du repère dans lequel est écrite l'équation pour la phase mobile.

3.1.3. conditions initiales et aux limites

On suppose généralement que la concentration dans la phase mobile et immobile est nulle. La solution est apportée à l'entrée de la colonne à flux constant. La condition à la limite la plus correcte est la condition de flux constant (GAUDET, 1977):

$$\lim_{z \rightarrow 0^+} \left[-D_a \left(\frac{\partial C_m}{\partial z} \right) + v C_m \right] = v C_{mb}(t) \quad (51)$$

$C_{mb}(t)$ traduit la variation de la concentration à l'entrée en fonction du temps.

A l'exutoire de la colonne on considère qu'il y a drainage libre:

$$\left(\frac{\partial C_m}{\partial z} \right)_{z=1} = 0 \quad (52)$$

3.1.4. Couplage des deux équations

Il existe deux types de couplage possible entre l'équation pour la phase mobile et celle pour la phase immobile. **RAO et al, (1980a)** considèrent qu'il y a continuité de concentration entre les deux phases et ont réalisé un couplage direct:

$$C_{im}(z,t)_{\partial\Omega} = C_m(z,t) \quad (53)$$

D'autres auteurs, (**RASMUSON et NERETNIEKS, (1980 et 1981)**, **CRITTENDEN et al., (1986)**, **NICOUD et SCHWEICH, (1989)**), considèrent la présence d'un film d'eau

immobile, causé par la viscosité du fluide, en périphérie des blocs et réalisent un couplage indirect:

$$C_{im}(z,t)_{\partial\Omega} = C_s(z,t) \quad (54)$$

C_s : concentration en soluté de la couche.

Le transfert à travers la couche limite est appelé transfert externe (SCHWEICH et SARDIN, 1986), le soluté devra diffuser à travers cette couche avant d'atteindre la matrice poreuse. Si on considère que ce film d'eau est d'épaisseur négligeable, le terme puits-source est modifié et s'écrit alors:

$$\Gamma = \beta[S'(z)]^2(1-\varepsilon_m)\varepsilon_{im}D_{im}(C_s - C_m) \quad (55)$$

β traduit la résistance de la couche au transfert de soluté sans qu'il soit tenu compte de la capacité de stockage de ce film.

3.1.5. Résolution du système

Des solutions analytiques existent pour des géométries de forme simple. Il faut pour y parvenir utiliser la transformation de Laplace qui peut conduire à des solutions complexes, même pour des géométries d'agrégats simples. L'utilisation d'une fonction de forme et d'une procédure d'inversion numérique de la transformée de Laplace permet de s'affranchir des lourdeurs des expressions analytiques ainsi que de la géométrie des agrégats (LAFOLIE et HAYOT, (1993), HAYOT, (1992)).

3.2. Modèle OSS

Le modèle du premier ordre de Van GENUCHTEN, (1976) s'exprime également avec une fonction de forme par l'intermédiaire de l'équation du transfert dans la phase immobile (équation 34). Le modèle s'appelle dans ce cas QSS (Quasi-Steady-State). La fonction de forme correspondante s'écrit:

$$B(x) = \frac{\chi}{(\chi + x^2)} \quad (56)$$

χ : paramètre adimensionnel du premier ordre.

χ peut être relié à α par la relation:

$$\alpha = \frac{\chi D_{im}}{a^2} \quad \text{avec } a = R/3 \quad (57)$$

a est l'inverse du rapport surface d'échange sur volume des agrégats. La valeur donnée ici correspond à des agrégats sphériques de rayon R .

D'autres fonctions de forme ont des formulations simples; les plus utilisées sont la sphère et le cylindre. Van GENUCHTEN, (1985) a proposé une méthode incluant un facteur de

forme permettant de transformer tout agrégat de forme simple en sphère équivalente vis-à-vis de la diffusion.

3.3. Confrontation aux résultats expérimentaux

Les sorties du modèle ne s'ajustent que partiellement aux courbes expérimentales d'élution (HAYOT, 1989). Les ajustements ne sont pas meilleurs qu'avec les autres modèles. Cependant, l'intérêt majeur de ce modèle est le faible nombre de paramètres calés ainsi que leur signification physique même s'ils ne sont pas facilement accessibles à la mesure. De plus, ils n'ont que peu de corrélation entre eux. HAYOT, (1992) a obtenu de très bons ajustements des courbes simulées aux résultats expérimentaux sur un milieu artificiel. Aux vitesses élevées, les résultats étaient meilleurs avec ce modèle qu'avec celui du premier ordre. Elle a validé ce modèle en parvenant à reproduire des données expérimentales obtenues à différentes vitesses avec un jeu de paramètres obtenu par des expériences indépendantes. Les faibles différences observées sur quelques expériences ont été attribuées à la petite partie de non-découplage de la dispersion hydrodynamique avec la diffusion.

4. MODELE A FONCTION DE TRANSFERT

Les modèles à fonction de transfert (TFM Transfert function model) sont fondés sur l'établissement d'une relation stochastique entre le signal d'entrée et le signal de sortie d'un volume de contrôle. En chromatographie, VILLERMAUX, (1973) utilisait déjà une fonction de transfert et cherchait à l'expliquer en utilisant des hypothèses sur les processus mis en jeu. Ce type de modélisation est aussi utilisé pour rendre compte de l'effet de l'ensemble des processus sans chercher à les expliciter. JURY, (1982), s'appuyant sur la constatation que la distribution des conductivités hydrauliques dans une parcelle était régie par une loi lognormale, a cherché à modéliser le transfert de solutés à l'aide de distributions lognormales des temps de séjour. Il n'y a plus de distinction entre eau mobile et eau immobile ni de phénomène de diffusion entre phases. Les paramètres ajustés sont la moyenne et la variance de cette distribution.

4.1. Equations

La théorie de ce modèle figure dans JURY et SPOSITO, (1985). Selon JURY, (1982), le mouvement d'un soluté est gouverné par une fonction de densité de temps de transfert $f_L(t)$. Il ne cherche pas à expliciter la forme de cette fonction de transfert. $f_L(t)$ représente la DTS du système. La quantité $f_L(t)dt$ représente la probabilité qu'une molécule de soluté ayant pénétré dans le sol à la cote ($Z=0$) à $t=0$ se trouvera à la profondeur ($Z=L$) entre t et $t+dt$. En considérant une application brutale du soluté à $t=0$ et $Z=0$ (pulse), la concentration à $Z=L$ fournira une bonne approximation de $f_L(t)$. Pour une application arbitraire de soluté en surface, le théorème de Duhamel ou de convolution donne le flux de concentration à la profondeur L (SCHWEICH et SARDIN, 1986). Il s'écrit:

$$C(L, t) = \int_0^{\infty} C_{in}(t-t') f_L(t') dt' \quad (58)$$

C_{in} : flux de concentration imposé en surface

En négligeant le mélange latéral, la fonction de densité de probabilité de temps de transfert, pour une profondeur quelconque Z , peut être reliée à la profondeur de référence L par:

$$f_z(t) = \left(\frac{L}{Z}\right) f_L\left(\frac{tL}{Z}\right) \quad (59)$$

La densité lognormale à la profondeur L est donnée par:

$$f_L(t) = \left[(2\pi)^{0.5} \sigma t\right]^{-1} \exp\left[-\frac{(\ln t - \mu)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (60)$$

où μ est la moyenne et σ^2 est la variance de la distribution.

Si l'équation 2 est valable, alors μ et σ sont indépendants de la profondeur. De plus, si le flux est constant, t peut être remplacée dans l'équation (3) par la quantité appliquée divisée par la surface (JURY, 1982). La variance de la distribution est donnée par l'expression:

$$\text{var}_z(t) = \left(\frac{Z^2}{L^2}\right) \exp(2\mu + \sigma^2) [\exp(\sigma^2) - 1] \quad (61)$$

On voit que la variance est proportionnelle au carré de la profondeur d'observation pour le TFM alors qu'elle est proportionnelle à la profondeur pour la CDE.

4.2. Confrontation aux résultats expérimentaux

Quelques auteurs ont travaillé sur ce modèle et ont constaté en général de bons ajustements aux résultats expérimentaux. Sur un sol non perturbé, proche de la saturation et sous une irrigation constante, **DYSON et WHITE, (1987)** ont obtenu de bons ajustements avec le TFM mais équivalents à ceux du CDE. Travaillant sur des échantillons de sol, **JURY et SPOSITO, (1985)** ont obtenu de meilleurs ajustements après calibration avec le TFM qu'avec le CDE. **WHITE, (1985)**, utilisant une fonction de transfert en non saturé sur de grands échantillons de sol non perturbé, constate de bons ajustements en conditions humides alors que le calage est mauvais en conditions sèches. Il conclut que le TFM est bon lorsqu'il n'existe pas trop d'écoulements préférentiels car dans ce cas la fonction de densité de probabilité du temps de séjour ne peut pas être bien représentée par une distribution lognormale. **JURY et al., (1982)**, travaillant au champ, ont effectué une calibration initiale par des pulses concentrés à 30 cm. Ils ont ensuite utilisé le modèle à d'autres profondeurs sans autres calibrations. Ils ont ainsi observé une bonne concordance du modèle aux résultats expérimentaux. Un test plus tardif (170 jours après le pulse) sur 35 échantillons de sol a montré un bon accord avec les valeurs expérimentales. Les profondeurs des maxima de concentrations étaient bien simulées.

4.3. Conclusions sur le TFM

Les utilisateurs de ce modèle ont obtenu de bons ajustements aux données expérimentales. La nécessité d'un calage spécifique pour chaque site d'utilisation est le principal inconvénient de ce modèle. Un changement des caractéristiques du milieu ou des conditions aux limites oblige l'établissement d'un nouvel étalonnage. Cependant, le faible nombre de paramètres qu'il nécessite peut en faire un outil de gestion intéressant (VAUCLIN, 1994). La phase de calibration apparaît être assez lourde et très fortement corrélée aux conditions atmosphériques du moment. La variabilité spatiale doit également être prise en compte, ce qui est difficile lorsque l'on calibre le modèle sur un site particulier. L'absence de signification des paramètres de ce modèle en fait un outil difficile à améliorer. Il ne peut en outre pas être utilisé dans un but de compréhension des phénomènes.

CHAPITRE 3 :
EXPERIMENTATIONS

CHAPITRE 3: EXPERIMENTATION

La modélisation prend une place de plus en plus importante dans la compréhension et la prédiction des phénomènes, parfois même au dépend des expérimentations. Une démarche logique voudrait pourtant que des expériences viennent confirmer les sorties des modèles, or on constate que certains modèles ne sont pas validés et sont-ils validables? Les premières expériences se sont effectuées sur des milieux poreux artificiels (billes de verre, sable) dont toutes les caractéristiques étaient parfaitement connues (**BIGGAR et NIELSEN, 1962**). Lorsque la modélisation s'est attaquée aux réalités du champ, ce type d'expériences, bien que nécessaire pour comprendre et découpler les phénomènes, s'est avéré insuffisant. On s'est alors tourné vers des expériences, coûteuses au champ ou, plus fréquemment, sur des milieux non remaniés au laboratoire. Ces expériences ont montré l'influence primordiale de la structure du sol sur le transfert de solutés, et la difficulté qu'il y a à la prendre en compte et à la caractériser.

1. CONDITIONS EXPERIMENTALES - REVUE DES CONTRAINTES

1.1. Expériences au champ ou au laboratoire

Le choix d'effectuer les expériences au champ plutôt qu'au laboratoire peut être dicté par la volonté de ne pas perturber le milieu ou de travailler dans des conditions atmosphériques naturelles. Il peut aussi s'agir d'expériences à l'échelle de la parcelle et dans ce cas la possibilité de travailler au laboratoire est limitée. L'intérêt principal est de s'affranchir de tous les problèmes concernant la taille de l'échantillon minimum représentatif. Cependant, ce type d'expérimentation coûte cher et on préfère souvent recourir à des expérimentations au laboratoire. L'expérience au laboratoire offre l'avantage de pouvoir contrôler tous les facteurs extérieurs (teneur en eau, température, conditions aux limites etc.). Cela permet de restreindre l'étude à certains phénomènes. Il semble utile de coupler les deux types d'expériences en effectuant certaines études au champ et d'autres au laboratoire. Les résultats du laboratoire peuvent ainsi être validés.

1.2. Taille de l'échantillon

La taille de l'échantillon étudié doit être en accord avec les phénomènes que l'on veut observer. Si l'étude prend en compte la structure du milieu, la taille de l'échantillon doit être suffisamment importante pour inclure la structuration naturelle du sol. Ainsi **BOOLTNIK et BOUMA, (1991)**, étudiant les écoulements préférentiels dans une argile bien structurée, ont utilisé des échantillons de 20 cm de longueur sur 20 cm de diamètre. Par contre, d'autres auteurs, ne jugeant pas nécessaire d'avoir les réseaux de fissures naturels, utilisent des colonnes de dimensions réduites (5.4 cm de diamètre et 6 cm de hauteur) (**KANCHANASUT et SCOTTER, 1978**). Pour notre part, nous voulons étudier les paramètres hydrodispersifs du sol. Nous avons donc opté pour des échantillons de taille relativement importante de façon à inclure la structuration du sol.

1.2.1. Longueur de la colonne

La taille de l'échantillon n'est pas sans importance dans l'obtention de résultats en accord avec la réalité du champ. Pour un écoulement convectif-dispersif, la longueur de la colonne a une influence sur le coefficient de dispersion obtenu, il augmente avec celle-ci jusqu'à une valeur asymptotique. HAN et al., (1985) ont proposé une condition limite sur la longueur L de la colonne qui s'écrit:

$$L \geq (0.3d_p)P_{em} \left[\frac{\varepsilon_m}{1-\varepsilon_m} \right] \quad (62)$$

d_p : diamètre des particules
 P_{em} : nombre de Péclet moléculaire
 ε_m : porosité interparticulaire

La longueur minimum de l'échantillon représentatif peut donc être reliée directement au diamètre des particules et à la vitesse d'écoulement. Cette équation est utile lorsque le milieu est artificiel, elle est plus difficile à utiliser en conditions naturelles. Lorsque le sol est non remanié donc structuré, le paramètre à prendre en compte n'est plus simplement le diamètre des particules mais la taille des agrégats, des mottes ou mêmes des zones immobiles. La condition précédente peut alors n'être jamais vérifiée sur toute la hauteur de la zone non saturée. Une condition de validité du modèle CDE, plus généralisable au champ, est que la longueur de corrélation du champ des vitesses soit petite devant L . S'il existe une corrélation à toutes les échelles, on obtient jamais un comportement gaussien et l'équation n'est pas valable.

1.2.2. Diamètre de la colonne

TSOTSAS et SCHUNDLER, (1988), avec un modèle incluant le transport de masse radial, obtiennent des simulations en accord avec les expériences. Ils prédisent que pour un rapport diamètre de la colonne sur diamètre des particules supérieur à 5 l'influence des parois devient négligeable. Les deux critères précédents fournissent des informations sur les dimensions à retenir pour obtenir des résultats compatibles avec la réalité des milieux naturels.

1.3. Problèmes engendrés par l'appareillage

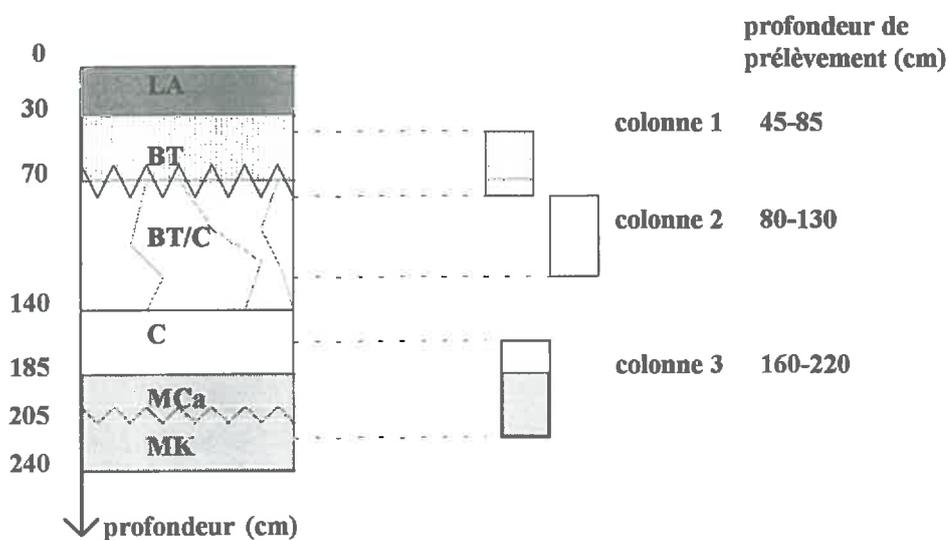
Le problème principal est de s'assurer qu'il n'existe pas d'écoulements préférentiels hors sol ce qui fausserait les mesures. L'appareillage implique également la présence de volumes morts (tuyaux d'entrée et de sortie de la colonne) qui doivent être minimisés pour ne représenter qu'une faible proportion du volume poral de l'échantillon. Enfin, il faut réduire au maximum la dispersion induite par l'appareillage: (tuyaux, zones mortes, etc.).

Tableau 1: Analyses chimiques sur les différents horizons. (-) pas d'analyses disponibles

horizon	CaCO ₃ %	C ‰	N ‰	C/N	P ₂ O ₅ ‰	C.E.C.	Ca	Na	Mg	K	NO ₃ mg/kg	NH ₄ mg/kg
LA	0.0	9.5	1.0	9.3	0.17	10.0	11.4	0.03	0.72	0.60	5.0	1.8
BT	0.0	3.7	0.5	7.4	0.01	13.6	16.0	0.09	0.72	0.31	2.4	0.6
BT/C	0.0	2.2	0.3	7.3	0.02	10.9	13.6	0.11	0.52	0.20	1.2	0.5
C	Traces	1.4	0.2	7.8	-	8.9	11.8	0.09	0.53	0.14	-	-
IIMCa	14.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MK	10.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau 2: Analyse physique du profil de sol. Valeurs exprimées en pourcentage de terre fine

ref. horizon	profondeur (cm)	argile	limon fin	limon grossier	sable fin	sable grossier	% mat. organ.	pH eau	% humi
BT	0-30	19.7	28.3	46.4	4.7	0.9	1.9	7.7	20.6
	30-70	32.4	26.8	36.5	4.1	0.2	0.74	7.8	23.7
BT/C	70-140	26.5	22.3	46.3	4.5	0.4	0.44	7.9	22.1
C	140-185	17.4	24.7	56.0	1.9	0.0	0.28	8.1	18.6
II MCa	185-200	17.6	35.4	42.6	3.6	0.8	-	8.5	21.3
décarbon		17.0	27.6	37.2	2.9	0.3	-	-	-
MK	210-240	22.4	32.3	39.3	4.0	2.0	-	-	22.1

**Figure 7:** Profil pédologique du sol avec les profondeurs de prélèvement des colonnes.

1.4. Prélèvement de l'échantillon

Il est nécessaire de prendre des précautions lors de l'extraction du monolithe. Souvent, celle-ci s'effectue alors que le sol est proche de la capacité au champ. Cela permet d'atténuer les effets du dessèchement. Généralement, le monolithe est découpé aux dimensions voulues sur le terrain puis enrobé de résines ou de paraffine pour pouvoir être manipulé. D'autres techniques de prélèvement existent dont celle de **BUTCHER et al., (1984)**. Elle consiste à tailler grossièrement un gros monolithe, à le coffrer dans du béton, puis à le congeler, avant de le découper au diamant aux dimensions voulues. Cette technique, sans doute très précise du point de vue géométrique, est très lourde à utiliser.

2. NOTRE APPROCHE EXPERIMENTALE

Pour répondre aux exigences (structuration du sol, facilité des expériences, coût) évoquées précédemment, il a été décidé de travailler au laboratoire, sur 3 monolithes de sol prélevés à MONS EN CHAUSSEE près de LAON. Toutefois, des expériences de traçage in-situ ont aussi été conduites (**NEEL, 1996**). La confrontation de nos résultats à ces observations est abordée par la suite. Nous allons examiner dans cette partie le type de sol, son mode de prélèvement et le processus expérimental qui nous a permis d'obtenir les paramètres hydrodispersifs de ce sol.

2.1. Caractéristiques du sol

Un profil pédologique a été réalisé sur une profondeur de 2.3 m (**BOURLET, 1994**). Après caractérisation du profil, la densité apparente du sol a été mesurée à la double sonde gamma. Des échantillons ont également été prélevés pour des analyses physico-chimiques.

2.1.1. Caractéristiques chimiques

On distingue plusieurs horizons dont la composition chimique est fournie dans le tableau 1. Un profil du sol est schématisé **figure 7**. Les profondeurs de prélèvement des colonnes y sont également représentées. La capacité d'échange et les quantités de bases échangeables sont exprimées en moles de cations par kg de sol sec. Le sol est saturé en calcium. Les taux de carbone et d'azote décroissent très rapidement en profondeur. Le carbonate de calcium n'a pas été détecté à une profondeur inférieure à 140 cm.

- LA correspond à l'horizon labouré
- BT est l'horizon textural
- BT/C est un horizon de transition
- C découle de la formation parentale M
- M est la formation parentale d'abord calcique (Ca), puis potassique (K)

2.1.2. Caractéristiques physiques

La texture des différents horizons est fournie dans le tableau 2. Le sol est surtout constitué de limon. La proportion d'argile est assez faible et celle de sable est presque négligeable.

Les caractéristiques physiques des différents horizons sont les suivantes (BOURLET, 1994):

horizon LA 0-30 cm:

Cet horizon est subdivisé en deux LA1 et LA2 mais il n'apparaît pas utile de les présenter en détail. On peut simplement dire que la texture est limoneuse. La structure est fragmentaire sur le sous-horizon supérieur et continue sur le sous horizon inférieur. On note la présence de peu de matière organique et d'une faible activité biologique. Les traces d'un amendement calcaire ont été décelées à la base de l'horizon. Les racines sont peu nombreuses et occupent bien les vides. La transition avec l'horizon inférieur est nette et régulière.

horizon BT 30-70 cm:

La matière organique n'est pas directement décelable sauf à la base de l'horizon où elle migre à la faveur de galeries de vers. L'activité biologique est faible avec quelques galeries de vers et très peu de racines. La texture est celle d'un limon argileux avec une argile non calcaire. La structure est fragmentaire polyédrique anguleuse de 5 à 10 mm. Les pores fins et très fins sont assez nombreux. L'horizon est poreux à très poreux. La transition avec l'horizon inférieur est graduelle et irrégulière. Quelques coprolithes ont été détectés.

horizon BT/C 70-140 cm:

La structure polyédrique disparaît. L'activité biologique se résume à la présence de galeries de vers remplies d'un matériau organo-argilo-ferrique et de très rares racines. La texture est limono-argileuse non calcaire. Il existe une structure continue et une sous structure prismatique de grande dimension (50 à 100 mm). Les pores de petites dimensions (< 0.5mm) sont assez nombreux. L'horizon est poreux et la transition avec l'horizon inférieur est diffuse et légèrement ondulée.

horizon C 140-185cm:

Il n'y a ni activité biologique ni racines ni matière organique. La texture est limoneuse à limono-sableuse. La structure est continue à débit squameux. Les pores très fins sont peu nombreux. L'horizon est poreux. La transition avec l'horizon inférieur est graduelle et régulière.

horizon M 185-230cm:

Il n'y a pas d'activité biologique ni de matière organique. On constate la présence d'aiguilles fines de calcite assez bien individualisées. La texture est limono-argileuse avec des grains grossiers. La structure est continue. Il n'y a pas de porosité apparente mais l'horizon est poreux.

2.2. Prélèvement et préparation

2.2.1. Extraction des monolithes

L'humidité volumique était de 22% lors du prélèvement donc pas trop éloignée de la capacité au champ. Un monolithe "témoin", prélevé sans grandes précautions, sur lequel ont été conduites des expérimentations au laboratoire, a montré l'existence d'écoulements préférentiels hors sol très importants. Aussi, l'extraction des trois monolithes suivants a été effectuée avec toutes les précautions nécessaires.

Les trois monolithes de sol non remanié ont été prélevés pratiquement sur une même verticale le 24 mai 1993 par M. BOURLET. Le prélèvement s'est effectué à partir de la fosse pédologique ouverte jusqu'à 3 m de profondeur. On découpe le sol à la section voulue à l'aide d'un emporte pièce, (cylindre creux de section interne, celle désirée, de 10 cm de hauteur et possédant une "crénulation"). Ce cylindre est d'abord enfoncé verticalement sans dégager le tour jusqu'à l'équivalent de sa hauteur, ceci pour prélever verticalement. On supprime la terre à l'extérieur du cylindre. Un bloc de sol est dégagé en dessous du cylindre. On descend le cylindre en éliminant progressivement la terre autour de lui. Cette opération est répétée jusqu'à l'obtention d'un cylindre de sol légèrement plus long que celui désiré.

Le moule rigide en Plexiglas est alors positionné autour du monolithe ainsi dégagé. De la paraffine est coulée en une seule fois entre la paroi du moule et le sol. La paraffine refroidit durant la nuit. Elle a l'avantage de durcir immédiatement au contact du sol sans y pénétrer. Elle consolide le système et permet de surcroît d'éviter les effets de bord. Le lendemain, l'ensemble (colonne sol) est désolidarisé du terrain à sa base, avant d'être arasé à ses extrémités plus finement. Deux films en plastique sont placés aux extrémités avant de placer les embouts pour éviter la dessiccation. Le tout est alors emmené au laboratoire. Le fait que le monolithe ait des dimensions parfaitement connues sera utile par la suite pour estimer de façon correcte la densité, la porosité etc..

2.2.2. Les colonnes

Les trois monolithes de sol ont une forme cylindrique, leur section est de 177 cm² pour une hauteur respective de 40, 50 et 60 cm (colonne 1, 2, 3). Les 3 colonnes en Plexiglas ont des dimensions légèrement supérieures au monolithe pour incorporer la paraffine. Elles sont constituées d'un corps cylindrique et de deux embouts. L'assemblage des trois éléments est rendu étanche par deux joints toriques. Les deux embouts présentent seize orifices pour apporter ou collecter la solution, de façon à ce que la répartition du flux soit la plus homogène possible.

2.2.3. Préparation des colonnes

Les colonnes qui arrivent au laboratoire ne sont pas directement utilisables. Auparavant, il faut mettre en place les dispositifs d'apport et de collecte et les porter à saturation.

Le plastique de protection est ôté. L'étanchéité entre la paraffine et le Plexiglas est assurée aux deux extrémités par un mastic spécial. En effet, en se refroidissant, la paraffine s'est légèrement décollée du Plexiglas créant un chemin d'accès préférentiel pour l'eau. Les arborescences d'entrée et de sortie du soluté sont mises en place sur les embouts. Elles sont constituées de morceaux de tuyau, de 4 à 5 cm, assurant la liaison entre des raccords en Y de

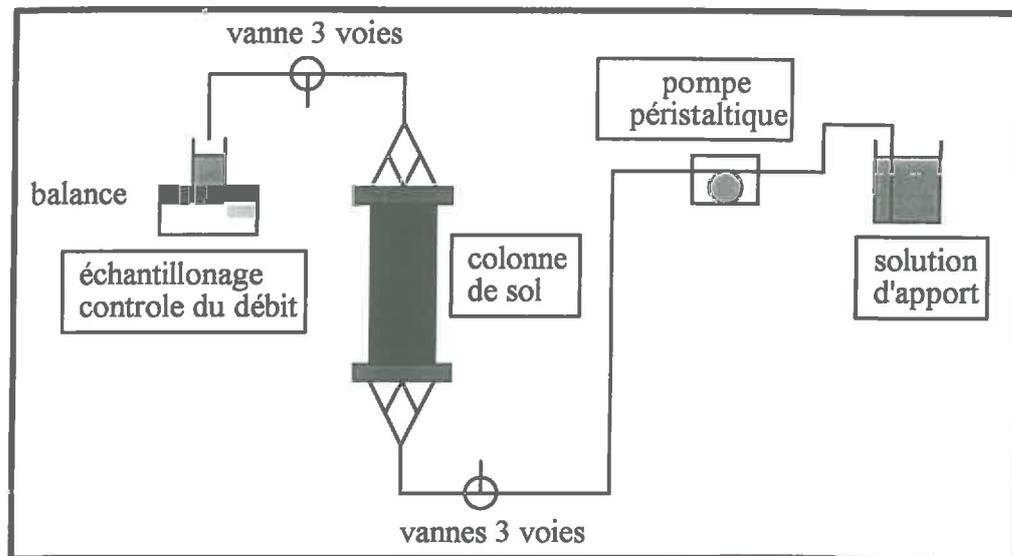


Figure 8: Schéma du dispositif expérimental en condition saturée.

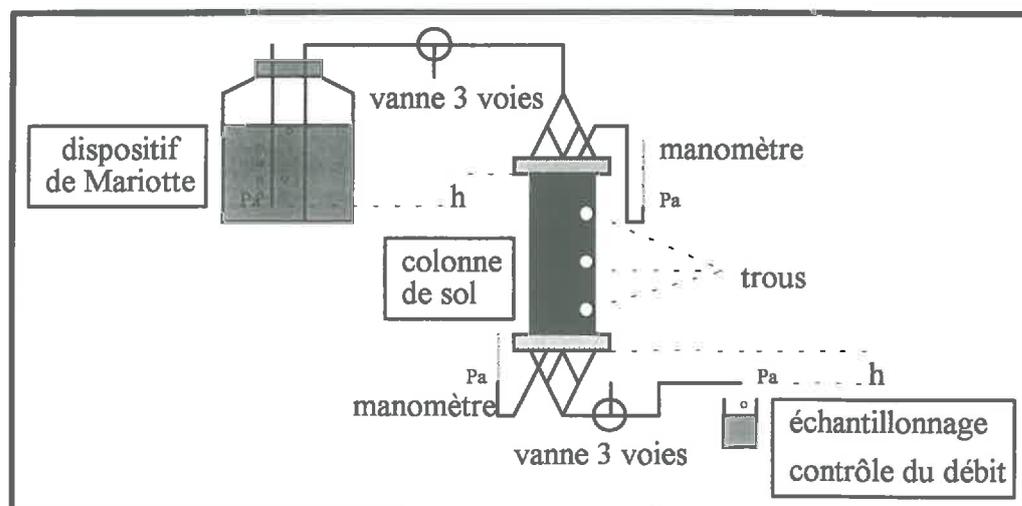


Figure 9: Schéma du dispositif expérimental en condition non saturée.

façon à obtenir une arborescence à seize branches. Deux vannes trois voies sont placées, une en entrée et une en sortie, pour isoler la colonne et la maintenir saturée.

Un système de vases communiquant permet de porter les colonnes à saturation. Le récipient d'eau, communiquant avec le bas de la colonne, est monté petit à petit (environ 4 à 5 cm par jour) jusqu'en haut de celle-ci. La saturation par le bas permet de ne pas emprisonner d'air dans le sol. L'absence de l'embout supérieur permet de constater, de visu, que l'eau arrive au niveau de la surface du sol et pas entre paraffine et Plexiglas. Si tel avait été le cas, l'étanchéité aurait été revue. On replace l'embout supérieur; la colonne est alors prête à utiliser.

2.3. Obtention des courbes d'élution

2.3.1. Méthodologie

Avant chaque nouvelle expérience, il est nécessaire que l'eau du monolithe ait une concentration homogène. Dans ce but, on réalise un lessivage à faible débit avec l'équivalent de 5 ou 6 volumes de pores (environ 20 l) d'une solution de concentration C_i . Pour l'obtention d'une courbe d'élution, le soluté est introduit sous la forme d'un échelon de concentration.

2.3.2. Introduction du soluté dans le milieu

Les solutions sont toujours préparées la veille de l'expérience pour qu'elles se mettent à la température de la pièce. On évite ainsi la création de gradients de température qui pourraient fausser les résultats en créant des courants de convection.

- En écoulement **saturé**, l'introduction du soluté s'effectue par le bas, par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique dont le débit est réglable. L'effluent est récupéré manuellement à la sortie de la colonne (**figure 8**).

- En écoulement **non saturé**, la solution est apportée par le haut à l'aide d'un dispositif de Mariotte permettant le maintien d'une dépression constante au sommet de la colonne. La sortie est maintenue à potentiel constant tel que la dépression soit identique à celle du haut (**figure 9**). On a alors un gradient hydraulique unitaire sur toute la hauteur de la colonne. Le dispositif expérimental est similaire à celui de SEYFRIED et RAO, (1987). Du sable de Fontainebleau (environ 1 cm d'épaisseur) a été placé préalablement aux deux extrémités. Ce sable, grâce à la finesse de ses grains, peut supporter des dépressions de 80 cm sans se désaturer. Il empêche, de ce fait, le désamorçage du système. La désaturation s'est effectuée à partir d'un état saturé. Dans ce but, des trous ont été percés pour que l'air puisse pénétrer dans la porosité.

2.3.3. Mesures réalisées

2.3.3.1. Prélèvement d'échantillons

Des échantillons de l'effluent sont prélevés régulièrement dans de petits flacons. Le pas de temps choisi dépend du débit mais aussi, des résultats "attendus" (connaissant ceux des précédentes expériences) et de la méthode de mesure utilisée (plus ou moins lourde). Le débit est vérifié lors de chaque expérience par pesée d'une partie de l'effluent. Une mesure préalable du débit fourni par la pompe avait montré une relation linéaire avec la vitesse de rotation.

2.3.3.2. Méthode d'analyse des échantillons

Les concentrations ont été mesurées de différentes façons. Dans un premier temps, nous avons utilisé la conductivité électrique, puis l'absorption atomique de flamme (à titre de vérification des résultats conductivimétriques) et enfin l'électrophorèse capillaire.

- La conductivité électrique ne permet pas d'identifier les ions présents dans la solution à moins de n'en apporter qu'une espèce; aussi n'avons nous utilisé que du chlorure de calcium. Le choix du chlorure de calcium comme traceur a été motivé par le fait que le milieu est saturé en calcium. De plus le chlorure est considéré comme un excellent traceur du nitrate (WETSELAAR, 1962). La conductivité électrique est un outil d'analyse simple et rapide. Cependant, elle n'offre pas la possibilité de distinguer les différents ions présents en solution. La préparation des solutions avec de l'eau desionisée entraînait la dissolution de carbonate de calcium et donc augmentait la quantité d'ions présents en solution. Pour obtenir un signal peu ou pas influencé par le phénomène de dissolution, nous avons dû choisir des concentrations élevées en chlorure de calcium (tableau 3). Pour la troisième colonne, la dissolution était apparemment plus importante (sans doute à cause de la présence des aiguilles de calcite) ce qui nous a contraint à augmenter de nouveau les concentrations.

- L'électrophorèse capillaire permet d'identifier toutes les espèces présentes en solution lors d'une même analyse. Nous avons donc adjoint au chlorure de calcium du sulfate de calcium et, lors de la dernière expérience, du nitrate de calcium. Etant libéré de la dissolution du carbonate de calcium par la méthode d'analyse, nous avons utilisé des concentrations dictées par notre volonté de rester dans la gamme de mesure directe de l'appareil (sans dilution) (tableau 3).

Tableau 3: Concentrations utilisées lors des expérimentations sur colonnes

mesures	colonne1 concentration mol/l		colonne 2 concentration mol/l		colonne3 concentration mol/l	
	lessivage	apport	lessivage	apport	lessivage	apport
conductivité CaCl ₂	7.0*10 ⁻⁴	3.0*10 ⁻³	7.0*10 ⁻⁴	3.0*10 ⁻³	4.5*10 ⁻³	1.0*10 ⁻²
électrophorèse CaCl ₂	5.0*10 ⁻⁵	2.5*10 ⁻⁴	5.0*10 ⁻⁵	2.5*10 ⁻⁴	5.0*10 ⁻⁵	2.5*10 ⁻⁴
CaSO ₄	5.0*10 ⁻⁵	2.0*10 ⁻⁴	5.0*10 ⁻⁵	2.0*10 ⁻⁴	5.0*10 ⁻⁵	2.0*10 ⁻⁴
CaNO ₃			5.0*10 ⁻⁵	1.5*10 ⁻⁴		

2.4. Démontage des colonnes

Ce démontage était initialement prévu mais n'a pas eu lieu car les expérimentations avec un carbone soluble n'ont pas été possibles dans le courant de ce stage et seront réalisées plus tard. La dissolution du carbonate de calcium a rendu impossible l'utilisation de carbone soluble car, lors de l'analyse à l'électrophorèse, celui-ci masque les pics des carbones solubles. Un marquage coloré, préalable au démontage, permet en général d'identifier les chemins préférentiels (trous de vers, fissures) et ainsi de mieux caractériser les phénomènes (BOOLTNIK et BOUMA, 1991).

CHAPITRE 4 :

RESULTATS

Tableau 4: Listes des expériences réalisées en colonnes et en Batch. Cond. Elec.: conductivité électrique, Elec. Capil.: électrophorèse capillaire, AA: absorption atomique de flamme, X *: reprise de l'écoulement après la fin de l'expérience.

		débit cm/h	durée heures	soluté anion	Concentration 10 ⁻⁵ mol/l		Méthode de mesure	condition
					lessivage	apport		
Colonne 1	1	8.38	7.0	Cl	70.0	300.0	Cond. Elec.	saturé
	2	4.21	8.5					
	3	2.1	26.5					
	4	0.66	84.0					
	5	0.38	91.0 *					
	6	1.32	26.0	Cl SO ₄	5.0	25.0 20.0	Elec. Capil.	non saturé
Colonne 2	1	8.49	7.5	Cl	70.0	300.0	Cond. Elec.	saturé
	2	4.15	13.5					
	3	2.02	26.0					
	4	0.80	64.5					
	5	0.37	103.5 *					
	6	7.45	9.0	Cl	5.0	25.0	Elec. Capil.	
	7	7.44	8.5 *	SO ₄		20.0		
	8	7.21	10.0	Cl SO ₄	5.0	5.0 20.0		
	9	0.34	296.0 *	Cl SO ₄ NO ₃	5.0	25.0 20.0 15.0		
Colonne 3	1	7.35	10.5	Cl	450.0	1000.0	Cond. Elec.	saturé
	2	3.70	15.5					
	3	1.83	52.0				C. E. + AA	
	4	0.62	170.0					
	5	7.83	9.0	Cl SO ₄	5.0	25.0 20.0	Elec. Capil.	
		masse de sol gramme		volume de soluté ml		soluté anion		
Batch	1	20		20		SO ₄		
	2	5		40		Cl + SO ₄		

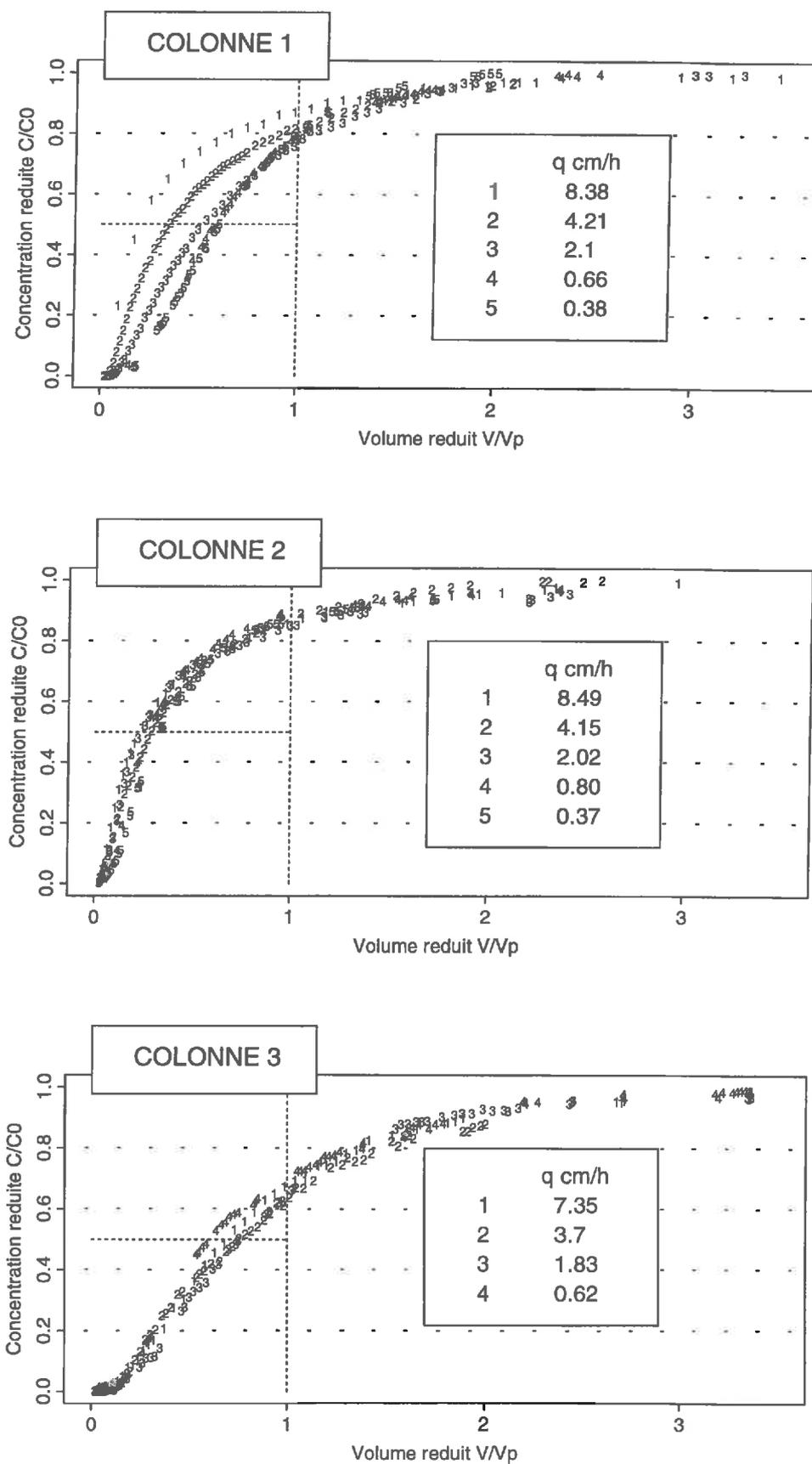


Figure 10: Courbes d'éluion obtenues sur les trois colonnes pour différents débits (mesure par conductivité électrique).

CHAPITRE 4 : RESULTATS

Nous avons réalisé des expériences de déplacement miscible sur les trois colonnes avec différents solutés sur une large gamme de débits en condition saturée. Une expérience en condition non saturée a également été menée sur la colonne 1. Les mesures des concentrations ont été effectuées par conductivité électrique, par absorption de flamme à titre de vérification des résultats conductivimétriques et par électrophorèse capillaire. Ce dernier procédé nous a permis d'utiliser plusieurs solutés. Parallèlement, deux expériences en batch ont été réalisées pour quantifier les phénomènes d'adsorption. Les conditions expérimentales, la méthode de mesure et les concentrations des solutés utilisés pour l'ensemble des expériences réalisées sont présentées dans le tableau 4. Dans cette partie, nous présenterons tout d'abord les paramètres hydrodynamiques obtenus pour le chlorure avant d'étudier l'apport des autres solutés dans la caractérisation hydrodynamique du sol.

1. ANALYSE DES RESULTATS OBTENUS POUR LE CHLORURE DE CALCIUM

1.1. Analyse qualitative

1.1.1. Allure des courbes d'élution

Il existe deux types de représentation des courbes d'élution:

$(C - C_{in}) / (C_0 - C_{in}) = f(t)$ qui permet de décrire l'élution du soluté sous l'influence de son temps de passage t dans le milieu. C , C_{in} et C_0 sont respectivement les concentrations observée en sortie de colonne, initiale dans la colonne et d'entrée dans la colonne.

$(C - C_{in}) / (C_0 - C_{in}) = f\left(\frac{V}{V_p}\right)$ qui visualise l'élution en fonction du volume de solution apporté et rend possible les comparaisons entre différents débits. V et V_p sont le volume injecté et le volume poral. L'utilisation d'une gamme de débits assez large rend préférable cette deuxième approche. Le volume poral a été calculé pour chaque colonne à partir des mesures de densité sèche.

Pour les trois colonnes et pour tous les débits utilisés, deux caractéristiques se dégagent principalement de l'analyse des courbes d'élution (**figure 10**):

- une sortie précoce du soluté: la concentration réduite 0.5 est atteinte bien avant l'apport d'un volume correspondant au volume poral. La concentration augmente très rapidement et passe très à gauche du point d'inflexion de l'équation de convection-dispersion.

- une queue d'élution: la sortie rapide est suivie d'un palier et d'une lente approche de l'équilibre ("tailing").

Ces deux phénomènes sont le reflet de la structuration importante des monolithes étudiés.

Le soluté qui est récupéré dans la première partie de la courbe d'élution a été transféré principalement par convection et dispersion. Les chemins préférentiels semblent jouer un rôle prépondérant dans le transfert. Ces chemins d'écoulement privilégiés ont été identifiés comme des trous de vers lors de la préparation de la deuxième colonne mais il peut s'agir également de fissures ou de racines.

Le tailing est causé par la présence d'une phase d'eau immobile dans laquelle le transfert s'effectue par diffusion à partir de la phase mobile. Ce phénomène est beaucoup plus lent que la convection et continue jusqu'à l'homogénéisation des concentrations entre les deux phases. Ceci explique la lente approche de l'équilibre. La queue d'élution apporte des informations sur la géométrie de la phase immobile ainsi que sur le coefficient de diffusion de l'espèce apportée. En effet, l'approche très lente que nous constatons peut signifier la présence de zones d'eau immobile ayant un faible rapport surface d'échange sur volume ou d'un coefficient de diffusion très petit. Le coefficient de diffusion du chlorure de calcium étant connu, nous concluons à la présence de grandes zones immobiles difficilement accessibles dans les colonnes. Les scientifiques cantonnent généralement cette eau immobile dans les agrégats ou dans des pores en cul-de-sac. **BOOLTNIK et BOUMA, (1991)** considèrent en plus de ces lieux d'eau immobile une troisième phase. Celle-ci correspond à de l'eau contenue dans des macropores qui ne sont pas connectés au réseau poral principal.

Le type de courbes, observé sur les colonnes 1 et 2, est très représentatif de la présence d'écoulements préférentiels. **LI et GHODRATI (1994)** étudiant le transfert de nitrate à travers des chemins racinaires sur des colonnes de sol non agrégé ont observé le même phénomène. Le type de courbes observé sur la colonne 3 est représentatif d'un spectre de vitesses très étalé (grande dispersion) et d'un très faible non équilibre.

1.1.2. Influence du débit d'alimentation

L'allure générale des courbes d'élution est la même quel que soit le débit d'alimentation. On observe toujours une sortie précoce et une lente approche de l'équilibre. L'influence du débit n'en est pas moins non négligeable notamment sur la première colonne (**figure 10**).

Le débit diminuant, les courbes d'élution de la colonne 1 se décalent progressivement vers la droite. Ce phénomène, très marqué sur les trois premiers débits (8.38, 4.21 et 2.1 cm/h) l'est beaucoup moins sur les trois derniers (2.1, 0.66 et 0.38 cm/h). L'influence du débit est plus importante entre les débits 8.38 cm/h et 2.1 cm/h (rapport de 4) qu'entre les débits 2.1 cm/h et 0.38 cm/h (rapport de 5.5). L'influence de la vitesse, par rapport à l'influence des phénomènes diffusifs, est donc plus faible à partir d'un certain seuil. Les courbes, décalées en début d'élution, convergent ensuite après l'apport d'un volume correspondant au volume poral.

Les courbes d'élution issues des colonnes 2 et 3 présentent le même classement mais dans des proportions plus limitées lorsque le débit diminue. Le débit diminuant, le décalage vers la droite est quasi systématique mais beaucoup moins important. Le plus faible débit de la troisième colonne présente même une originalité par rapport à ces observations: la courbe passe très rapidement à gauche de toutes les autres. Cette observation n'est pas explicable physiquement. Il faut probablement y voir un biais expérimental ou un changement dans les chemins de transfert.

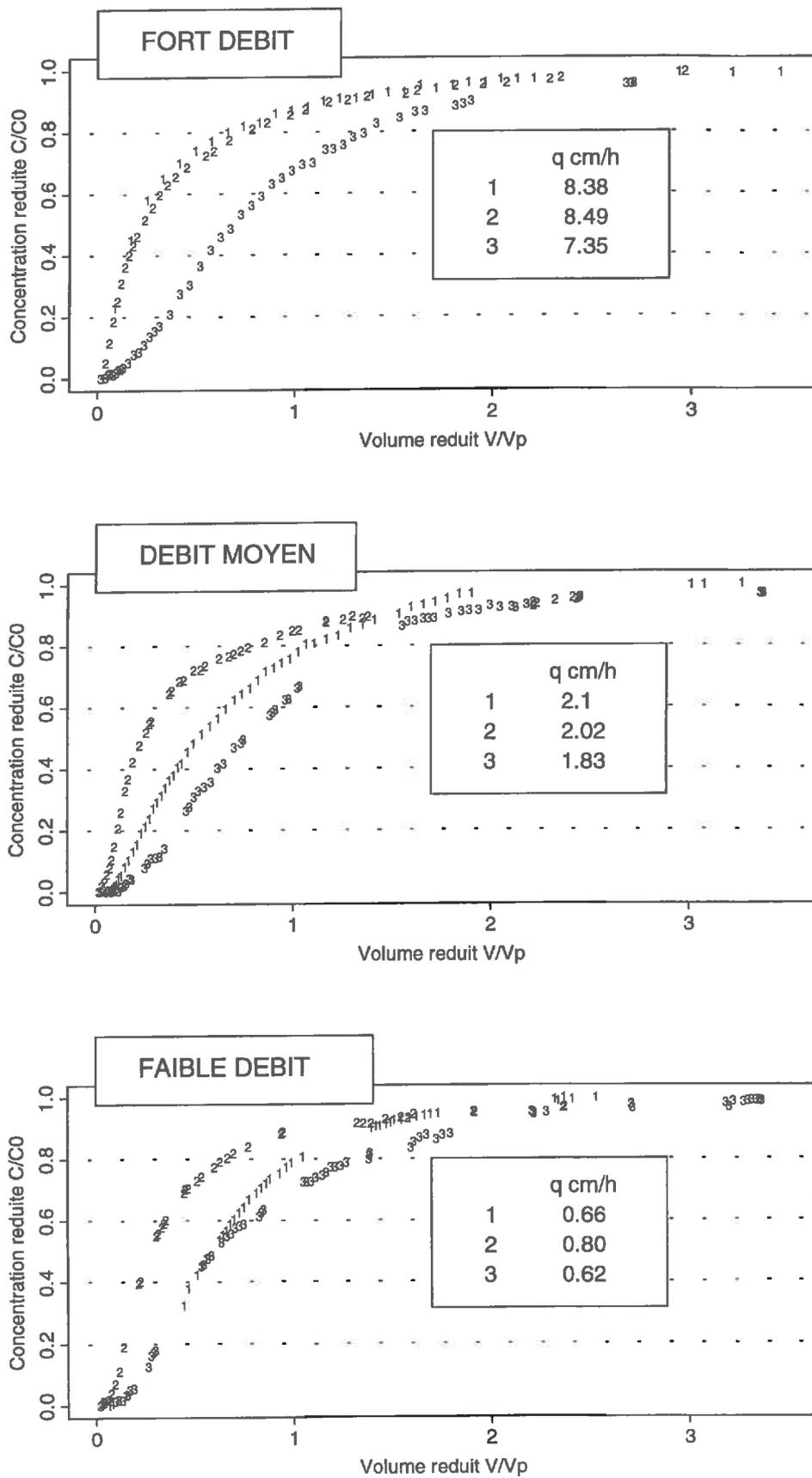


Figure 11: Influence de la structure et de la texture sur l'allure des courbes d'élution pour les trois colonnes à différents débits.

Le décalage systématique des courbes vers la droite s'explique par la diffusion entre les phases mobile et immobile. La diffusion étant à priori un phénomène indépendant du débit, plus celui-ci est faible, plus la quantité qui diffuse par volume apporté est importante. Ceci explique qu'à la sortie de la colonne, l'eau mobile soit moins concentrée aux faibles débits pour des volumes apportés équivalents. Ce phénomène se traduit différemment suivant les colonnes. Sur la colonne 1, on peut expliquer le décalage important entre les trois premiers débits par la présence d'un non équilibre physique très important à fort débit. Le débit diminuant, ce non équilibre est de moins en moins important mais subsiste toujours. Sur la colonne 2, il semble que le non équilibre existe toujours et de façon équivalente sur tous les débits. Pourtant, l'apport au plus faible débit représente environ celui d'une pluie importante et on peut se demander quel débit permettrait d'éliminer ce non équilibre. Enfin, la troisième colonne ne semble pas présenter de non équilibre important. Ces observations différentes sont certainement à relier à la structure des colonnes. La colonne la plus "structurée" (colonne 2) présente toujours un important non équilibre alors que la moins structurée ne le présente pratiquement pas. La colonne de "structure intermédiaire" (colonne 1) a un comportement proche de la colonne "structurée" à fort débit et proche de la colonne "non structurée" à faible débit.

1.1.3. Influence de la structure

Nous disposons de trois colonnes prélevées à des profondeurs différentes et présentant des sols de structures différentes. Nous disposons également de courbes d'élution à différents débits pour ces trois colonnes; des débits que nous qualifierons de forts, moyens et faibles qui correspondent à des flux de 8.0, 2.0 et 0.7 cm/h environ. Les courbes sont représentées sur la **figure 11**. Les courbes d'élution des colonnes 2 et 3 présentent toujours le même décalage entre elles. On peut expliquer ce décalage systématique entre les colonnes 2 et 3 par la structuration très importante de la colonne 2 qui induit la présence de grandes zones d'eau immobile avec peu de surfaces d'échanges. La colonne 3, qui est très peu structurée, semble comporter plus d'eau mobile. Sur cette colonne, les macropores ne sont pas visibles. Le transfert hydrique s'effectue probablement par des petits pores. La surface d'échange est donc plus grande et les zones d'eau immobile sont plus petites. Les échanges par diffusion entre eau mobile et immobile se font donc plus rapidement. Il semble que les chemins de circulation de l'eau dans les colonnes 2 et 3 soient assez indépendants du débit. La colonne 1 présente une structuration intermédiaire avec des agrégats de l'ordre du centimètre et quelques trous de vers. Il semble qu'aux forts débits, l'essentiel des transferts s'effectue par ces chemins préférentiels. Le débit diminuant, on peut penser soit qu'une partie de plus en plus importante de l'espace poral est le siège des transferts soit qu'une partie de la porosité échange plus facilement et que l'eau mobile reste la même.

1.1.4. Influence de la teneur en eau

Nous disposons d'une seule expérience en condition non saturée (**figure 12**); on se gardera donc de toutes conclusions générales. Nous avons négligé, dans le calcul de V/V_p , la faible variation de teneur en eau provoquée par la désaturation.

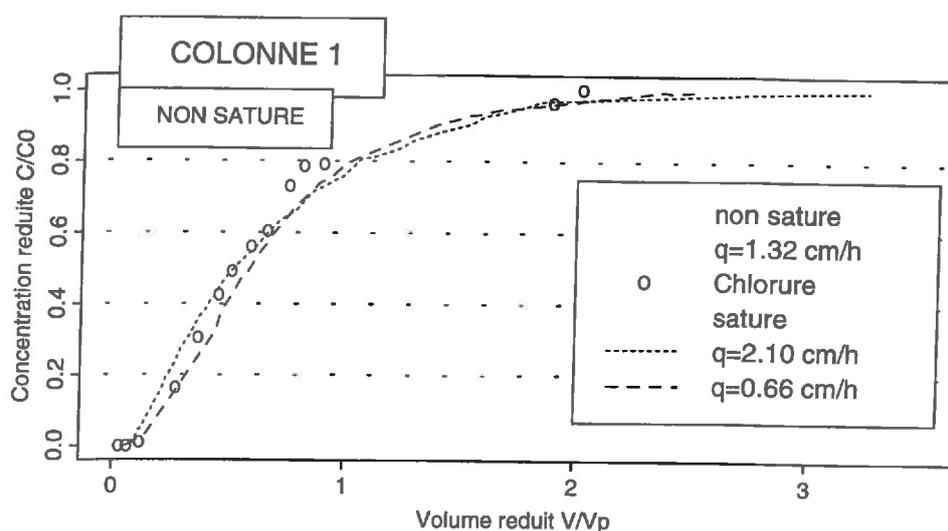


Figure 12: Influence de la teneur en eau sur l'allure des courbes d'élution pour la colonne 1, (expérience en condition non saturée).

Sur cette expérience menée sur la première colonne, la courbe d'élution obtenue pour le chlorure est très proche de celles obtenues pour des débits similaires en écoulement saturé (figure 12). Cela montre que sous de faibles dépressions, 5 cm de colonne d'eau, il existe encore un non équilibre physique dans le sol de la colonne. SEYFRIED et RAO, (1987) avait déjà constaté la présence de non équilibre sous des dépressions de l'ordre de 0.1 kPa (≈ 1 cm). Sous ces faibles dépressions, il semble que seuls les plus gros pores, qui conduisaient très rapidement le soluté en condition saturée, se remplissent d'air et se déconnectent du réseau hydrique. MUNYANKUSI et al., (1994), étudiant l'effet des macropores sur les transferts préférentiels de chlorure sous des dépressions de 2 cm, ont observé des courbes d'élution très asymétriques. La concentration réduite 0.5 est atteinte après l'apport de 0.3 ou 0.4 volume réduit. Il existe, dans notre cas un non équilibre physique pour une dépression supérieure à celle des auteurs précédemment cités. Il est probable que selon le sol, la dépression "limite", pour que tous les macropores se désaturent, est différente.

Il n'a malheureusement pas été possible de réaliser d'autres expériences en condition non saturée. Pour une dépression de 13 cm, le débit s'était stabilisé à environ 50 cm³/h contre 230 cm³/h pour l'expérience réalisée avec 5 cm de dépression. Sous de faibles dépressions, il semble qu'il subsiste des écoulements préférentiels qui se réduisent très rapidement lorsque cette dépression augmente. Ces résultats sont confortés par les résultats obtenus sur le terrain en conditions d'écoulement naturel (NEEL, 1996). Sous de faibles dépressions, elle a constaté qu'une petite partie du soluté était transférée très rapidement vers de grandes profondeurs court-circuitant ainsi la matrice poreuse. La figure A1 (annexe) montre très bien ce phénomène. Une grande partie du chlorure migre lentement mais on constate que dès le deuxième jour des traces de chlorure sont relevées à 1.60 m.

1.2. Analyse des résultats à l'aide de modèles

Les modèles utilisés sont:

- Le modèle à **Block Geometry Function (BGF)** en utilisant les options agrégats sphériques ou échange du premier ordre (FO) avec l'option couplage direct. Nous négligeons donc l'influence du transfert à travers le film d'eau immobile
- Le **modèle à fonction de transfert (TFM)**
- Le modèle **LEA**

Les solutions des systèmes d'équations sont obtenues:

- Pour le modèle BGF par inversion numérique de la solution dans l'espace de Laplace
- Pour le modèle LEA par des solutions numériques par différences finies
- Pour le modèle TFM par des intégrations numériques

Le sous modèle HAUS 59 réalise les ajustements au sens des moindres carrés. Il permet d'estimer les paramètres d'un modèle mathématique non linéaire. Pour cela on utilise une méthode itérative due à **MARQUARD, (1963)** qui combine la méthode de Gauss (développement en série de Taylor) et la méthode du "steepest descent".

Ici HAUS 59 reçoit du modèle les concentrations simulées et observées. Après avoir calculé la somme des carrés des écarts, fonction qu'il cherche à minimiser, il renvoie au modèle un nouveau jeu de paramètres. Au cours des itérations, il descend vers le minimum de cette fonction.

Pour apprécier la qualité de l'ajustement, nous retiendrons outre les critères statistiques habituels, les critères suivants.

Une appréciation qualitative de l'ajustement: de bons résultats statistiques peuvent cacher des ajustements biaisés (le résidu des valeurs observées et des valeurs simulées est systématiquement positif ou négatif sur toute ou une partie de la courbe). Cela rend compte d'une mauvaise restitution des phénomènes. On vérifiera que l'augmentation de concentration et le tailing sont bien rendus.

Une appréciation quantitative des ajustements: on analysera les résultats des simulations en les comparant avec ceux de la littérature obtenus dans des conditions de sol similaires. La cohérence d'un point de vue physique des paramètres calés sera également discutée. Le bilan de masse est un bon indicateur de la qualité des ajustements.

Paramètres physiques des colonnes de sol

La densité sèche a été déterminée à la sonde gamma sur le site de prélèvement tous les 2.5 cm de profondeur. Ces données nous permettent d'obtenir la porosité moyenne des monolithes. Les colonnes étant à saturation, nous considérons que toute la porosité est occupée par le liquide. Les dimensions précises des colonnes nous permettent d'obtenir le volume poral total.

Dans le modèle BGF, la porosité totale θ n'est pas définie directement. Elle l'est par l'intermédiaire de la porosité mobile θ_m et de la porosité des agrégats θ_{ag} par la relation:

$$\theta = (1 - \theta_m) * \theta_{ag} + \theta_m \quad (63)$$

où la première partie du membre de droite représente la partie immobile de l'eau dans la porosité.

Les porosités texturales et structurales ont également été déterminées (BOURLET 1994). Elle sont présentées dans le tableau 5. Elles peuvent être utilisées pour fixer le pourcentage d'eau mobile.

Tableau 5: Porosités totale, texturale et structurale pour les différents horizons.

horizons	0-20 cm	20-30 cm	30-70 cm	70-140 cm	140-180 cm	180-210 cm
θ (%)	50.6	45.8	42.6	43.7	47.1	46.4
θ_{ag} (%)	38.5	37.4	38.0	39.4	40.6	36.9
θ_m (%)	19.6	13.5	07.5	07.1	10.9	15.0

Coefficient de diffusion dans les agrégats

Pour de faibles concentrations, le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau du CaCl_2 est de $0.045 \text{ cm}^2/\text{h}$. Ce coefficient est divisé par le facteur de tortuosité (τ) dans un milieu poreux. τ est généralement compris entre 1.2 et 2. En prenant 1.5, nous obtenons un coefficient de diffusion effectif de $0.03 \text{ cm}^2/\text{h}$. L'approximation sur cette valeur est justifiée par la modélisation de la diffusion grâce à la loi de Fick qui est déjà une simplification de la réalité.

1.2.1. Le modèle du premier ordre

1.2.1.1. *Les paramètres de calage*

- La **dispersivité** ($\lambda \text{ cm}$) qui permet de déduire le coefficient de dispersion apparent par la relation $D_a = \lambda v$ si on néglige le coefficient de diffusion moléculaire
- Le **coefficient d'échange entre phase** (χ) qui contrôle le rythme des échanges entre phases. A partir de ce coefficient, on calcule le temps caractéristique de diffusion (cf. chapitre 2 § 3.2.).
- La **teneur en eau mobile** (θ_m/θ) qui permet d'accéder à la vitesse d'écoulement dans la phase mobile par la relation $v_m = q/\theta_m$. Dans un premier temps, nous la fixerons en fonction des valeurs des porosités précédemment citées.

QSS

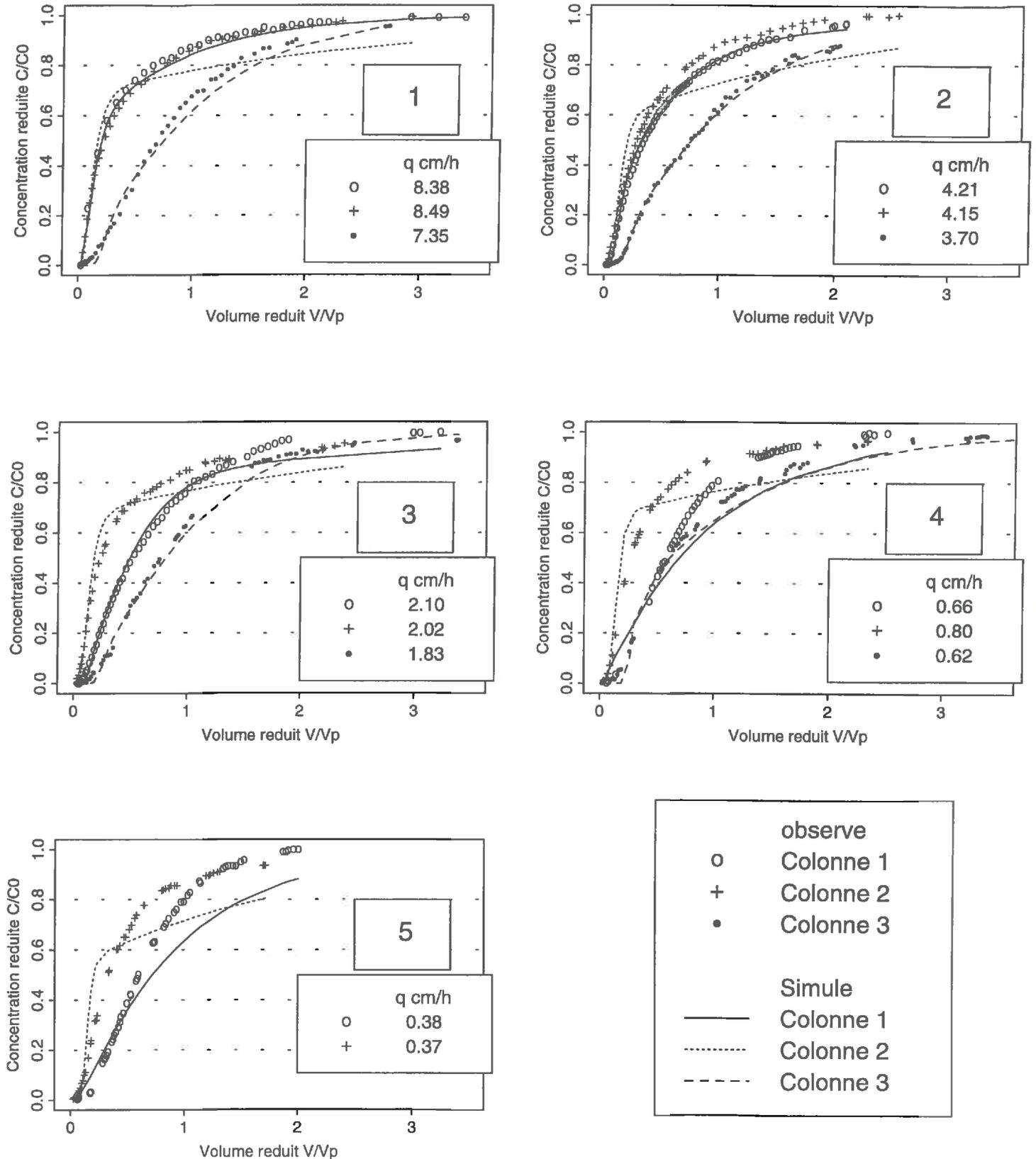


Figure 13: Résultats de la modélisation avec le modèle du premier ordre, en fixant l'eau mobile à la porosité structurale, pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique).

QSS

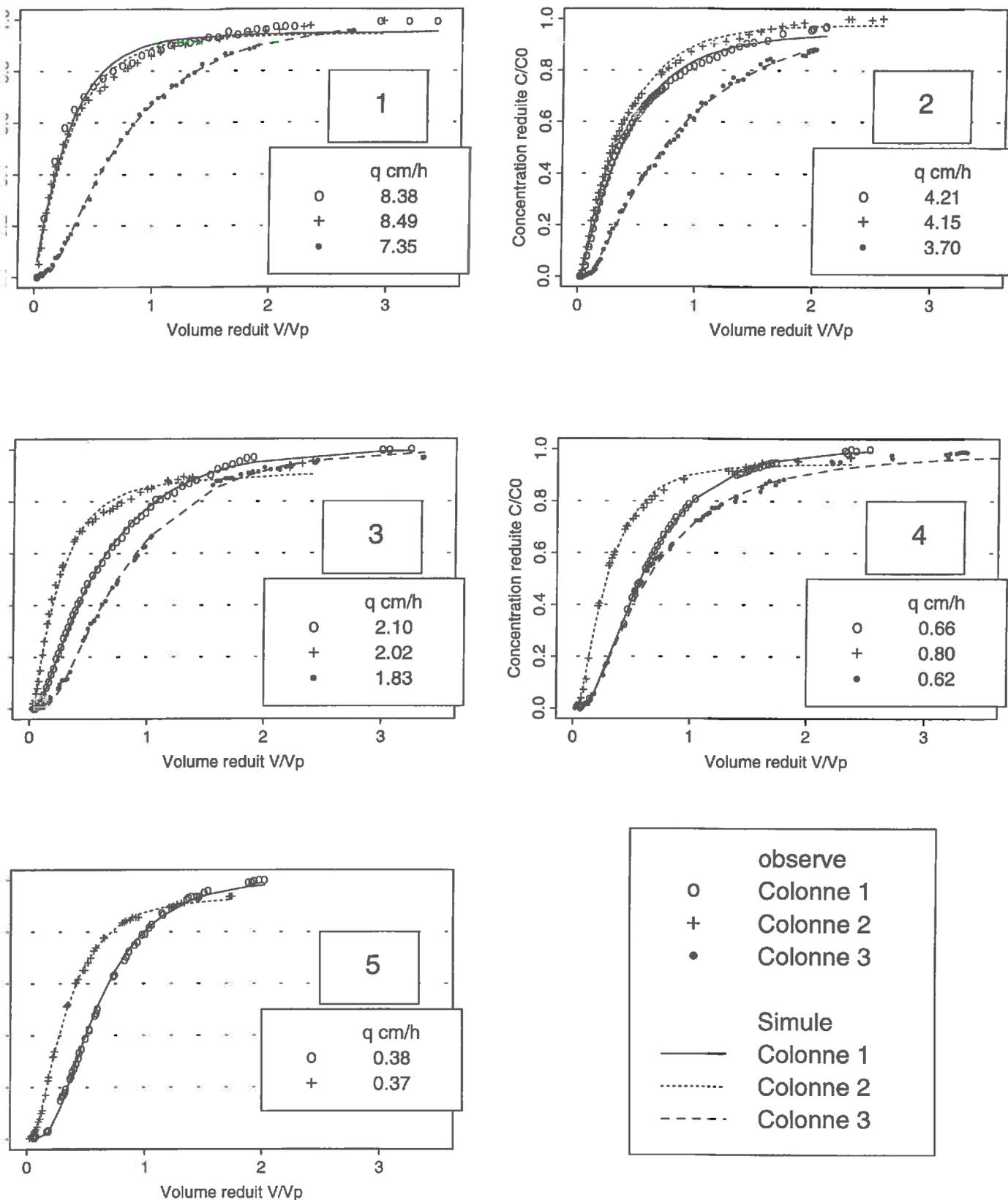


Figure 14: Résultats de la modélisation avec le modèle du premier ordre, en calant les trois paramètres, pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique).

QSS

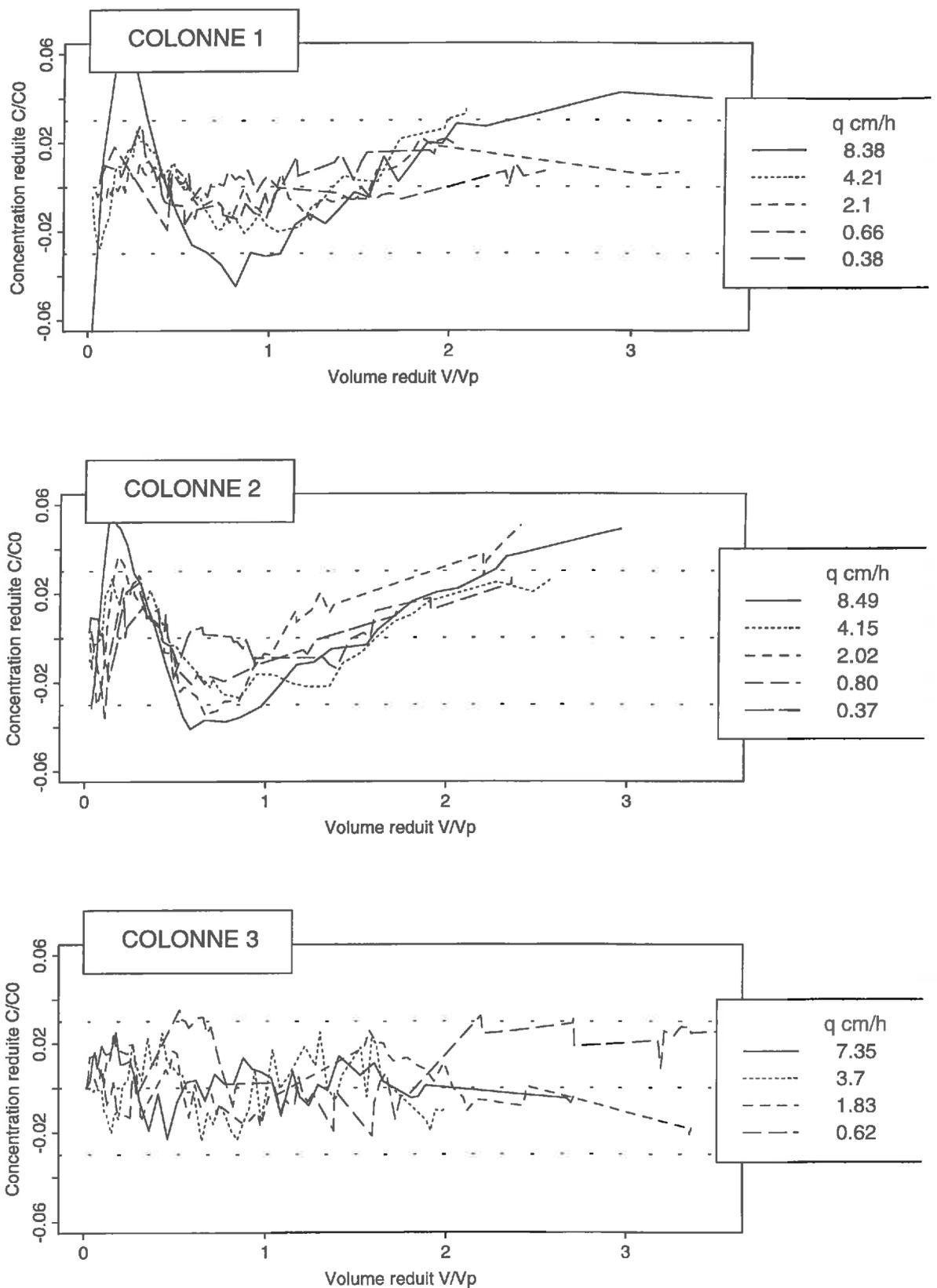


Figure 15: Courbes des résidus (observés-simulés) issues du modèle du premier ordre, en calant les trois paramètres pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique).

1.2.1.2. Ajustements en fixant la porosité mobile

On admet souvent que l'eau contenue dans la porosité structurale est mobile et celle contenue dans la porosité texturale immobile. Cette hypothèse est réaliste car plus les pores sont fins, plus les forces s'opposant au mouvement sont importantes. Nous avons donc fixé le pourcentage d'eau mobile dans l'ensemble de la porosité, conformément aux valeurs fournies dans le tableau 5, et laissé libre la dispersivité ainsi que le coefficient d'échange.

Les ajustements obtenus sont très mauvais pour la colonne 2 et pour les faibles débits de la colonne 1, comme le montre la **figure 13**. Par contre pour la colonne 3 et aux forts débits de la colonne 1, ils sont acceptables. Il semble que l'hypothèse consistant à placer l'eau mobile dans la porosité structurale soit fautive. Dorénavant nous ajusterons la dispersivité, le coefficient de transfert de masse et le pourcentage d'eau mobile. Les résultats numériques des deux paramètres calés pour les trois colonnes sont fournis en annexe dans le tableau A1.

1.2.1.3. Analyse des ajustements obtenus en calant les trois paramètres

1.2.1.3.1. Analyse qualitative

L'analyse des courbes révèle de bons ajustements des simulations aux données expérimentales en calant les trois paramètres. Les courbes simulées et les points expérimentaux sont présentés **figure 14** pour les colonnes 1, 2 et 3.

L'ajustement est biaisé sur le plus fort débit des colonnes 1 et 2. La montée de concentration n'est pas parfaitement reproduite par le modèle. Les résidus (**figure 15**) sont d'abord systématiquement positifs jusqu'à 0.5 volume de pore puis négatifs jusqu'à 1.5 volume de pore. En fin d'éluion, les points observés sont systématiquement au dessus des valeurs simulées. Sur la colonne 2, ce biais diminue avec le débit mais existe toujours. Les ajustements obtenus sur la colonne 3 sont bons dès les débits élevés. Les résidus sont bien répartis de part et d'autre de 0. Le moins bon ajustement est obtenu pour le débit le plus faible.

Pour les débits les plus importants sur les colonnes 1 et 2, le modèle ne parvient pas à reproduire complètement la montée brutale de la concentration réduite. Une mauvaise prise en compte des effets dispersifs liés aux écoulements préférentiels, qui sont prépondérants à ces fortes vitesses d'écoulements, semble être la cause de ce défaut.

Aux faibles débits de la seconde colonne, le biais observé signifie que des écoulements préférentiels sont présents même à très faibles débits. La colonne 1 présente des écoulements préférentiels et un non équilibre physique très importants à fortes vitesses d'écoulement. Par contre aux vitesses plus faibles, le transport apparaît beaucoup plus homogène et le non équilibre diminue.

Pour la colonne 3, les bons ajustements sont explicables par l'absence de macroporosité (trous de vers etc.). Les transferts hydriques s'effectuent de façon plus homogène que pour les autres colonnes. Les échanges diffusifs se font plus rapidement entre l'eau mobile et l'eau immobile car les zones stagnantes sont probablement beaucoup plus petites. Le léger biais observé au plus faible débit est cohérent avec l'absence d'explication physique quant au décalage avec les autres courbes.

Tableau 6: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle du premier ordre. (ob: observé, si: simulé)

	COLONNE 1					COLONNE 2					COLONNE 3				
	8.38	4.21	2.10	0.66	0.38	8.49	4.15	2.02	0.797	0.366	7.35	3.70	1.833	0.624	
Débit (cm/h)	752.50	91.01	38.63	14.84	11.36	298	115.7	62.2	34.46	28.51	41.43	62.95	28.06	36.22	
intervalle confiance	[-4765 6270]	[66.35 115.7]	[36.03 41.23]	[13.81 15.86]	[10.48 12.23]	[204. 393.]	[101. 130.]	[45.4 78.9]	[28.9 40.0]	[26.6 30.4]	[38.1 44.8]	[53.4 72.4]	[25.8 30.4]	[30.3 42.1]	
Coefficient d'échange	0.769	0.562	0.011	6.7e-4	0.0016	0.715	0.137	0.334	0.064	0.039	0.651	1.762	0.065	0.122	
intervalle confiance	[0.514 1.024]	[0.435 0.689]	[-0.035 0.057]	[-0.012 0.013]	[-0.013 0.016]	[0.44 0.99]	[0.07 0.20]	[0.28 0.39]	[0.05 0.08]	[0.035 0.043]	[-0.27 1.57]	[-12.4 15.92]	[-0.13 0.26]	[0.06 0.19]	
Pourcentage d'eau mobile	32.52	48.99	70.44	72.12	71.21	35.10	42.35	32.10	36.43	42.09	89.97	99.25	94.55	80.42	
intervalle confiance	[29.64 35.39]	[47.57 50.41]	[69.53 71.35]	[71.45 72.79]	[69.90 72.52]	[32.39 37.82]	[41.07 43.62]	[30.16 34.03]	[35.36 37.49]	[41.40 42.78]	[87.78 92.16]	[95.41 103.1]	[92.59 96.50]	[75.65 85.19]	
vitesse eau mobile (cm/h)	60.88	20.30	7.04	2.17	1.26	56.09	22.73	14.59	5.07	2.02	17.42	7.95	4.14	1.66	
coeff. de dispersion (cm ² /h)	45800	1850	272	32	14	16700	2630	907	175	57.5	722	501	116	60	
temps de diffusion (h)	19.26	26.35	1360.0	22181.	9316.0	20.72	108.53	44.36	230.12	377.72	22.76	8.41	228.6	121.24	
rayon équivalent (cm)	2.94	3.44	24.74	99.91	64.75	3.05	6.99	4.47	10.17	13.04	3.2	1.95	10.14	7.39	
Corrélation															
dispersivité-coef. d'échange	-0.2276	-0.4608	-0.5407	-0.6975	-0.7030	-0.3324	-0.3872	-0.4209	-0.3650	-0.5380	-0.6821	-0.7607	-0.6604	-0.7075	
dispersivité-%eau mobile	0.2435	0.5837	0.6526	0.7093	0.7990	0.5688	0.5913	0.6829	0.5354	0.6982	0.7585	0.8296	0.7609	0.8540	
coef. d'échange-%eau mobile	-0.4421	-0.7295	-0.7532	-0.8240	-0.8356	-0.5271	-0.5880	-0.6099	-0.5711	-0.7140	-0.8593	-0.9176	-0.8038	-0.8423	
Résultats Régression															
nombre observations	31	57	56	42	51	33	46	42	39	47	46	58	61	66	
variance des résidus	1.1e-3	2.8e-4	7.0e-5	4.0e-5	1.5e-4	1.1e-3	3.5e-4	6.24e-4	2.8e-4	7.8e-5	1.1e-4	1.8e-4	1.6e-4	3.6e-4	
coefficient de corrélation	0.9905	0.9984	0.9997	0.9998	0.9994	0.9943	0.9985	0.9968	0.9986	0.9997	0.9997	0.9991	0.9995	0.9990	
(coefficient de corrélation) ²	0.9811	0.9968	0.9994	0.9995	0.9988	0.9885	0.9970	0.9935	0.9972	0.9994	0.9993	0.9982	0.9990	0.9980	
Bilan de masse															
soluté appliqué	ob 10.	si 6.4	ob 9.9	si 7.7	ob 6.1	si 11.	ob 9.9	si 9.1	ob 9.1	si 6.7	ob 13.	si 10.	ob 17.	si 19.	
soluté récupéré	9.0	8.9	4.7	4.7	7.8	7.7	5.5	5.5	4.0	4.0	9.1	9.1	5.6	5.6	
soluté dans matrice	0.5	0.3	0.0	0.0	0.0	0.7	0.2	1.0	0.5	0.4	0.1	0.0	0.0	0.6	
soluté dans macropores	0.9	1.4	2.1	2.2	2.1	1.3	1.6	1.1	1.3	1.5	4.3	4.5	4.7	3.9	

1.2.1.3.2. Analyse quantitative

Les principaux résultats sont répertoriés dans le tableau 6 pour les trois colonnes et plus en détail par colonne en annexe dans les tableaux A2, A3 et A4. Nous présenterons d'abord les critères statistiques relatifs à l'ajustement avant d'aborder les valeurs des paramètres ajustés ainsi que leur évolution avec la vitesse d'écoulement.

- Critères statistiques

D'après les critères statistiques, les ajustements sont assez bons pour tous les débits de toutes les colonnes. Ils sont cependant meilleurs lorsque le débit diminue pour les deux premières colonnes. La variance des résidus ainsi que la somme et la moyenne des carrés des résidus sont de plus en plus faibles. Cela montre que le biais est de moins en moins important. Le coefficient de corrélation confirme ces constatations.

La corrélation entre les trois paramètres calés est assez faible lorsque le pourcentage d'eau mobile calé est petit. Par contre, lorsque ce pourcentage augmente, il apparaît très fortement corrélé avec le coefficient d'échange (colonne 1 vitesses 3, 4, 5 et colonne 3). Cela est causé par la moindre sensibilité du modèle à ce coefficient, lorsque le pourcentage d'eau mobile calé est élevé.

Le bilan de masse est calculé par intégration des courbes simulées et observées. La masse totale apportée est calculée par la multiplication du débit par la durée de l'expérience. Elle correspond au volume de soluté apporté exprimé en litre. La concordance entre les quantités stockées simulée et observée est très bonne même s'il existe des divergences sur le lieu de stockage de matière (matrice ou macropores) entre les différents débits d'une même colonne. Le peu de sensibilité du modèle au coefficient d'échange lorsque le pourcentage d'eau mobile est élevé en est la cause. On peut entrevoir dans ces résultats un effet du calage automatique car il n'est pas possible physiquement que la quantité stockée dans la matrice diminue lorsque le débit diminue à moins que les chemins d'écoulement ne changent.

- Paramètres ajustés

On peut relever certaines caractéristiques sur les paramètres ajustés:

La valeur élevée de la dispersivité (> 10 cm) et donc du coefficient de dispersion pour toutes les colonnes. Ceci s'explique par la structuration du sol non remanié et non homogène. SCHULIN et al., (1987) trouvent une dispersivité de 4 cm sur un sol constitué à plus de 50% de pierres. LI et GHODRATI, (1994), étudiant le déplacement de nitrate à travers des chemins racinaires, trouvent des dispersivités supérieures à 10 cm sur un sol pourtant récemment remanié. Ces valeurs élevées n'ont que peu de significations physiques. Il est en effet difficilement envisageable, comme on l'observe sur quelques expériences, d'avoir des dimensions d'hétérogénéité supérieures à la longueur de la colonne.

Les valeurs de la dispersivité sont très grandes aux deux plus forts débits des colonnes 1 et 2. Des fortes valeurs du coefficient de dispersion révèlent la grande hétérogénéité du champ des vitesses. La forte structuration du sol de ces colonnes en est certainement la cause. L'ajustement de la dispersivité est un moyen de se rapprocher de la courbe expérimentale au sens des moindres carrés car une augmentation de la dispersivité de 100 à 1000 cm à en fait

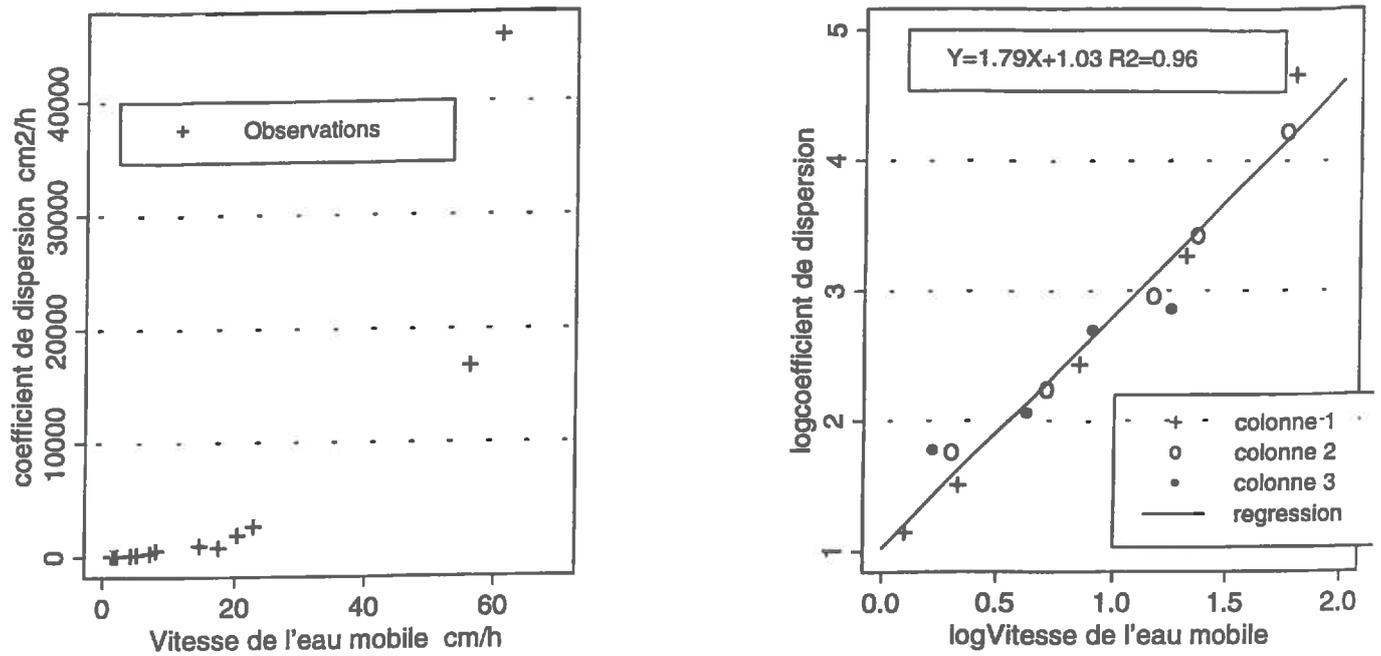


Figure 16: Relation entre le coefficient de dispersion et la vitesse de l'eau mobile obtenus avec le modèle du premier ordre en calant les trois paramètres pour les trois colonnes.

très peu d'influence sur la courbe (cf. annexe **figure A2**). On note d'ailleurs que les bornes de l'intervalle de confiance, pour ces valeurs élevées de dispersivité, sont très larges. Cela s'observe notamment sur le débit 1 de la première colonne et signifie que ce paramètre n'a que peu d'influence sur la qualité de l'ajustement. Le coefficient de dispersion est lié à la vitesse d'écoulement dans les pores pour les trois colonnes par la relation:

$$D = 10.617 \times V_m^{1.79} \text{ avec } R^2 = 0.956$$

Les régressions linéaires entre le logarithme du coefficient de dispersion et le logarithme de la vitesse de l'eau mobile pour chaque colonne donnent les résultats suivants:

Colonne 1: $D = 6.592 \times V_m^{2.04}$ avec $R^2 = 0.986$
Colonne 2: $D = 13.122 \times V_m^{1.71}$ avec $R^2 = 0.985$
Colonne 3: $D = 0.905 \times V_m^{1.14}$ avec $R^2 = 0.933$

Ces relations sont représentées **figure 16**. **SCHULIN et al., (1987)** et **LI et GHODRATI, (1994)** trouvaient des relations linéaires entre le coefficient de dispersion et la vitesse de l'eau mobile. Leurs milieux poreux étaient toutefois moins structurés. Sur la troisième colonne qui ne présente qu'une très faible structuration, on obtient pratiquement une relation linéaire avec la vitesse se rapprochant ainsi des résultats des auteurs précédemment cités et des travaux de **PFANNKUCH (1963)**. Par contre, les relations sur les dispersions issues des deux autres colonnes, présentant une structuration plus importante, se rapprochent des dispersions observées en présence de zones stagnantes ou de cul-de-sac, qui sont reliées à la vitesse mobile par la relation (**GUYON et al., 1988**):

$$D \equiv \frac{V_m^2 * \xi^2}{D_m}$$

où ξ représente la taille des zones immobiles et D_m le coefficient de diffusion moléculaire.

Cela nous permet d'estimer la taille de ces zones d'eau immobile. En considérant que $D = 10V^2$, on obtient ξ égale à 0.7 cm. Cette valeur paraît assez faible au vue des résultats du modèle en ce qui concerne la taille des régions d'eau immobile (cf. § suivants). **KOCH et FLÜHLER, (1993)**, travaillant sur un milieu artificiel à double porosité, ont observé cette relation quadratique entre dispersion et vitesse de l'eau mobile dans une gamme de vitesses similaire à la nôtre. Les dispersions qu'ils avaient calées étaient cependant presque 2 ordres de grandeur en deçà de nos valeurs. On peut encore y voir un effet de la structuration du milieu et des limites du modèle sur ce type de milieu.

Le pourcentage d'eau mobile est stable pour les colonnes 2 et 3 pour tous les débits (entre 35 et 42% et entre 80 et 99% pour les colonnes 2 et 3 respectivement). Cela semble indiquer que le fluide emprunte les mêmes chemins quel que soit le débit. Par contre, sur la colonne 1, le pourcentage d'eau mobile passe de 32% pour le premier débit à 49% pour le deuxième débit et environ 70% pour les trois suivants. **LI et GHODRATI, (1994)**, étudiant le transport préférentiel du nitrate à travers des colonnes de sol contenant des chemins racinaires, observent les mêmes augmentations du pourcentage d'eau mobile calé par le modèle à phases mobile et immobile, lorsque le débit diminue pour des flux équivalents aux nôtres. Ce pourcentage est difficile à relier avec les porosités structurales et texturales des colonnes; il est donc difficile de l'estimer a priori.

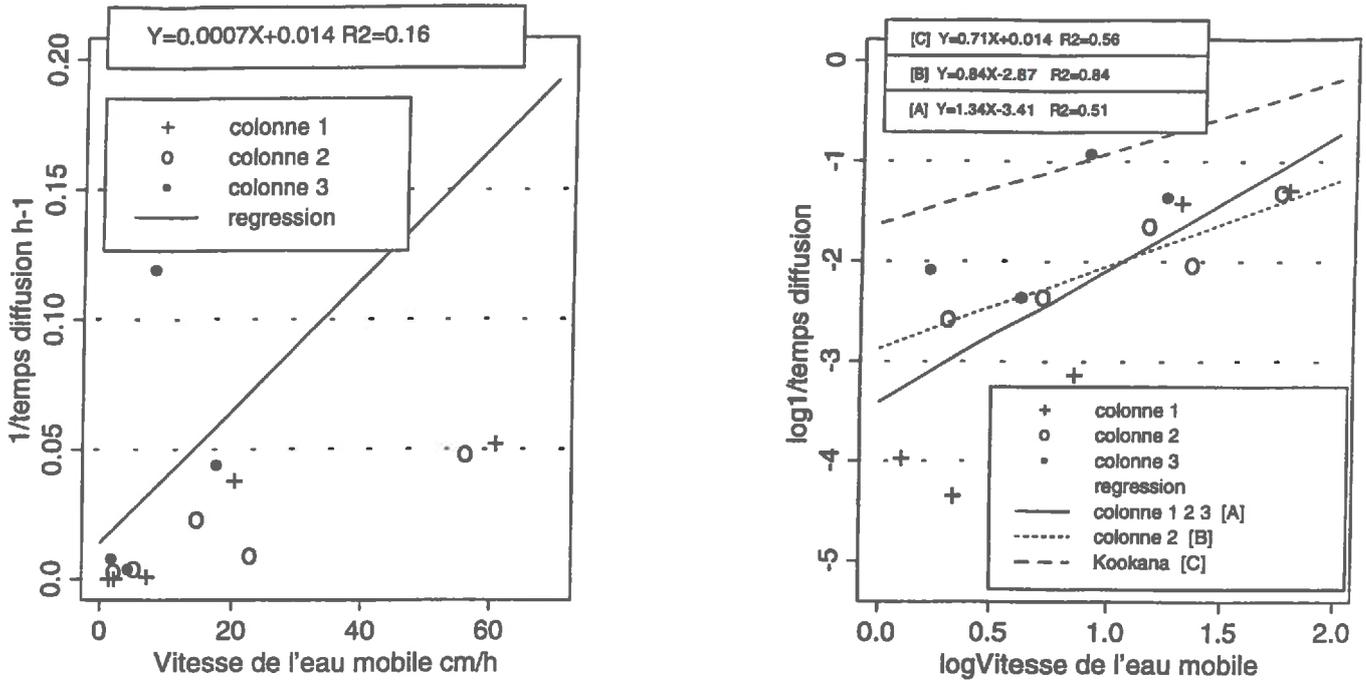


Figure 17: Relation entre le coefficient d'échange et la vitesse de l'eau mobile obtenus avec le modèle du premier ordre en calant les trois paramètres pour les trois colonnes.

Le coefficient d'échange du premier ordre est faible sur l'ensemble des expériences; il est même très faible sur les faibles débits de la colonne 1. Ce faible coefficient est compensé par l'augmentation de l'eau mobile. Cela correspond à des temps de diffusion très grands et donc à des rayons équivalents de zones immobiles très élevés. Aux vitesses élevées de la colonne 1, cela est causé par la structuration importante qui allonge les chemins de diffusion en restreignant les zones d'eau mobile aux macropores. La structuration plus importante de la colonne 2 accentue ce phénomène. Sur la troisième colonne, il faut noter que ce coefficient a très peu d'influence (large intervalle de confiance) en raison du faible pourcentage d'eau immobile calé. Cela s'observe aussi pour la première colonne aux trois plus faibles débits.

Le coefficient d'échange (α) diminue avec la vitesse d'écoulement comme cela est fréquemment observé dans la littérature (cf. chapitre 2 § 2.2.5.). Cela apparaît surtout lorsque l'on sort du domaine de validité de ce modèle (HAYOT, 1992). Lorsque l'on porte sur un graphique α en fonction de la vitesse de l'eau mobile (figure 17), cette augmentation avec la vitesse est très nette. La régression linéaire à partir de ces points donne la relation suivante:

$$\alpha = 0.00068 * V_m + 0.01444 \text{ avec } R^2 = 0.16$$

La forte valeur et les quelques très faibles valeurs de α qui sont calées sont à l'origine du faible coefficient de corrélation observé. Ces valeurs ont un intervalle de confiance très large et n'ont que peu d'influence sur la restitution des courbes expérimentales. KOOKANA et al., (1993), utilisant une représentation log log pour représenter α en fonction de V_m , trouvaient une relation:

$$\log \alpha = 0.712 \times \log V_m - 1.619 \text{ avec } R^2 = 0.566$$

En utilisant la même représentation, nous trouvons:

$$\log \alpha = 1.335 \times \log V_m - 3.406 \text{ avec } R^2 = 0.514$$

On obtient encore et pour les mêmes raisons un faible coefficient de corrélation. Sur la colonne 2, l'intervalle de confiance du paramètre α apparaît plus étroit. La relation sur cette colonne devient:

$$\log \alpha = 0.830 \times \log V_m - 2.871 \text{ avec } R^2 = 0.840$$

Lorsque toutes les valeurs sont rassemblées, on constate qu'on est très loin des résultats de KOOKANA et al., (1993), par contre les résultats de la colonne 2 sont plus en accord notamment au niveau de la pente de la droite. Les valeurs de α sont un ordre de grandeur en dessous de celles de KOOKANA et al., (1993). Cela est probablement dû à la structuration de notre sol et à la taille plus importante des régions d'eau immobile qui allonge les chemins de diffusion. La régression établie par ces auteurs utilisait surtout des valeurs issues d'expériences conduites sur des sols non structurés.

BGF

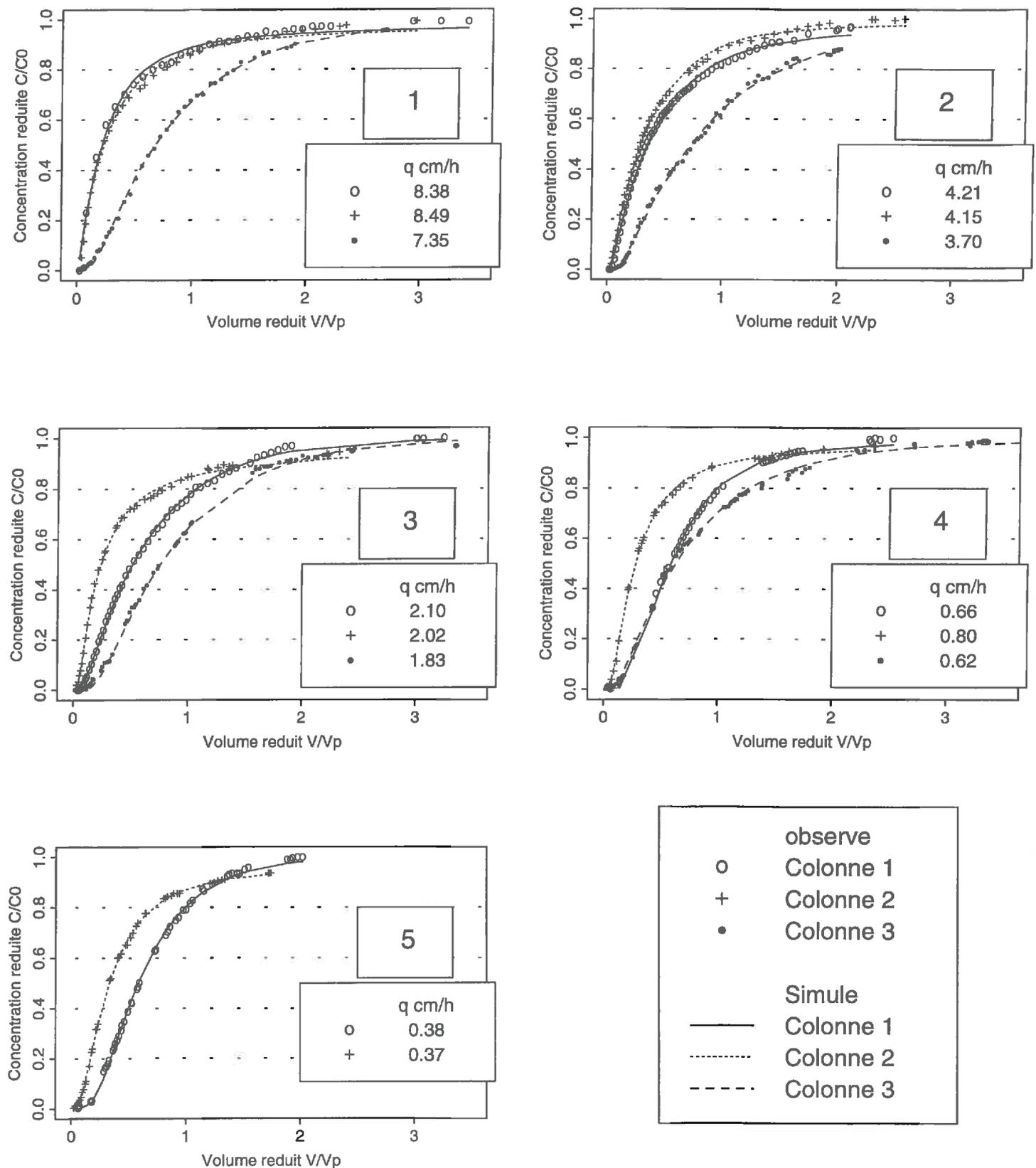


Figure 18: Résultats de la modélisation avec le modèle BGF option SPHERE, en calant les trois paramètres, pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique).

BGF

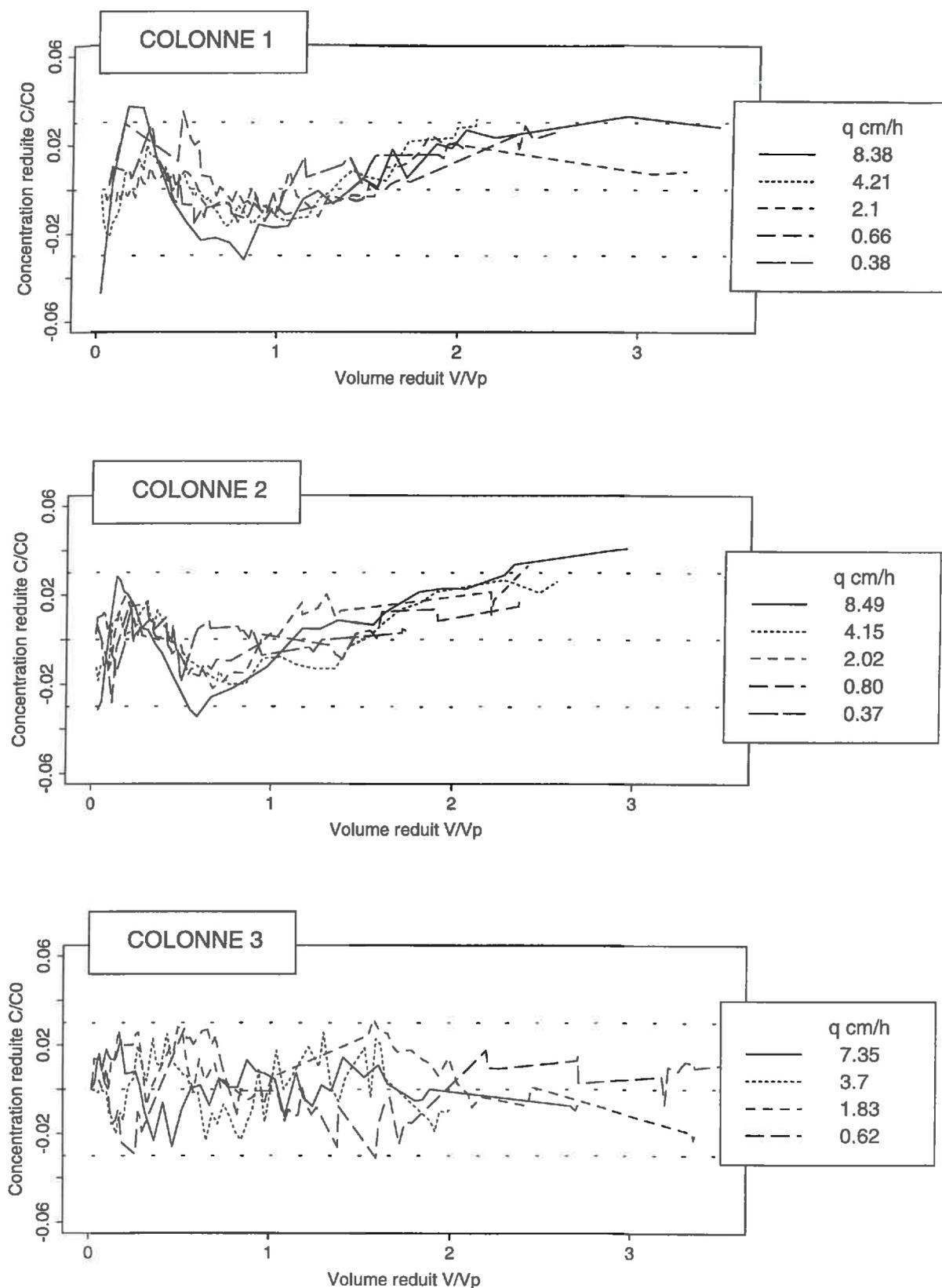


Figure 19: Courbes des résidus (observés-simulés) issues du modèle BGF option SPHERE, en calant les trois paramètres pour les trois colonnes et tous les débits (mesure par conductivité électrique).

Tableau 7: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle BGF option SPHERE. (coeff.: coefficient)

	COLONNE 1						COLONNE 2						COLONNE 3					
	8.38	4.21	2.10	0.661	0.38		8.49	4.15	2.02	0.797	0.366		7.35	3.70	1.833	0.624		
Débit (cm/h)	119.3	62.76	38.94	8.79	11.41		134.	113.6	21.24	22.22	20.75		42.75	62.33	27.85	43.41		
intervalle confiance	[29.7 208.9]	[49.11 76.41]	[35.9 42.0]	[8.01 9.57]	[10.35 12.46]		[2.91 265]	[81.04 146.2]	[15.35 27.12]	[19.03 25.40]	[19.21 22.28]		[37.35 48.15]	[50.66 74.02]	[24.13 31.57]	[37.21 49.62]		
Surface spécifique. (-)	0.766	0.691	0.056	0.216	0.0005		0.822	0.265	0.590	0.219	0.170		0.586	2.4	0.0033	0.202		
intervalle confiance	[0.619 0.914]	[0.587 0.795]	[-0.045 0.157]	[0.161 0.270]	[-0.067 0.068]		[0.669 0.974]	[0.192 0.338]	[0.550 0.630]	[0.197 0.241]	[0.159 0.182]		[-0.311 1.482]	[-12.33 17.13]	[-1.63 1.63]	[0.098 0.306]		
Pourcentage eau mobile	24.56	42.10	70.01	65.58	71.46		25.84	38.52	18.43	29.21	34.98		89.16	98.67	96.82	80.31		
intervalle confiance	[21.36 27.76]	[39.91 44.29]	[68.18 71.83]	[63.50 67.65]	[69.02 73.90]		[22.83 28.85]	[36.84 40.19]	[16.25 20.61]	[27.80 30.61]	[33.89 36.07]		[84.73 93.58]	[91.39 105.9]	[92.29 101.3]	[77.00 83.61]		
vitesse eau mobile (cm/h)	80.60	23.62	7.09	2.38	1.26		76.20	24.99	25.42	6.33	2.43		42.85	8.00	4.04	1.66		
coeff. de dispersion (cm ² /h)	9620	1480	276	20.9	14.3		10200	2840	540	141	50.3		751	499	112	72.0		
temps de diffusion (h)	34.04	41.89	6310.5	430.44			29.62	285.2	57.45	415.57	689.39		58.32	3.47	1.9e7	490.83		
rayon équivalent (cm)	3.91	4.34	53.29	13.92	6650.		3.65	11.33	5.08	13.68	17.61		5.12	1.25	922.	14.86		
Corrélation																		
dispersivité-surf. spécifique	-0.4794	-0.6637	-0.7289	-0.7012	-0.8246		-0.5366	-0.5307	-0.6968	-0.6454	-0.7233		-0.7949	-0.8393	-0.8133	-0.6363		
dispersivité-%eau mobile	0.5847	0.7630	0.7983	0.7763	0.8747		0.7376	0.6549	0.9095	0.7754	0.8452		0.8464	0.8840	0.8607	0.6905		
surf. spéc.-%eau mobile	-0.7720	-0.9151	-0.9362	-0.9115	-0.9600		-0.8240	-0.8650	-0.8485	-0.8819	-0.9037		-0.9559	-0.9703	-0.9535	-0.8908		
Résultats Régression																		
nombre observations	31	57	56	42	51		33	46	42	39	47		46	58	61	66		
variance des résidus	5.3e-4	1.7e-4	7.1e-5	1.9e-4	1.4e-4		4.8e-4	2.0e-4	2.0e-4	1.3e-4	5.7e-5		1.2e-4	1.8e-4	2.1e-4	2.3e-4		
coefficient de corrélation	0.9956	0.9990	0.9997	0.9990	0.9995		0.9973	0.9991	0.9990	0.9994	0.9998		0.9996	0.9991	0.9995	0.9991		
(coefficient de corrélation) ²	0.9913	0.9980	0.9995	0.9980	0.9989		0.9946	0.9981	0.9979	0.9988	0.9995		0.9992	0.9982	0.9990	0.9981		
Bilan de masse																		
soluté appliqué	ob si	ob si	ob si	ob si	ob si		ob si		ob si	ob si	ob si	ob si						
soluté récupéré	10. 10.	6.4 6.4	9.9 9.9	7.7 7.7	6.1 6.1		11. 11.	9.9 9.9	9.3 9.3	9.1 9.1	6.7 6.7		14. 14.	10. 10.	17. 17.	19. 19.		
soluté dans matrice	9.1 8.9	4.7 4.6	7.8 7.7	5.5 5.4	4.0 4.0		9.6 9.5	8.1 8.1	7.3 7.3	7.3 7.3	4.8 4.8		9.1 9.1	5.6 5.6	12. 12.	14. 14.		
soluté dans macropores	0.7 0.7	0.5 1.2	0.0 2.1	0.3 1.9	0.0 2.1		1.0 0.9	0.4 1.4	1.4 0.7	0.8 1.1	0.7 1.3		0.2 4.3	0.1 4.4	0.0 4.8	0.4 3.9		

1.2.1.5. Conclusions sur le modèle

Le modèle du premier ordre permet une bonne restitution des données expérimentales surtout à faibles vitesses d'écoulement et en milieux faiblement structurés. En effet, on observe des biais systématiques sur les colonnes 1 et 2 qui sont fortement structurées. Les valeurs des paramètres calés sont parfois irréalistes (dispersivité et coefficient d'échange) et lorsqu'elles le sont, il est à priori difficile de les relier aux caractéristiques du milieu (teneur en eau mobile). L'emploi de ce modèle sur des milieux structurés comme outils de compréhension ou de prédiction apparaît assez difficile.

1.2.2. Le modèle BGF option Sphère

Dans ce modèle présenté chapitre 2 § 3., les paramètres déterminés au préalable sont les mêmes qu'avec l'option QSS. Ainsi, la porosité totale et le coefficient de diffusion dans les agrégats sont fixés. L'option slab n'a pas donné des résultats très différents de l'option sphère.

1.2.2.1. Les paramètres de calage

La dispersivité et la teneur en eau mobile peuvent être calées ainsi que la surface d'échange S , exprimée en cm^2/cm^3 . Elle représente la surface de contact entre l'eau mobile et l'eau présente dans la matrice poreuse. Le soluté doit obligatoirement traverser cette surface pour pénétrer dans la phase immobile. Ce paramètre a l'avantage de posséder un sens physique bien qu'il soit difficilement mesurable en milieu structuré non homogène. Il peut par contre être estimé à partir de l'observation d'un profil de sol (HAYOT 1989). Ce paramètre a en outre l'avantage d'améliorer la connaissance du sol et de quantifier les transferts dans le sol.

1.2.2.2. Analyse des ajustements

Les courbes expérimentales et simulées en calant les trois paramètres cités précédemment sont présentées sur la **figure 18**. Les principaux résultats numériques figurent dans le tableau 7 et en annexe dans les tableaux A5, A6 et A7.

1.2.2.2.1. Utilisation des variables statistiques

Au regard des variables statistiques, il semble que les résultats soient meilleurs avec le modèle BGF option sphère qu'ils ne l'étaient avec le modèle BGF option "premier ordre". On peut noter cependant un léger biais (**figure 19**) pour le débit le plus fort des colonnes 1 et 2. Ce biais est souligné par la variance des résidus qui est de l'ordre de $5.0 \cdot 10^{-4}$ pour ces deux expériences alors qu'elle est inférieure à $2.5 \cdot 10^{-4}$ pour toutes les autres. La pente de la régression ainsi que l'ordonnée à l'origine confirment les précédentes constatations. Le bilan de masse est excellent pour toutes les expériences même si la quantité retenue simulée est très légèrement mais systématiquement inférieure à celle observée sur les colonnes 1 et 2.

BGF

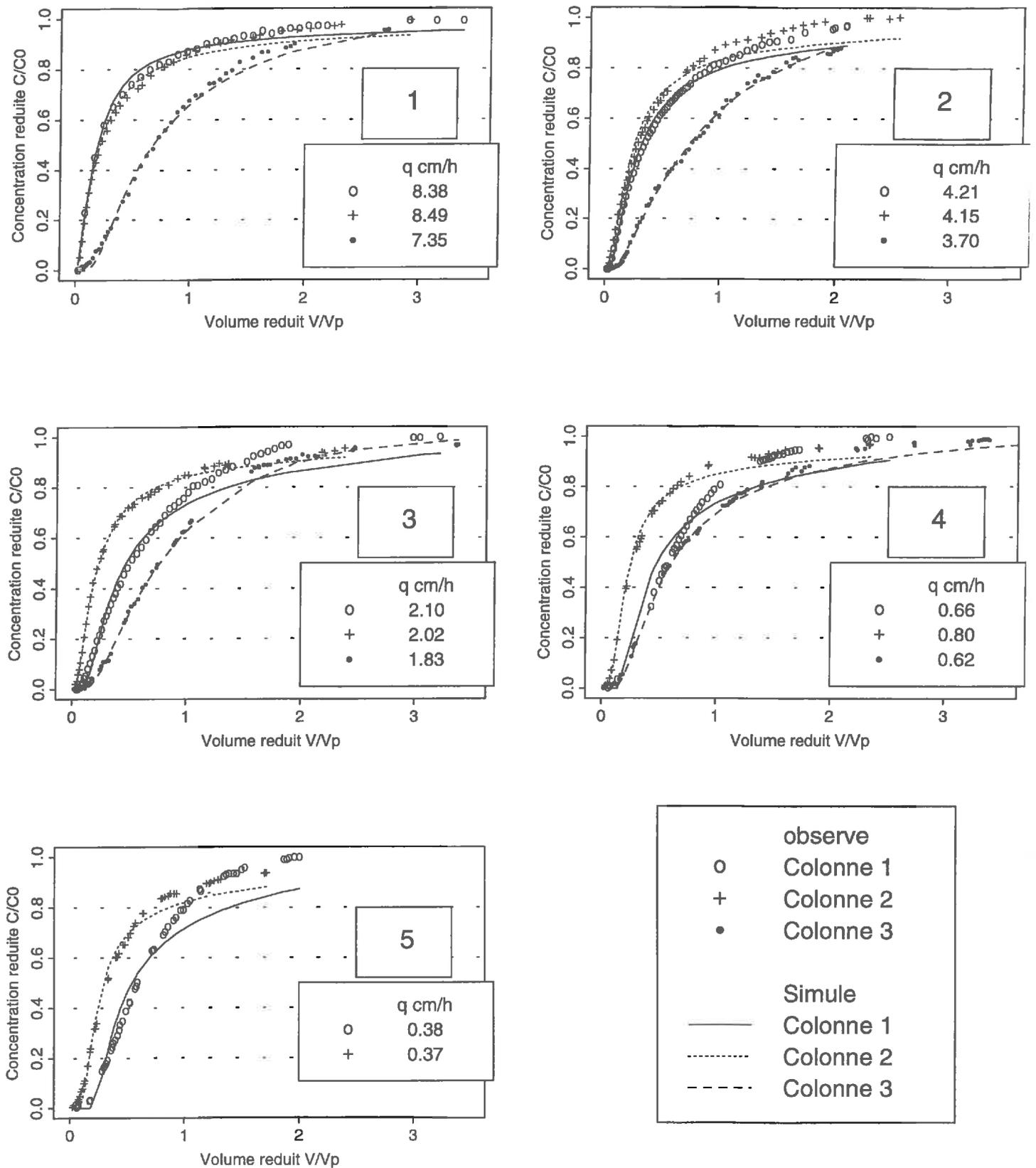


Figure 20: Résultats de la modélisation avec le modèle BGF option SPHERE en fixant l'eau mobile à la porosité structurale et en calant la dispersivité et la surface d'échange pour les trois colonnes et tous les débits (mesure par conductivité électrique).

1.2.2.2.2. Valeurs des paramètres ajustés

Par rapport au modèle du premier ordre, la dispersivité ajustée est légèrement plus faible mais elle reste élevée notamment pour les forts débits des colonnes 1 et 2 (> 100 cm). Pour ces débits élevés, la dispersivité est très mal ajustée (intervalle de confiance très large). La dispersivité décroît avec la vitesse sur les colonnes 1 et 2 et reste stable sur la colonne 3. On observe donc toujours un manque de réalité physique de ce paramètre calé.

Le pourcentage d'eau mobile calé est plus faible qu'il ne l'était avec le modèle QSS sur les colonnes 1 et 2. Cela s'observe surtout lorsque le pourcentage calé avec le modèle QSS était inférieur à 50% ou de cet ordre. Ceci rend compte d'une meilleure prise en compte de la diffusion dans la phase immobile. On observe les mêmes évolutions de ce pourcentage avec le débit qu'avec le modèle QSS. Ce pourcentage est stable pour les colonnes 2 et 3, respectivement 18 à 38% et 80 à 98%, mais augmente de 24 à 71% lorsque le débit diminue sur la colonne 1. Cette augmentation de la quantité d'eau mobile n'est pas facile à relier à la structure ou à la texture du milieu. Cette valeur est donc difficile à estimer a priori.

La surface spécifique présente la même évolution que le coefficient α de l'option premier ordre; elle diminue avec la vitesse. Ceci correspond à une diminution de la diffusion donc à une augmentation du rayon équivalent des zones immobiles dans des proportions qui ne sont pas physiquement réalistes. L'intervalle de confiance de ce paramètre est très large sur la colonne 3 et sur la colonne 1 (débits 3 et 5), ce qui signifie que ce paramètre n'a que très peu d'influence sur l'ajustement. Sur ces mêmes expériences, le coefficient de corrélation entre paramètres est d'ailleurs très élevé. Ceci signifie que le modèle est sur-paramétré dans ces quelques cas.

Les moments simulés de la distribution des temps de séjour sont très proches des moments observés pour toutes les expériences.

1.2.2.3. Simulation en fixant l'eau mobile dans la porosité structurale

Nous avons également testé l'hypothèse suivant laquelle l'eau mobile serait exclusivement dans la porosité structurale. Les courbes simulées sont présentées **figure 20** pour les trois colonnes et les résultats numériques dans le tableau 8 pour la colonne 1. Les paramètres ajustés pour les 3 colonnes sont présentés en annexe dans le tableau A8.

Tableau 8: Paramètres ajustés avec le modèle BGF sphère sur la colonne 1 en supposant la porosité structurale siège de la porosité mobile.

Débit (cm/h)	8.38	4.21	2.1	0.66	0.38
Surface d'échange (cm ² /cm ³)	0.98	1.43	1.52	0.87	0.74
intervalle de confiance	[0.88 1.09]	[1.35 1.51]	[1.40 1.65]	[0.73 1.01]	[0.65 0.84]
Dispersivité (cm)	35.57	8.87	2.44	0.08	0.02
intervalle de confiance	[14.31 56.83]	[6.49 11.25]	[0.83 4.05]	[-12.96 13.12]	[-0.22 0.25]

Au regard des courbes de la colonne 1, il n'est pas exagéré d'écrire que la qualité de l'ajustement n'est pas satisfaisante. Elle se dégrade lorsque le débit diminue et devient très mauvaise pour les débits 3, 4 et 5. La première partie de la courbe est assez bien rendue mais très vite la courbe simulée passe au dessous des observations.

Les valeurs ajustées sont pourtant moins irréalistes que les valeurs issues de l'ajustement de l'eau mobile présentées auparavant. La dispersivité est forte pour le débit le plus élevé (35 cm) mais diminue très rapidement avec le débit pour atteindre 0.2 mm pour le plus faible. Les valeurs de la dispersivité obtenue aux deux plus faibles débits sont d'ailleurs irréalistes et elles sont compensées dans l'ajustement par une diminution de la surface d'échange. La surface d'échange varie entre 0.74 et 1.52 cm²/cm³ suivant les débits. Cela correspond à des rayons d'agrégats équivalents de 2 à 4 cm. Pour la colonne 2, l'ajustement est mauvais quel que soit le débit. Par contre, sur la colonne 3, les ajustements sont corrects pour tous les débits avec des valeurs calées assez réalistes (entre 6 et 15 cm pour la dispersivité et entre 0.82 et 3.5 cm²/cm³). La faible structuration de la colonne 3 et son homogénéité sont certainement les raisons de ce bon ajustement.

Pour expliquer ces biais, deux hypothèses peuvent être envisagées:

- Soit l'hypothèse selon laquelle l'eau mobile se situe dans la porosité structurale n'est vraie qu'aux débits élevés. Ceci est difficilement envisageable.

- Soit la modélisation de l'échange diffusif est fautive. La loi de Fick n'est pas en cause mais c'est l'hypothèse d'homogénéité du milieu qui est à incriminer. Cette explication semble plus réaliste. HAYOT (1992), travaillant sur un milieu poreux artificiel, avait tenté de remplacer une distribution de tailles d'agrégats par un rayon unique. Elle n'avait pas obtenu de bons résultats quel que soit le rayon utilisé car le début de la courbe est contrôlé par les petits agrégats et la fin par les gros. Ceci explique que lorsque le transfert interne est limitant, des distributions log-normales ou bimodales sont très mal approchées par un rayon unique. Nous voyons que les observations sont mal reproduites lorsque le débit diminue et donc que l'influence du transfert interne devient apparente. L'utilisation d'une seule classe d'agrégats et la modélisation de la diffusion en utilisant cette seule classe pourrait être la cause du biais observé à faible débit. Nous testerons plus tard cette hypothèse.

1.2.2.4. Conclusions

Par rapport au modèle du premier ordre, le modèle BGF option sphère ajuste mieux les simulations aux observations mais l'ajustement sur le premier débit de la colonne 1 et sur les expériences menées sur la colonne 2 montre un biais (cf. courbe des résidus **figure 19**). La meilleure restitution des observations et l'obtention de paramètres moins irréalistes (dispersivité) est sans doute une conséquence de la prise en compte de la diffusion dans la phase immobile par l'intermédiaire d'une géométrie d'agrégats. Cependant, le calage ne permet pas d'obtenir des paramètres ayant réellement une signification physique. Ceci pose le problème de la capacité prédictive du modèle.

LEA

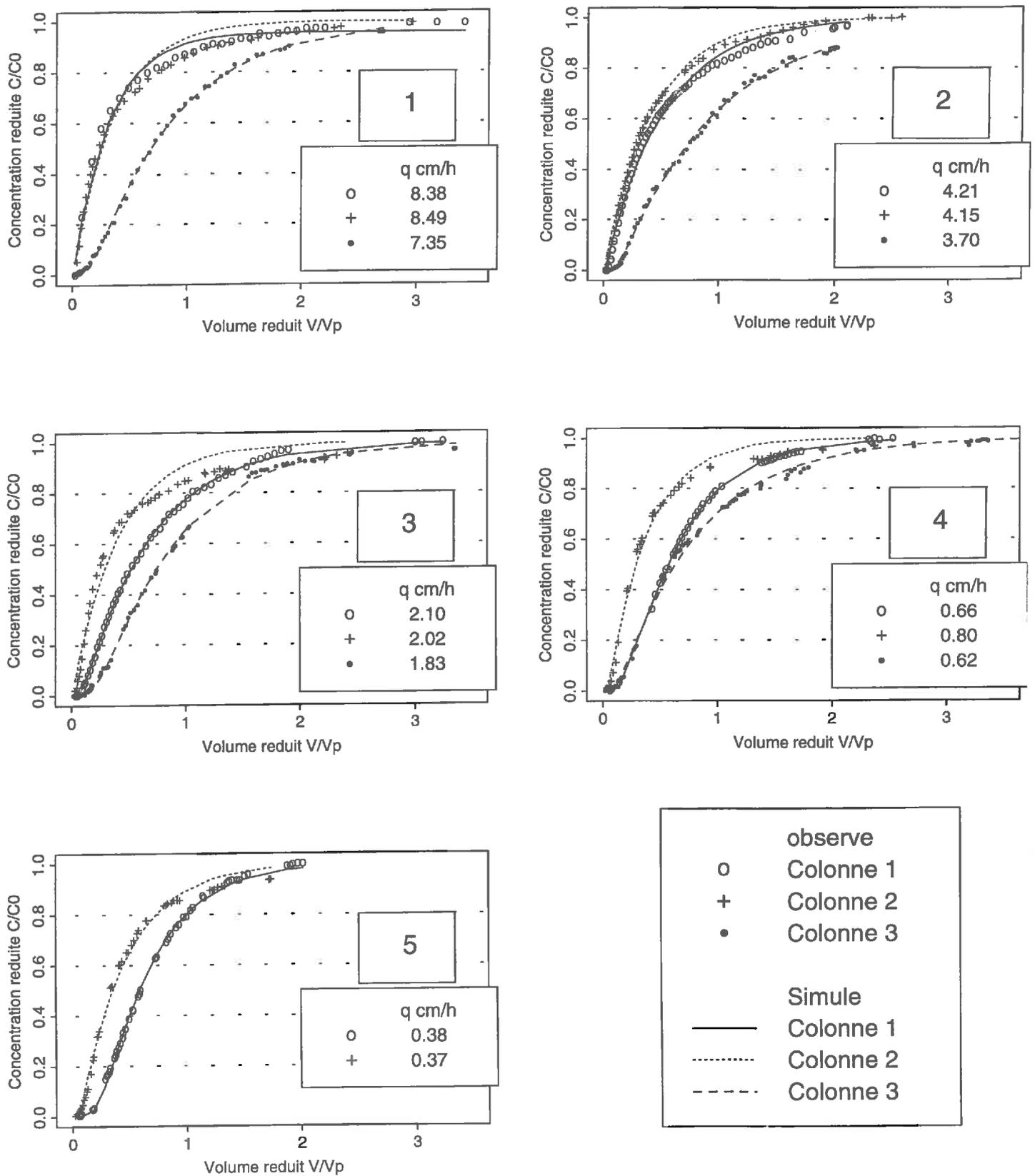


Figure 21: Résultats de la modélisation avec le modèle LEA, en calant les deux paramètres, pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique).

1.2.3. Le modèle LEA

1.2.3.1. Paramètres de calage

Ce modèle a été décrit dans le chapitre 2 § 1.1.. Les deux paramètres de l'équation (1) seront calés. Les ajustements du facteur de retard ont révélé que ce paramètre était très corrélé avec la vitesse. Ce paramètre a donc été fixé à 1. Les paramètres ajustés sont donc:

- La vitesse moyenne dans les pores: \bar{v} exprimée en cm/h qui permet d'obtenir la teneur en eau par la relation $\theta = q/\bar{v}$.

- La dispersivité: λ qui n'apparaît pas directement dans (1) mais peut être reliée aux coefficient de dispersion apparent par la relation $D = \lambda \bar{v} + D_0$ où D_0 peut être négligé car la vitesse est élevée.

1.2.3.2. Analyse des ajustements

Les valeurs des principaux paramètres issus de l'ajustement figurent dans le tableau 9 et les courbes sont présentées sur la **figure 21**.

- Utilisation des variables statistiques

La qualité des ajustements dépend des colonnes mais aussi des débits. Au regard des variables statistiques, on peut considérer que les ajustements sont bons pour tous les débits de la colonne 3 et pour les débits 3, 4 et 5 de la colonne 1 qui ont un R^2 supérieur à 0.998. Par contre, pour toutes les autres expériences (colonne 2 et colonne 1 débits 1 et 2), les ajustements sont nettement moins bons avec des R^2 compris entre 0.9707 et 0.996. Le biais, qui existe au niveau du tailing sur ces courbes, se répercute sur la variance des résidus qui est supérieure à $5 \cdot 10^{-4}$ sur ces débits alors qu'elle est inférieure à $3 \cdot 10^{-4}$ sur les autres. Ce tailing ne peut être restitué car toute l'eau est considérée comme étant mobile.

- Importance du débit

Sur la colonne 3, la qualité de l'ajustement est quasiment équivalente pour les 4 débits; par contre, elle est de moins en moins bonne lorsque le débit augmente sur la colonne 1 et dans une moindre mesure sur la colonne 2. Cette dégradation avec l'augmentation du débit est à relier au critère de validité du modèle déjà évoqué au chapitre 2 § 1.3.. Disposant de tous les paramètres de l'équation (32), il nous est possible de définir un rayon critique des agrégats (a) (tableau 9).

Au vu de la qualité des ajustements et si on suppose que le critère de validité du modèle est rempli à partir du débit 3 pour la colonne 1, dès le premier débit pour la colonne 3 et jamais pour la colonne 2, on obtient que le rayon des agrégats doit être inférieur à 0.63 cm et 0.55 cm respectivement pour la première et la troisième colonne et supérieur à 1.12 cm pour la deuxième.

Ces résultats sont cohérents avec les données pédologiques du chapitre 3 § 2.1.2. montrant une structure de 0.5 à 1 cm pour l'horizon 30-70 cm, de 5 à 10 cm pour l'horizon 70-140 cm et une structure continue pour l'horizon 140-230 cm. Par contre, les résultats du modèle du premier ordre donnaient des rayons équivalents beaucoup plus importants. Le modèle du premier ordre considère l'ensemble de la porosité et définit un rayon équivalent de zones d'eau immobile contrairement au modèle LEA qui ne considère que l'eau mobile

Tableau 9: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle LEA. D: coefficient de dispersion, EM: eau mobile, a: rayon des agrégats d'après le critère de validité.

	COLONNE 1						COLONNE 2						COLONNE 3		
	8.38	4.21	2.1	0.66	0.38	8.49	4.15	2.02	0.80	0.37	7.35	3.70	1.83	0.62	
DEBIT q (cm/h)															
DISPERSIVITE (cm)	728.6	359.4	41.87	15.20	11.76	3825	4655	717.8	59.67	56.37	45.25	63.92	29.39	52.04	
intervalle de confiance	[-5613. 7070.]	[65.23 653.6]	[39.56 44.18]	[14.46 15.95]	[11.16 12.36]	[2812. 4838.]	[4329. 4981.]	[-448.0 1884.]	[31.99 87.36]	[48.14 64.60]	[41.48 49.02]	[58.31 69.69]	[27.31 31.46]	[44.95 59.12]	
VITESSE EM (cm/h)	50.02	18.72	7.098	2.192	1.267	55.21	22.40	11.33	4.593	1.771	17.35	8.009	4.154	1.573	
intervalle de confiance	[44.26 55.79]	[18.25 19.18]	[7.046 7.151]	[2.181 2.203]	[1.256 1.279]	[50.32 60.10]	[21.70 23.11]	[10.33 12.33]	[4.370 4.815]	[1.718 1.825]	[17.15 17.56]	[7.916 8.100]	[4.105 4.202]	[1.550 1.595]	
D (cm²/h)	36445.	6720.0	297.0	33.3	14.9	211178	104272	8133.	274.	99.8	785.	512.	122.1	81.8	
teneur en eau	0.168	0.225	0.296	0.302	0.300	0.154	0.185	0.178	0.174	0.207	0.424	0.462	0.441	0.397	
Rayon équivalent: a (cm)	0.179	0.338	0.630	1.145	1.501	0.180	0.310	0.427	0.664	1.166	0.553	0.849	1.152	1.776	
Corrélation	-0.588	0.1815	-0.427	-0.380	-0.529	-0.791	-0.727	-0.607	-0.438	0.093	-0.500	-0.819	-0.538	-0.380	
résultats régression															
nombre observations	31	57	56	45	51	33	46	42	39	47	46	58	61	66	
variance des résidus	2.9e-3	6.8e-4	5.9e-5	3.6e-5	1.4e-4	2.6e-3	5.3e-4	3.1e-3	1.4e-3	8.7e-4	1.2e-4	1.7e-4	1.5e-4	2.7e-4	
pente régression	1.120	1.007	0.994	1.003	0.996	1.106	0.985	1.038	1.031	1.006	1.011	0.995	1.006	1.002	
ordonnée à l'origine	-0.089	0.002	0.003	-0.002	-0.002	-0.052	0.020	-0.004	-0.003	0.006	-0.007	0.003	-0.004	0.001	
coefficient de corrélation	.9852	.9962	.9998	.9998	.9995	.9933	.9979	.9870	.9953	.9967	.9996	.9991	.9995	.9989	
(coefficient corrélation) ²	.9707	.9925	.9996	.9997	.9990	.9866	.9960	.9741	.9905	.9935	.9992	.9982	.9990	.9978	

(cf. § suivant). Ce modèle néglige donc les zones d'eau immobile et le critère de validité définit en fait le rayon des agrégats au contact de l'eau mobile.

Paramètres ajustés

- La vitesse moyenne est ajustée mais ne nous est pas accessible à la mesure. Par contre nous connaissons la porosité des 3 colonnes et ainsi la teneur en eau. Les ajustements de la teneur en eau (tableau 9) sont très éloignés de la porosité totale des colonnes 1 et 2 (0.42 et 0.43), mais plus proches de celle de la colonne 3 (0.48). Lorsque l'on divise cette teneur en eau ajustée par la porosité mesurée, on obtient le pourcentage d'eau mobile ajusté par le modèle du premier ordre. Cela est dû au fait que le modèle LEA ajuste une teneur en eau qui est en fait la teneur en eau mobile ajustée par le modèle du premier ordre si l'on néglige l'effet de la diffusion entre phases. Cette teneur en eau mobile est impossible à relier à la porosité structurale car pour toutes les expériences, l'ajustement donne des résultats très supérieurs aux mesures de terrain.

- Le coefficient de dispersion apparent, déduit de la dispersivité et de la vitesse de l'eau, est très élevé pour tous les cas où le modèle apparaissait déjà inadapté, mais aussi pour la colonne 3 où les ajustements sont pourtant bons. On peut noter que sa valeur décroît avec la vitesse d'écoulement. Seules les deux expériences, aux deux plus faibles débits de la colonne 1, donnent des valeurs compatibles avec les réalités physiques d'hétérogénéité d'écoulement. Ce coefficient est le seul qui peut inclure les effets de la dispersion hydrodynamique, de l'échange entre phases et ceux des écoulements préférentiels. Ceci explique que les valeurs calées sont très grandes comme on l'avait déjà remarqué avec le modèle du premier ordre. Ces valeurs étaient toutefois moins élevées car le coefficient de dispersion du modèle du premier ordre n'inclut pas les transferts entre phases.

- Le nombre de Péclet de colonne $P = L/\lambda$ est respectivement de 1.2 et 2.7 pour les vitesses 4 et 5 de la colonne 1. Pour toutes les autres expériences, il est inférieur à 1. Cette valeur faible est en général un indice de non validité du modèle du fait d'un spectre de vitesse trop étalé. Nous avons de ce fait la confirmation que la colonne 3 est très dispersive.

1.2.3.3. Conclusions

Le modèle LEA permet de reproduire les données expérimentales dans certaines conditions (milieux homogènes, vitesses lentes). Ces conditions semblent réunies sur la première colonne aux deux plus faibles débits où le coefficient de dispersion ajusté est compatible avec des réalités physiques. L'ajustement de la teneur en eau est cependant assez mauvais et difficile à relier aux données pédologiques.

Ce modèle est difficilement utilisable en milieux bien structurés tant son emploi semble limité à quelques conditions particulières. On peut même s'interroger sur la réelle signification physique des paramètres calés. En effet, il semble qu'il dispose de suffisamment de paramètres pour reproduire des courbes sigmoïdes sans qu'il soit réellement possible de relier ces paramètres aux caractéristiques du sol.

TFM

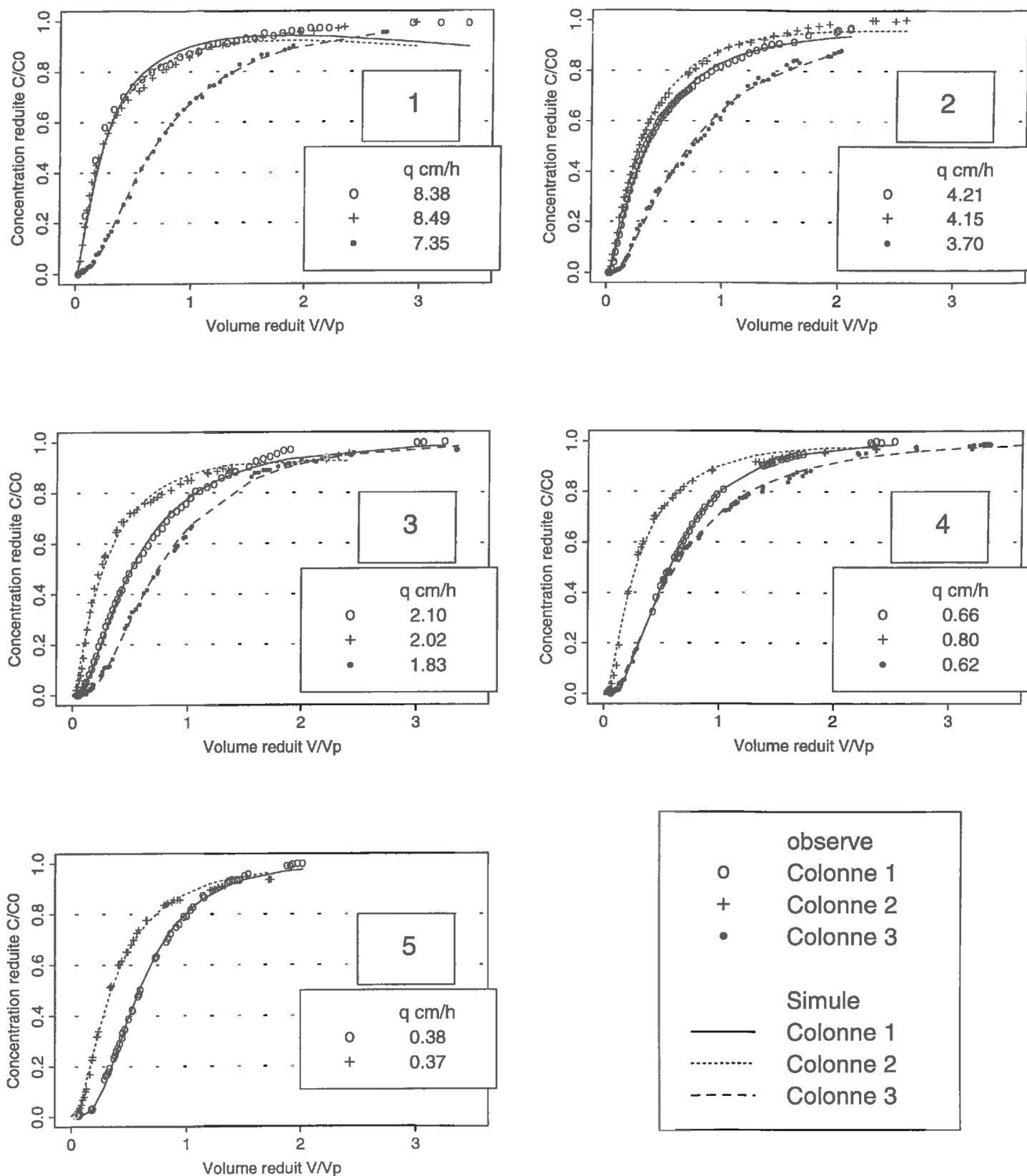


Figure 22: Résultats de la modélisation avec le modèle TFM, en calant les deux paramètres, pour les trois colonnes et pour tous les débits (mesure par conductivité électrique).

1.2.4. Le modèle TFM

1.2.4.1. Paramètres de calage

Ce modèle a été présenté dans le chapitre 2 § 4.. Les deux paramètres seront calés:

- la moyenne (μ) de la distribution des temps de séjour.
- la variance (σ^2) de la distribution des temps de séjour

Le calage est effectué sur la DTS des points observés mais pour la continuité de l'exposé, nous analyserons les courbes d'élution.

1.2.4.2. Analyse des ajustements

Les paramètres ajustés ainsi que les données relatives à la qualité de l'ajustement figurent dans le tableau 10 et les courbes issues des simulations sont présentées sur la **figure 22**.

1.2.4.2.1. Utilisation des variables statistiques

Il existe deux débits pour lesquels le R^2 est inférieur à 0.99, le premier débit des colonnes 1 et 2. Dans tous les autres cas l'ajustement est satisfaisant. Au regard du R^2 et de la variance des résidus, il est meilleur pour les colonnes 1 et 3 que pour la colonne 2. La vitesse d'écoulement semble n'avoir qu'une faible influence sur la qualité de l'ajustement si l'on exclut le premier débit des colonnes 1 et 2.

1.2.4.2.2. Paramètres ajustés

La **moyenne** issue du calage pour le débit 1 des colonnes 1 et 2 est négative et son intervalle de confiance est assez large. Ceci signifie que le modèle est très peu sensible à ce paramètre à ce débit. Pour ces deux expériences, il semble qu'il ne soit pas possible d'ajuster une distribution de vitesses log-normales. Les courbes issues du calage montrent une concordance avec les observations en début d'élution mais le palier est très mal restitué avec des concentrations qui diminuent à partir d'un certain point. Pour toutes les autres expériences, l'intervalle de confiance des deux paramètres est très faible. La moyenne diminue lorsque le débit augmente pour toutes les colonnes et tous les débits.

La **variance** diminue avec le débit sur les colonnes 1 et 2. Cela signifie que la distribution des temps de séjour est de moins en moins dispersée lorsque le débit diminue. Cette observation est cohérente avec celles issues des autres modèles où on observait une diminution de la dispersion avec le débit.

Les moments d'ordre 1 et 2 exprimés en volume poral sont du même ordre que ceux déterminés avec le modèle BGF. Pour la colonne 1, le moment d'ordre 1 augmente lorsque le débit diminue contrairement aux deux autres colonnes où il est stable. Le moment d'ordre 2 diminue avec le débit pour toutes les expériences.

Tableau 10: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle TFM. D: coefficient de dispersion, EM: eau mobile.

	COLONNE 1						COLONNE 2						COLONNE 3			
	8.38	4.21	2.1	0.66	0.38		8.49	4.15	2.02	0.80	0.37		7.35	3.70	1.83	0.62
DEBIT q (cm/h)																
MOYENNE μ (heure)	-0.742	0.355	1.424	2.651	3.281		-0.510	0.413	1.031	2.053	3.022		0.965	1.707	2.439	3.347
intervalle de confiance	[-0.830 -0.653]	[0.342 0.368]	[1.412 1.437]	[2.644 2.658]	[3.272 3.290]		[-0.562 -0.458]	[0.392 0.434]	[0.994 1.068]	[2.022 2.085]	[3.002 3.042]		[0.956 0.975]	[1.694 1.720]	[2.428 2.449]	[3.333 3.362]
ECART TYPE σ (heure)	1.096	1.092	0.878	0.699	0.618		1.183	1.039	1.169	0.972	0.897		0.831	0.902	0.727	0.850
intervalle de confiance	[1.023 1.168]	[1.073 1.112]	[0.858 0.898]	[0.686 0.712]	[0.603 0.632]		[1.121 1.244]	[1.011 1.067]	[1.127 1.211]	[0.929 1.015]	[0.867 0.928]		[0.815 0.849]	[0.879 0.926]	[0.711 0.743]	[0.827 0.872]
Moments d'ordre 1	0.411	0.486	0.697	0.719	0.682		0.440	0.452	0.439	0.433	0.454		0.905	0.827	1.003	0.920
Moments d'ordre 2	0.223	0.193	0.331	0.191	0.149		0.240	0.202	0.202	0.165	0.128		0.397	0.283	0.470	0.561
Corrélation	-0.3034	-0.3572	-0.2264	-0.6310	-0.2602		-0.1506	-0.2094	-0.2809	-0.4367	-0.3530		-0.2900	-0.2360	-0.2618	-0.5550
résultats régression																
nombre observations	31	57	56	42	51		33	46	42	39	47		46	58	61	66
variance des résidus	1.6e-3	1.6e-4	2.1e-4	5.3e-5	1.8e-4		1.0e-3	3.2e-4	7.1e-4	5.4e-4	3.6e-4		9.7e-5	2.5e-3	1.7e-4	2.1e-4
pente régression	1.0085	0.9913	0.9906	1.0018	0.9973		0.9896	0.9969	0.9788	0.9859	1.0011		1.0062	0.9926	1.0028	0.9921
ordonnée à l'origine	-0.0182	0.0048	0.0020	-0.0033	-0.0027		-0.0022	-0.0030	0.0175	0.0179	0.0051		-0.0060	0.0029	-0.0040	0.0044
coefficient de corrélation	.98711	.99907	.99920	.99969	.99929		.99432	.99856	.99628	.99759	.99859		.99967	.99872	.9946	.99913
(coefficient corrélation) ²	.97438	.99814	.99841	.99937	.99859		.98867	.99713	.99258	.99519	.99719		.99933	.99744	.99893	.99826

Ce modèle n'a d'intérêt que s'il est possible de le calibrer à l'aide de quelques expériences avant de pouvoir l'utiliser. Dans notre cas, il faudrait donc trouver une relation liant le débit à la moyenne, à la variance ou aux moments. Cette relation n'est visiblement pas linéaire et il paraît difficile de trouver une relation valable pour les trois colonnes simultanément tant les résultats sont différents d'une colonne à l'autre. Les résultats différents et l'influence du débit qui ne s'exprime pas de la même façon suivant les colonnes amènent à penser que la calibration sera difficile à obtenir.

1.2.4.3. Conclusions

Le modèle TFM permet de reproduire correctement les expériences sur le chlorure de calcium. La qualité de l'ajustement est en général très légèrement supérieure à celle du modèle LEA mais inférieure aux autres modèles. Son emploi comme outil de prédiction est cependant difficile car il nécessite une calibration qui ne paraît pas aisée à réaliser. De plus, on peut s'interroger sur la capacité de ce modèle à reproduire des observations obtenues avec des solutés réagissant avec la matrice poreuse.

1.2.5. **Conclusions sur les différents modèles**

Les ajustements des données expérimentales par les différents modèles sont assez bons avec parfois quelques problèmes d'ajustement aux vitesses élevées. Par contre les paramètres résultant de l'ajustement sont trop souvent impossibles à relier au milieu poreux étudié. Ils sont même parfois sans réelles significations physiques. La comparaison entre le modèle LEA, le modèle du premier ordre et le modèle BGF montre bien les progrès qui ont été accomplis en matière de modélisation depuis l'apparition du modèle LEA. La qualité de l'ajustement augmente lorsque l'on introduit une deuxième phase liquide et un terme d'échange entre phases. L'ajustement s'améliore encore lorsque la modélisation de la diffusion dans les agrégats est plus stricte par la prise en compte d'une fonction de forme. Le modèle TFM fournit des ajustements dont la qualité est équivalente à celle du modèle LEA sans qu'il soit possible de relier les paramètres calés au milieu. Il ne présente donc pas un très grand intérêt.

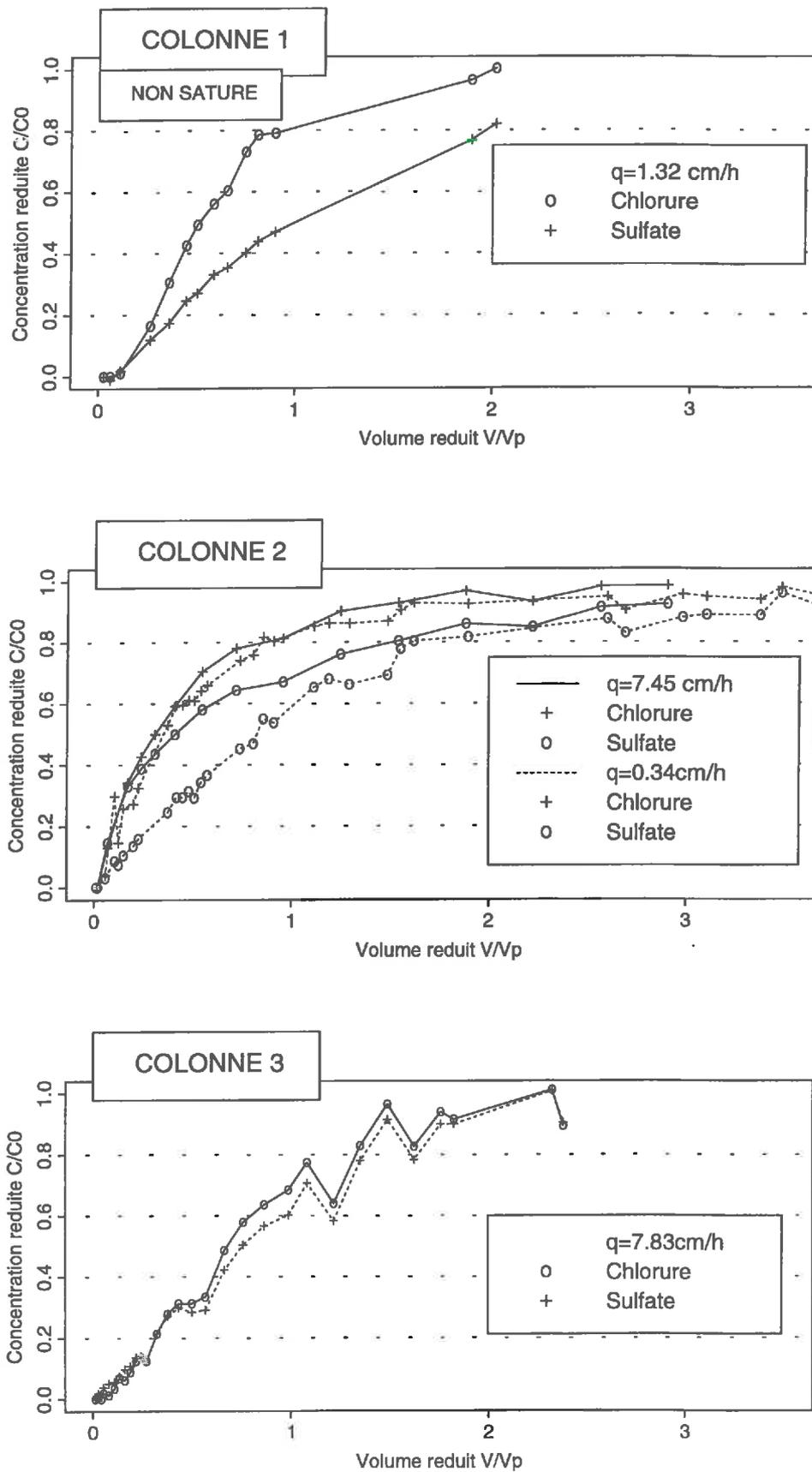


Figure 23: Courbes d'élution du sulfate par rapport à celles du chlorure sur les trois colonnes pour différents débits (mesure par électrophorèse capillaire).

2. ANALYSE DES RESULTATS DES SOLUTES REAGISSANT AVEC LA MATRICE POREUSE (SULFATE DE CALCIUM) OU MIS EN JEU DANS DES PROCESSUS BIOLOGIQUES (NITRATE DE CALCIUM)

2.1. Allure des courbes d'élution

Quelques expériences ont été effectuées avec plusieurs anions dans la solution d'apport. Nous disposons ainsi de courbes d'élution avec le chlorure, le sulfate et le nitrate qui montrent que chaque ion a un comportement qui lui est propre. Nous comparerons les courbes du sulfate et du nitrate aux courbes du chlorure.

2.1.1. Le sulfate

La courbe d'élution du sulfate présente un retard par rapport à celle du chlorure pour les deux débits étudiés sur la deuxième colonne (**figure 23**). Cette observation est plus flagrante pour le faible débit où la différence est marquée dès le début de l'élution. Pour les expériences conduites avec des débits élevés, les courbes du chlorure et du sulfate se superposent jusqu'à une concentration réduite de 0.4-0.5 puis divergent très nettement. Deux expériences ont été effectuées en injectant simultanément du chlorure et du sulfate et une autre avec du sulfate seul à des débits similaires (expériences 6, 7 et 8 tableau 4). Nous n'avons pas observé de différences significatives entre les trois courbes d'élution obtenues pour le sulfate (**figure A3** en annexe). Il ne semble donc pas y avoir d'interactions importantes entre les deux ions.

Le décalage observé sur la colonne 2 entre les courbes du chlorure et du sulfate est également présent sur l'expérience en condition non saturée conduite sur la première colonne et, de façon moins marquée, pour le seul débit testé sur la troisième colonne (**figure 23**).

Sachant que le coefficient de diffusion moléculaire du chlorure est deux fois plus grand que celui du sulfate et que l'encombrement de la molécule de sulfate est supérieur, sa courbe d'élution devrait présenter une avance à l'élution par rapport à celle du chlorure. En considérant le chlorure comme un traceur parfait, cette différence ne peut s'expliquer que par une interaction entre le sol et le sulfate permettant un plus grand stockage de celui-ci ou par une réaction de précipitation du sulfate.

La précipitation du sulfate de calcium sous forme de gypse est à exclure aux faibles concentrations où nous travaillons. Cette différence ne s'explique donc que par un phénomène d'adsorption du sulfate. L'allure des courbes du sulfate obtenues pour deux débits indique que l'adsorption n'est pas nécessairement instantanée. Ces courbes sont très différentes alors que les courbes du chlorure présentent un très faible décalage pour ces deux mêmes débits. Il semble que la quantité adsorbée soit supérieure pour un faible débit. Ceci peut s'expliquer par une cinétique d'adsorption ou par une étape limitante qui pourrait être la diffusion vers les sites d'adsorption.

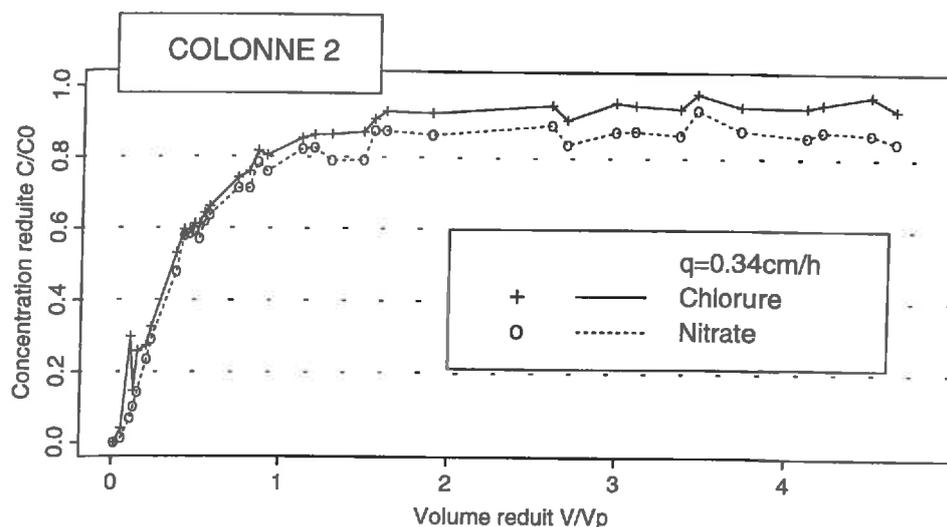


Figure 24: Courbe d'élution du nitrate par rapport à celle du chlorure sur la colonne 2 (mesure par électrophorèse capillaire).

2.1.2. Le nitrate

Nous disposons d'une seule expérience mettant en jeu du nitrate donc d'une seule courbe d'élution obtenue pour un faible débit sur la colonne 2 (**figure 24**). Aux imprécisions expérimentales près, cette courbe se superpose sur une large partie à celle du chlorure. La sortie et la montée sont similaires mais, au niveau du palier, la courbe du nitrate semble stagner alors que celle du chlorure continue de tendre vers 1. La reprise de l'écoulement quelques jours plus tard montre une concentration en chlorure inchangée ($0.95 C/C_0$) alors que celle du nitrate a fortement diminué ($0.5 C/C_0$). Environ un mois plus tard le nitrate n'est plus décelable alors que la concentration en chlorure est toujours inchangée.

Les coefficients de diffusion des deux ions sont presque identiques. Ceci explique que les deux solutés ont des comportements similaires au début de l'élution. Cette différence au niveau du palier de concentration et après les reprises de l'écoulement s'explique sans aucun doute par un phénomène de dénitrification biologique à l'intérieur de la colonne.

2.2. Les causes des interactions sol solutés

2.2.1. L'adsorption du sulfate

L'adsorption du sulfate est de plus en plus mise en évidence dans la littérature. Des publications traitant de ce sujet, il ressort que celle-ci est favorisée par:

- un faible pH
- la présence d'hydroxydes de fer ou d'aluminium
- la charge et en particulier la valence de l'ion métallique accompagnateur
- la présence de calcium et l'augmentation de son adsorption

Lorsque le pH est faible, (3.5-5), il existe une large composante électrostatique pour l'adsorption du sulfate. Celle-ci est liée à la présence de charges positives de surface, (AJWA et TABATABAI, 1995). La valence de l'ion métallique accompagnant le sulfate n'a alors aucune influence.

Cependant, **MARSH et al., (1987)** constate qu'en présence de CaCl_2 , il y a plus de sulfate adsorbé que ne le permettent les charges positives initialement présentes. De plus, la forte sélectivité des sites positifs pour le sulfate est mise en évidence par une adsorption préférentielle de cet ion, même en présence de concentrations élevées en chlorure de calcium ou de sodium. Enfin la quantité de sulfate adsorbée est plus importante en présence de calcium qu'avec du sodium. Ces observations amènent à penser que l'adsorption n'est pas entièrement non spécifique même si la composante électrostatique est très largement dominante à faible pH.

Cette partie non spécifique de l'adsorption du sulfate est liée à la présence d'hydroxydes de fer et d'aluminium, (**BOLAN et al., 1993**), (**AJWA et TABATABAI, 1995**). Toujours d'après **BOLAN et al., (1993)**, c'est l'adsorption du calcium qui entraîne celle du sulfate. Cet effet s'explique par des phénomènes de:

- précipitation à forte concentration et $\text{pH} > 7$
- adsorption spécifique du calcium sur les hydroxydes de fer ou d'aluminium qui augmente les charges positives et favorise ainsi l'adsorption du sulfate. Dans ce cas les ions H^+ peuvent partiellement compenser les ions OH^- et l'adsorption peut ne causer qu'une faible variation de pH.
- formation de paire d'ions comme CaSO_4^0 qui s'adsorbe aux surfaces des minéraux, (**BOLAN et al., 1993**), (**MARTINEZ, 1989**). Ceci est favorisé par une augmentation de concentration.

BOLT, (1979) a constaté une très large compression de la couche limite et une réduction de l'exclusion anionique en milieu calcique plus qu'en milieu sodique. Cela permet aux anions et en particulier aux anions divalents de s'approcher plus près de la surface. Pour de fortes concentrations en sulfate, on observe la même réduction de la couche limite. Par contre, pour de faibles concentrations, la couche limite est plus épaisse et l'adsorption du sulfate, du fait de sa divalence, est favorisée par rapport à celle du chlorure.

Les résultats obtenus par **MARSH et al., (1987)** leurs suggèrent que certains sols ont des capacités d'échange d'anions élevées même à pH élevé. La quantité de sulfate adsorbée est déterminée surtout par la quantité de charges positives en surface mais une petite partie peut l'être sans charge positive.

Nous avons déjà signalé qu'aux concentrations auxquelles nous travaillons, il ne peut y avoir de précipitation même si le pH mesuré in situ était élevé (> 7). La mesure du pH lors d'une expérience sur la deuxième colonne a révélé des pH de l'ordre de 6.8 à 7.2. On ne peut donc pas invoquer une adsorption électrostatique. L'hypothèse la plus réaliste pour expliquer l'adsorption du sulfate est celle d'une augmentation des charges positives causée par l'adsorption spécifique du calcium. Cette adsorption est très fortement influencée par la présence d'hydroxydes de fer et d'aluminium; or, il apparaît que les colonnes 1 et 2 qui contiennent entre 26 et 33% d'argile présentent une adsorption supérieure à la troisième qui n'en contient que 17%. De plus, le profil pédologique a révélé la présence de matériau organo-argilo-ferrique dans des galeries verticales de l'horizon 70-140 cm. Ceci semblerait confirmer l'hypothèse formulée précédemment quant au mode d'adsorption du sulfate.

2.2.2. L'exclusion anionique

Une autre interaction est fréquemment observée entre sol et anion: l'exclusion anionique. Le phénomène d'exclusion n'affecte pas seulement le sulfate, il peut apparaître également dans le transfert du chlorure ou du nitrate.

Le phénomène s'explique par la présence de la couche limite et par la répulsion électrostatique qui repousse les anions au centre des pores et réduit ainsi l'accès aux pores de petites tailles. Ceci entraîne un déplacement plus rapide des anions dans le sol en réduisant le volume accessible aux sels. L'exclusion limite aussi le nombre de réseaux de pores capables de transporter un anion et donc pourrait augmenter la dispersion. **GVIRTZMAN et GORELICK, (1991)** obtiennent ainsi une dispersion 30 fois plus élevée pour le sulfate que pour le tritium. Ils constatent également une exclusion du chlorure mais de moindre importance.

Certaines caractéristiques du sol influent sur cette exclusion. **BOLT, (1979)** a constaté la présence d'une exclusion anionique réduite en milieu calcique. **BOND et PHILLIPS, (1990)** observent un déplacement plus rapide du chlorure par rapport au tritium. Ils pensent que le transport de l'anion exclu est indépendant du cation dans la solution d'apport mais est déterminé par les propriétés initiales du sol vis-à-vis de l'exclusion. Pour **APPELT, (1975)**, elle est surtout sensible pour des sols ayant des capacités d'échange en cations importantes. Une faible normalité de la solution cause une forte exclusion de même que la présence de phosphate adsorbé en générant des charges négatives de surface. La vitesse de circulation n'intervient pas sur le volume d'exclusion. Par contre, l'influence relative de ce phénomène par rapport à la dispersion hydrodynamique diminue lorsque la vitesse augmente.

Les analyses à l'électrophorèse n'ont pas révélé la présence de phosphate dans les colonnes même s'il en existe dans le sol en place. Par contre la capacité d'échange en cation est importante, et les concentrations utilisées sont faibles. Les nombreux pores fins et très fins dans le sol des colonnes 1 et 2 pourraient également favoriser cette exclusion. La présence d'une exclusion anionique dans le sol de nos colonnes pourrait en partie expliquer le non équilibre observé même à très faibles débits, le volume accessible étant plus faible que le volume poral et la diffusion plus lente.

2.2.3. La dénitrification

La dénitrification désigne l'ensemble des processus biologiques ou chimiques qui réduisent les formes oxydée et ionique de l'azote en forme gazeuse. La dénitrification chimique s'effectue grâce à des réducteurs minéraux tels que Fe^{++} ou HS^- surtout en sol acide. La dénitrification biologique est la réduction des nitrates et nitrites par des micro-organismes qui utilisent ces composés comme accepteurs d'électrons dans leurs chaînes respiratoires. Cela permet aux micro-organismes dits chimiotrophes de trouver l'énergie dont ils ont besoin pour leur développement, leur croissance et leur entretien. De plus amples développements sur la dénitrification biologique figurent dans **HENAULT, (1993)**

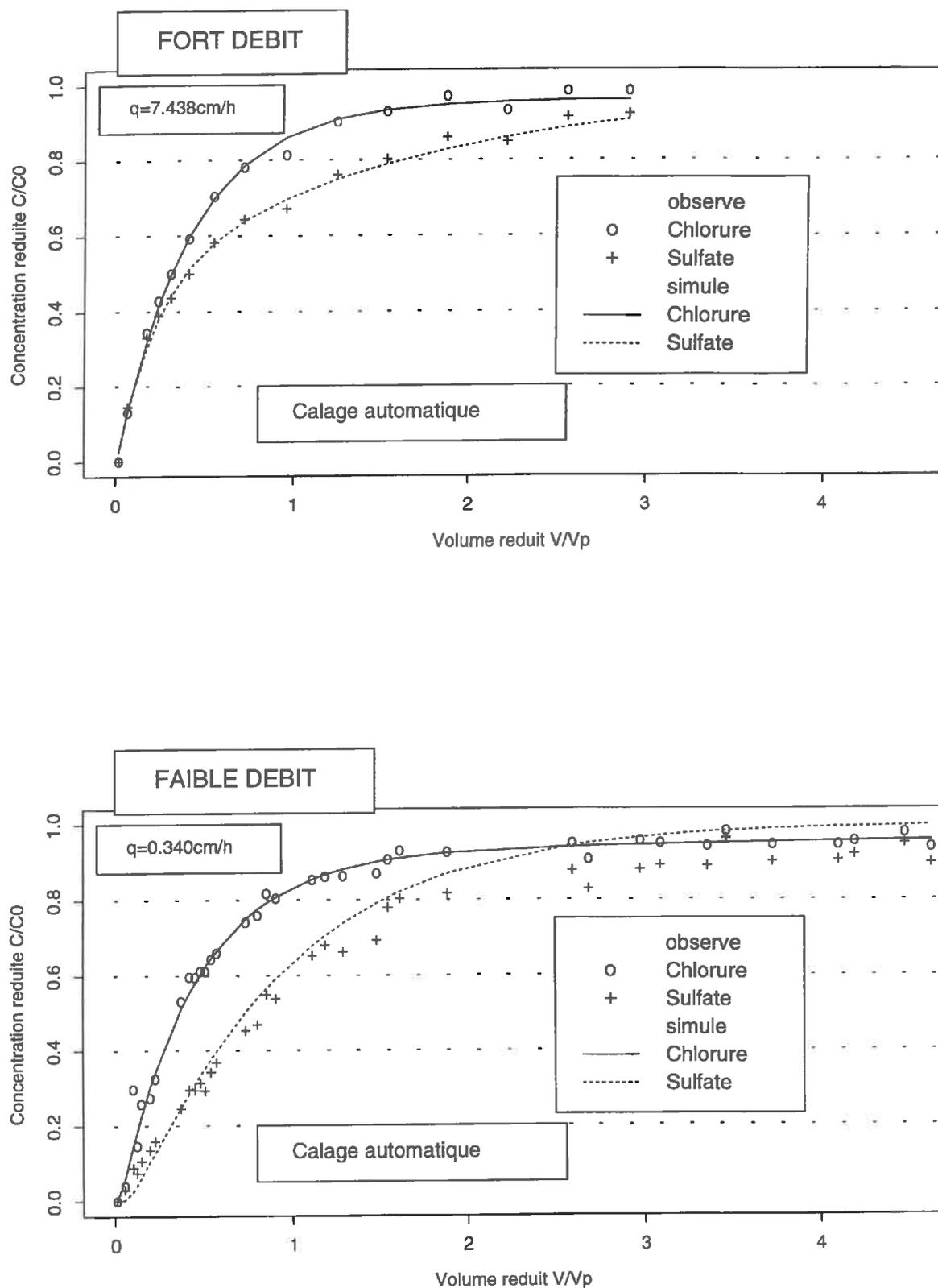


Figure 25: Courbes d'éluion du sulfate et du chlorure et calage par le modèle du premier ordre pour deux débits de la colonne 2.

2.3. Analyse des résultats à l'aide de modèle

Les paramètres hydrodynamiques du sol ont été déterminés par les expériences utilisant du chlorure de calcium. Nous utiliserons donc les paramètres hydrodynamiques issus de ce soluté pour tenter de caler les courbes du sulfate et du nitrate. Nous ajouterons à ces paramètres un terme d'adsorption pour le sulfate et un terme de dégradation pour le nitrate. Nous utiliserons le modèle du premier ordre.

2.3.1. Le sulfate

2.3.1.1. Observations

On a constaté (cf. § 2.2.1.) que les courbes du sulfate étaient systématiquement en retard par rapport aux courbes du chlorure. Lorsque l'on tente de caler les courbes du sulfate à l'aide du modèle du premier ordre (**figure 25**), on s'aperçoit que le modèle ne parvient pas à trouver de paramètres lui permettant de reproduire les observations ou, s'il les trouve, il sont dénués de toutes significations. Le coefficient d'échange calé est très grand correspondant à des temps de diffusion très petits et donc à des zones immobiles très petites. Cela va à l'encontre des résultats obtenus pour le chlorure mais traduit la nécessité d'introduire un stockage supplémentaire par l'intermédiaire d'un terme d'adsorption. De plus, les moments d'ordre 1 et 2 de la distribution des temps de séjour du sulfate sont supérieurs à ceux du chlorure. L'adsorption n'est donc pas obligatoirement instantanée et l'introduction d'un facteur de retard ne suffira sans doute pas à reproduire ces courbes à partir des paramètres hydrodynamiques du chlorure.

2.3.1.2. Contraintes à respecter lors du calage

Des contraintes devront être respectées lors de l'introduction du terme d'adsorption. Nous disposons des courbes d'élution du sulfate et du chlorure obtenues sur les mêmes expériences. On supposera donc que les chemins empruntés par le chlorure et le sulfate sont identiques. **Les paramètres hydrodynamiques calés pour le chlorure seront utilisés pour caler les courbes du sulfate en y adjoignant un terme d'adsorption.** Nous supposons que le coefficient de diffusion effectif du sulfate est, comme pour le coefficient de diffusion moléculaire, moitié moindre que celui du chlorure. Les paramètres d'adsorption devront être très proches pour les deux débits étudiés sur la colonne 2 car les sites d'adsorption sont a priori les mêmes. On utilisera principalement les résultats obtenus sur la colonne 2 disposant de 2 débits contre 1 seul pour les deux autres colonnes.

2.3.1.3. Résultats

Dans le modèle, il est possible d'utiliser deux paramètres d'adsorption, un pour la phase immobile (k_{dim}) et un pour la phase mobile (k_{dm}). L'adsorption est supposée instantanée (cf. chapitre 1 § 2.5.). Lorsque l'on considère que l'adsorption s'effectue dans la phase immobile, on n'observe pas de variations de la courbe simulée quel que soit k_{dim} utilisé. Ceci s'explique par une diffusion vers la phase immobile beaucoup trop limitante. Par contre, le fait de placer l'adsorption en phase mobile a une grande influence sur la courbe simulée. Cela signifie que l'adsorption s'effectue principalement au contact de la phase mobile ou dans son voisinage immédiat. On n'ajustera donc que le coefficient d'adsorption en phase mobile même s'il est

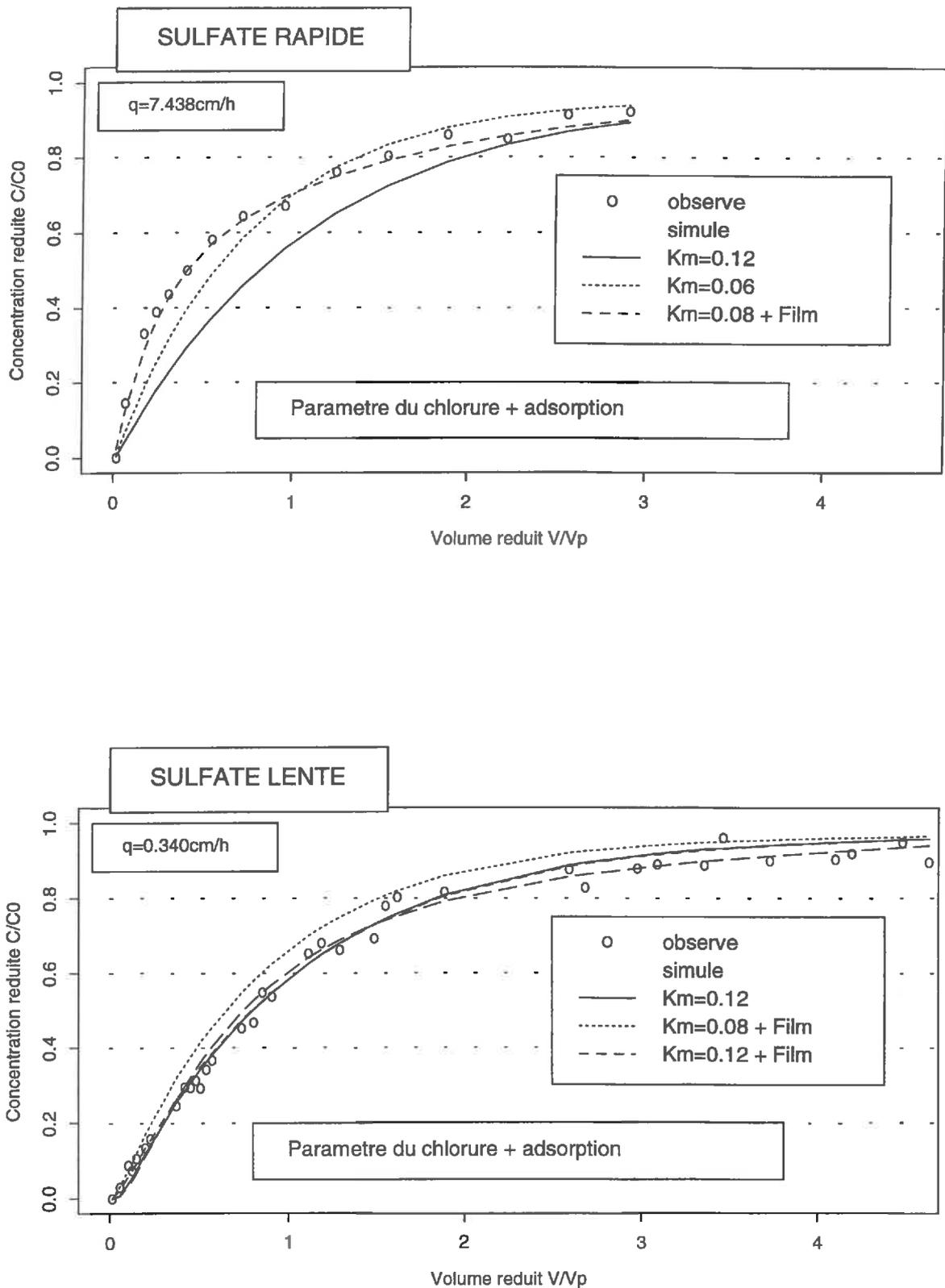


Figure 26: Calage des courbes du sulfate, en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure, par le modèle BGF option SPHERE en considérant une adsorption et la présence d'un film immobile sur la colonne 2 et pour deux débits.

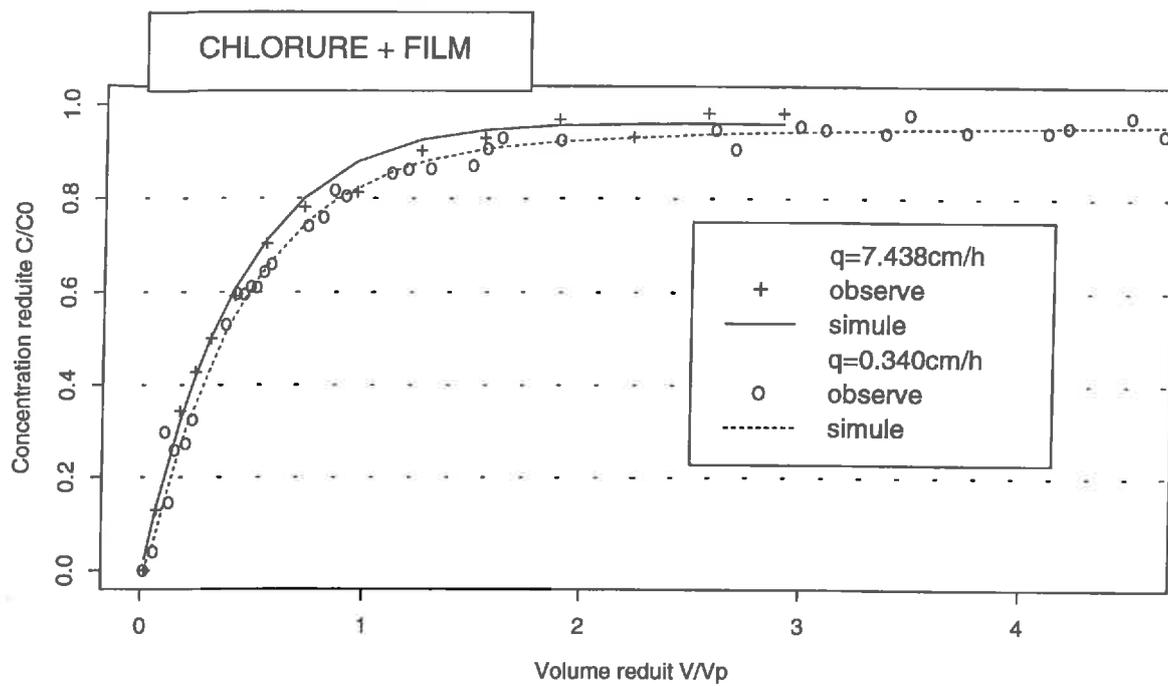


Figure 27: Courbes d'élution du chlorure de calcium simulées par le modèle du premier ordre en considérant la présence d'un film immobile et les paramètres hydrodynamiques du chlorure calés sans film sur la colonne 2 pour deux débits.

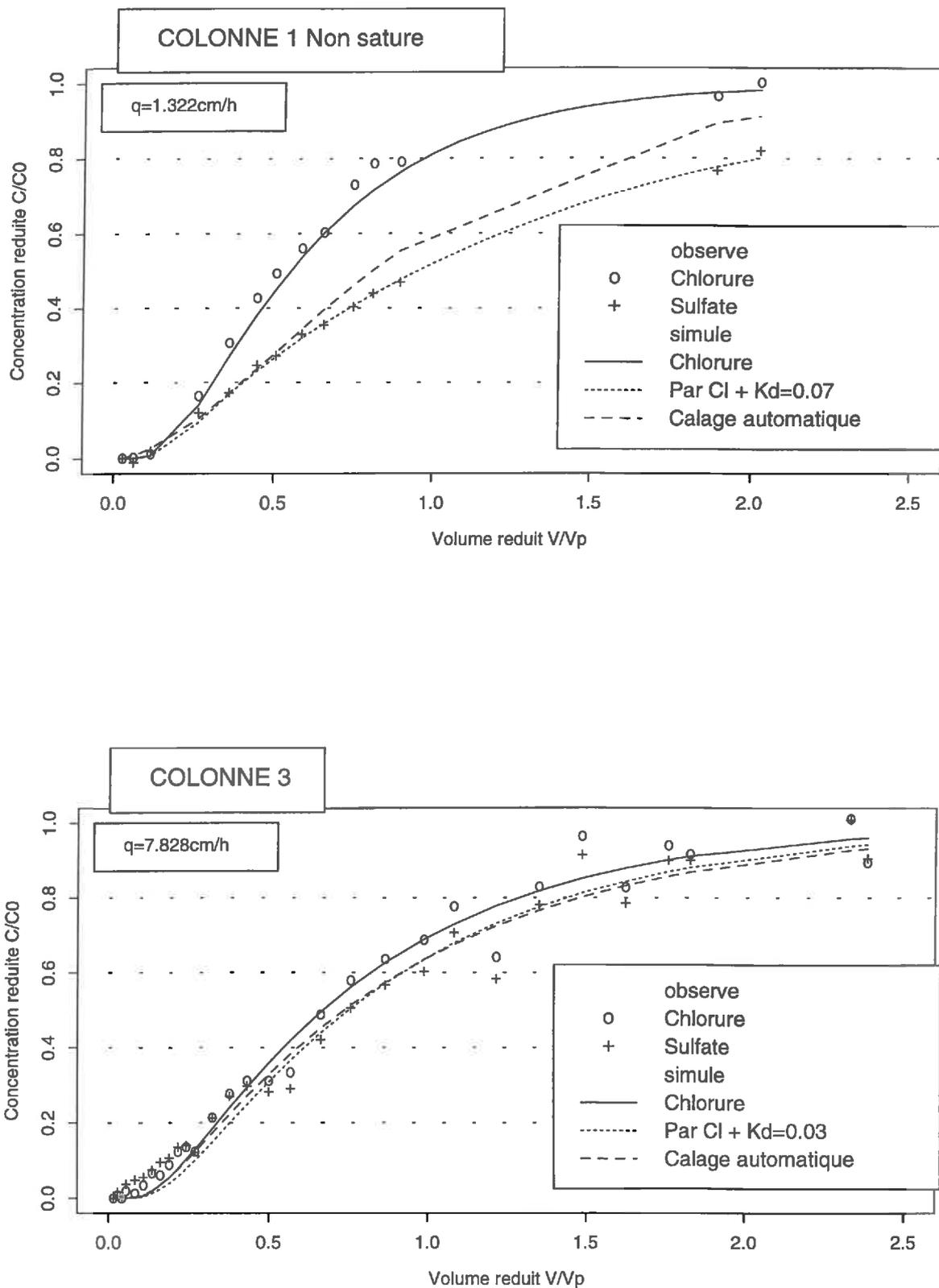


Figure 28: Calage du terme d'adsorption (K_d) du sulfate par le modèle du premier ordre en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure (Par Cl) sur les colonnes 1 et 3.

admis que l'adsorption s'effectue principalement dans les agrégats. Les paramètres hydrodynamiques calés pour le chlorure et les termes d'adsorption supplémentaires utilisés pour caler les courbes du sulfate sont présentés dans le tableau 11.

Tableau 11: Paramètres hydrodynamiques calés avec le modèle du premier ordre pour le chlorure et termes d'adsorption supplémentaires ayant permis le calage des courbes d'éluion du sulfate. NS: non saturé, (-): paramètre non utilisé

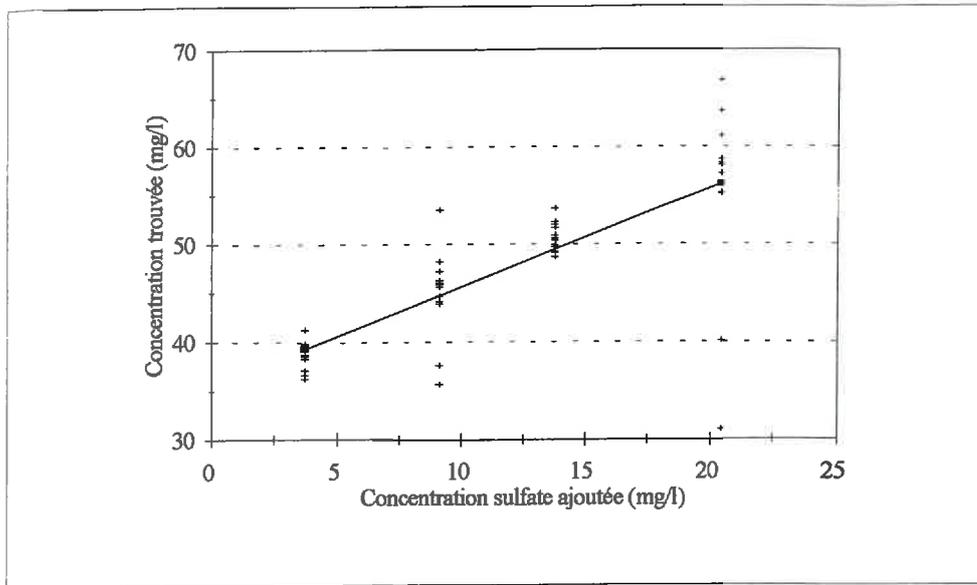
COLONNE	1	2		3
Débit (cm/h)	1.322 NS	7.438	0.340	7.828
Dispersivité	14.27	546.4	132.6	36.24
intervalle de confiance	[7.08 21.47]	[-846.1 1939.]	[96.5 168.8]	[17.31 55.16]
Coeff. d'échange (cm ² /cm ³)	2.6*10⁻³	5.73	0.24	3.9*10⁻³
intervalle de confiance	[-0.40 0.40]	[2.48 8.98]	[0.14 0.35]	[-4.54 4.55]
Pourcentage d'eau mobile	68.39	44.14	49.38	87.48
intervalle de confiance	[61.71 75.08]	[41.05 47.23]	[45.75 53.02]	[75.64 99.32]
Constante d'adsorption calée (cm ² /g)	0.07	0.08	0.12	0.03
largeur du film (cm)	-	0.01	0.01	-
constante d'échange (heures)	-	6.7	6.7	-

La vitesse faible nous permet de caler le paramètre k_{dm} à 0.12 cm²/g et d'obtenir un ajustement correct. Par contre, le calage de k_{dm} pour la vitesse élevée ne permet pas de reproduire parfaitement les points expérimentaux (**figure 26**). Cette impossibilité d'ajustement à la vitesse élevée peut s'expliquer par une étape limitante qui pourrait être une cinétique d'adsorption ou, de la diffusion à travers la couche limite ou dans des petits agrégats. Cette cinétique serait négligeable à l'échelle de temps de l'expérience à vitesse lente (300 heures) mais pas à celle de la vitesse rapide (10 heures).

Le calage de k_{dm} n'a aucune influence sur la courbe quel que soit le k_{dm} associé. Il semble donc que ce n'est pas la diffusion dans les agrégats qui est limitante ou si tel est le cas, les paramètres du chlorure sont sous-estimés par le calage automatique. Les résultats de **HODGES et JOHNSON, (1986)** semblent aussi indiquer que l'adsorption est instantanée et qu'elle est, en fait, limitée par la diffusion dans la phase immobile.

En considérant le transfert à travers un film liquide qui constitue l'étape limitante dans les phénomènes d'adsorption, nous obtenons un calage correct pour les deux expériences (**figure 26**) avec des paramètres d'adsorption similaires. La courbe du chlorure n'étant que peu affectée par la présence de ce film (**figure 27**) dont les paramètres sont présentés dans le tableau 11. il faut noter que la constante de temps associée au film est beaucoup plus petite que celle de diffusion dans les agrégats.

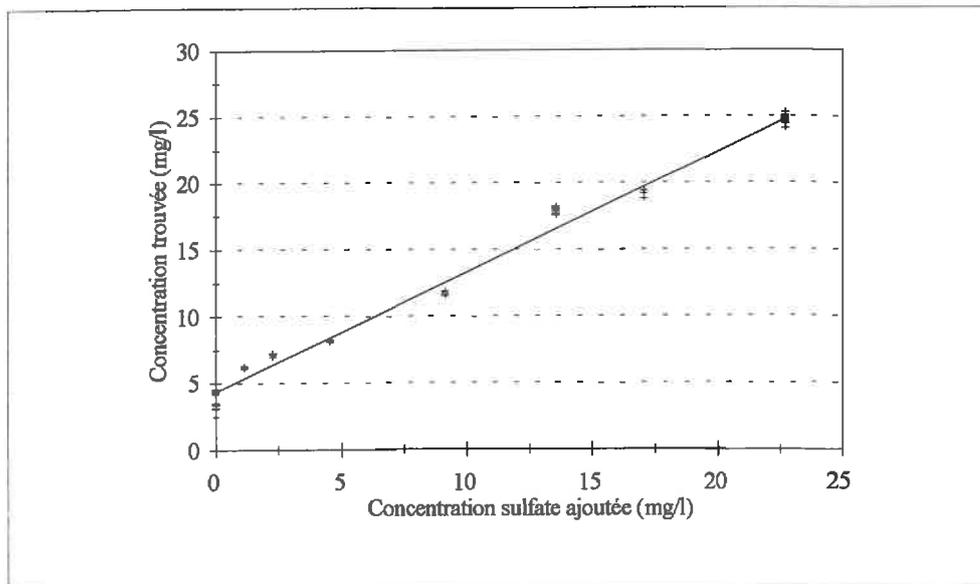
L'introduction d'un terme d'adsorption a également permis de caler les points expérimentaux pour les deux autres colonnes (**figure 28**). Les résultats sont également présentés dans le tableau 11. Il faut noter qu'aucun film n'a été nécessaire dans ces expériences. Cela s'explique par la faible vitesse sur la colonne 1 et par le grand pourcentage d'eau mobile calé et la faible adsorption relevée sur la colonne 3.



Résultats régression :

Constante	35.58826	Coefficient(s) X	1.003824
Erreur std de l'est. de Y	5.524257	Erreur std du coef.	0.129779
R carré	0.565333		
Nombre d'observations	48		
Degrés de liberté	46		

Figure 29: Résultats de la première expérience en batch réalisée avec 20 g de sol et 20 ml d'une solution de sulfate de calcium.



Résultats régression :

Constante	4.374893	Coefficient(s) X	0.896841
Erreur std de l'est. de Y	0.866734	Erreur std du coef.	0.016096
R carré	0.9854		
Nombre d'observations	48		
Degrés de liberté	46		

Figure 30: Résultats de la deuxième expérience en batch réalisée avec 5 g de sol et 40 ml d'une solution de sulfate de calcium et de chlorure de calcium.

2.3.1.4. Confrontation aux résultats d'expériences en réacteur fermé "Batch"

Pour tenter de confirmer les observations en colonnes mais aussi pour quantifier cette adsorption, nous avons réalisé des expériences en Batch. Nous disposions de sol sec prélevé dans les différents horizons en même temps que les colonnes. Nous avons utilisé du sol de l'horizon BT/C qui correspond à l'horizon de la colonne 2. En considérant un soluté adsorbé, on peut écrire le bilan de matière suivant:

$$S_{in}M_s + V_e C_1 = V_e \bar{C}_1 + S_1 M_s \quad (64)$$

où S représente la quantité adsorbée (in) initialement et (1) à l'état final, M_s la masse de sol considérée comme constante au cours de l'expérience, V_e le volume d'eau ajouté et C_1 et \bar{C}_1 les concentrations initiale et finale dans la phase liquide. En faisant l'hypothèse que la quantité adsorbée suit une isotherme linéaire $S=k_d C$ on peut alors écrire:

$$k_{din} C_{in} M_s + V_e C_1 = V_e \bar{C}_1 + k_{d1} \bar{C}_1 M_s \quad (65)$$

On en tire:

$$\bar{C}_1 = \left[1 + \frac{k_{d1} M_s}{V_e} \right]^{-1} \times C_1 + \frac{k_{din} M_s}{V_e + k_{d1} M_s} \times C_{in} \quad (66)$$

où k_{din} et C_{in} sont inconnus.

Une première expérience en Batch a consisté à mélanger 20 g de terre tamisée (< 0.5 mm) avec 20 ml de solution contenant du sulfate. Le soluté a été apporté à 4 concentrations comprises entre 3.5 et 20 mg/l. Pour chaque concentration, 4 échantillons de sol ont été utilisés. Les concentrations du soluté, récupéré par filtration, ont été mesurées à 3 reprises. Cette expérience a révélé la présence dans le sol de sulfate, de chlorure et de nitrate. Ainsi les concentrations en sulfate à la fin de l'expérience étaient comprises entre 40 et 60 mg/l s'éloignant donc de la gamme des concentrations utilisées dans les expériences de déplacement miscible (environ 20 mg/l). La régression linéaire de la concentration finale de la phase liquide en fonction de la concentration initiale a donné une pente très proche mais supérieure à 1 (**figure 29**). D'après l'équation 66, nous trouvons un k_{d1} négatif donc la présence d'une exclusion. C'est en contradiction avec nos résultats en colonnes mais les concentrations n'étant pas les mêmes, il est difficile de tirer des conclusions de ces expériences, d'autant plus que l'intervalle de confiance sur la pente est assez large.

Une deuxième expérience a été menée en mélangeant 5 g de sol sec de l'horizon BT/C avec 40 ml de solution de chlorure et de sulfate de calcium. La concentration d'apport variait de 0 à 20 mg/l sur les 8 échantillons de sol. Après filtration, les mesures ont été effectuées à 6 reprises par électrophorèse capillaire (**figure 30**). La régression linéaire entre la concentration apportée et la concentration mesurée a donné:

$$\bar{C}_1 = 0.9 * C_1 + 4.4 \text{ avec } R^2 > 0.98 \quad (67)$$

En identifiant les équations 66 et 67, il vient $k = 0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ avec $V_e/M_s = 8 \text{ cm}^3/\text{g}$. Il semble donc qu'il existe une adsorption du sulfate avec le sol de nos colonnes dans la gamme de concentrations avec laquelle nous travaillons. Nous ne pouvons pas comparer les résultats numériques car les résultats du calage ne sont pas exprimés dans la même unité. En effet, l'adsorption se situe en surface dans les colonnes et dans les agrégats en batch.

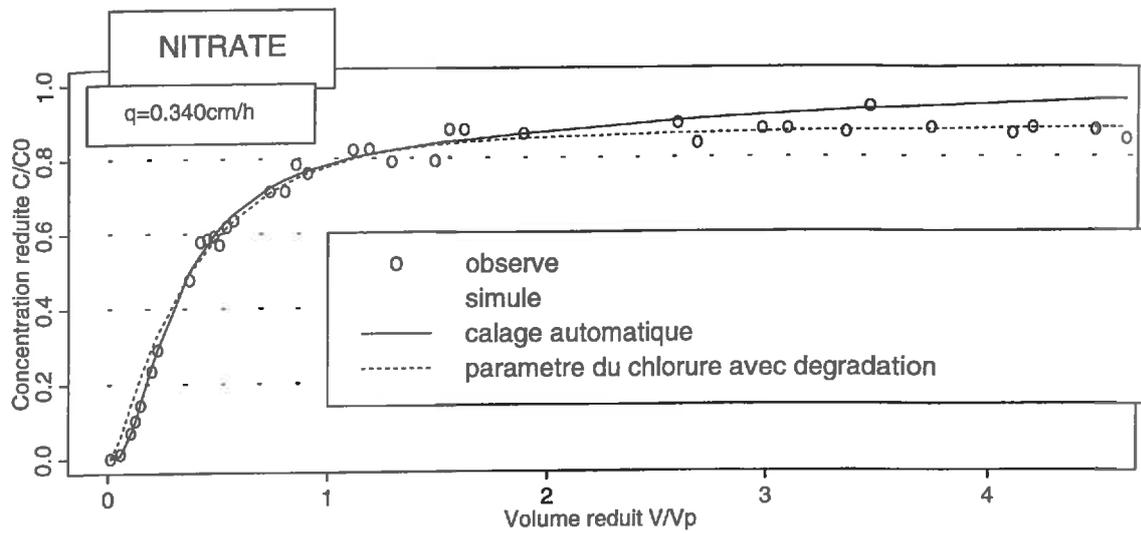


Figure 31: Calage du terme de dégradation du nitrate par le modèle du premier ordre en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure.

2.3.1.5. Conclusions

Les simulations ont permis de reproduire l'observation d'une adsorption du sulfate pour deux débits de la colonne 2. Le calage a permis de bien restituer des courbes pourtant totalement différentes en utilisant quasiment les mêmes paramètres d'adsorption. Une expérience en batch a permis de mettre en évidence cette adsorption à la concentration à laquelle nous travaillons. La valeur inférieure trouvée pour la troisième colonne est à rapprocher des observations de terrain (profil pédologique et analyse physique) et des hypothèses quant aux causes de l'adsorption du sulfate évoquées au § 2.2.1.

2.3.2. Calage de la courbe du nitrate

2.3.2.1. Observations après calage automatique

La courbe d'élution du nitrate, réalisée sur la deuxième colonne à faible débit, a fait apparaître un décalage sensible en fin d'élution avec la courbe du chlorure (concentration en nitrate inférieure à la concentration en chlorure). Le calage d'une courbe simulée sur les points observés n'est pas possible. En effet, la concentration réduite de la courbe simulée continue de tendre vers 1 alors que celle observée est stable à partir de 2 volumes de pores (le tailing n'est pas bien rendu). La stagnation voire la décroissance de la concentration en nitrate observée pour la phase de tailing est probablement dû à un phénomène de dénitrification. Cette expérience ayant duré près de 13 jours, l'observation d'un tel phénomène n'est pas surprenant.

2.3.2.2. Introduction d'un paramètre de dégradation

Nous allons, comme pour le sulfate et pour les mêmes raisons, utiliser les paramètres hydrodynamiques du chlorure calés lors de la même expérience. On considère que le coefficient de diffusion effectif est équivalent pour les ions chlorure et nitrate. Par conséquent, le coefficient d'échange est le même pour les deux ions. On introduit une dégradation du soluté modélisée par une cinétique du premier ordre (cf. chapitre 2 § 2.2.3.2.). Le calage d'une dégradation en phase immobile n'apporte pas de modifications sur les courbes simulées pour des raisons de diffusion limitante déjà invoquées lors de l'adsorption du sulfate. On se limitera donc à la prise en compte d'une dégradation en phase mobile.

2.3.2.3. Résultats

La courbe simulée en tenant compte de la dégradation est présentée (**figure 31**). Un bon ajustement est obtenu lorsque le paramètre est calé à $3 \text{ ng NO}_3 / \text{h} / \text{cm}^3$ de sol sec. Cette valeur correspond à $20 \text{ ng N} / \text{h} / \text{g sol sec}$ en prenant une densité égale à 1.5 g/cm^3 . Selon les concentrations initiales en nitrate et les conditions de température, HENAULT, (1993) obtient des quantités dénitrifiées comprises entre 10 et $100 \text{ ng N} / \text{h} / \text{g sol sec}$. Nous obtenons donc un paramètre cohérent avec les données de la littérature.

Dans les conditions très favorables où nous nous trouvons (milieu saturé, température relativement élevée $\approx 20^\circ\text{C}$), les valeurs de dénitrification devraient être plus élevées. Cependant, les colonnes ont été lessivées lors des expériences précédentes. Le sol ne contenait donc plus de nitrate au début de l'expérience et la dénitrification était inexistante. Cette dénitrification n'a pu redémarrer qu'après l'apport de nitrate au début de l'expérience. Il est probable que ce redémarrage a été progressif en raison du temps de diffusion dans la phase immobile mais aussi du faible nombre de micro-organismes qui devait être présent en ce début d'expérience. Les micro-organismes se sont ensuite multipliés lorsqu'ils ont disposé d'un substrat. Le faible coefficient trouvé par rapport aux conditions expérimentales n'est en fait qu'une valeur moyenne entre le début de l'expérience où la dénitrification était nulle et la fin où elle s'accélérait.

2.3.2.4. Conclusions sur le nitrate

Nous avons observé une dénitrification dans le sol de la colonne 2. Cette dénitrification a pu être reproduite par le modèle avec les paramètres hydrodynamiques du chlorure et un terme de dégradation du premier ordre localisé en phase mobile. Cette expérience montre que l'utilisation de nitrate pour étudier les paramètres hydrodispersifs d'un sol est à proscrire. En effet, lorsque l'expérience est trop longue, une dénitrification biologique se met en place et trouble les observations qui concernent les paramètres hydrodispersifs. Il est préférable, dans le cas d'expériences longues, d'utiliser du chlorure.

2.3.3. Discussion et conclusions

Le modèle du premier ordre permet la restitution des observations du sulfate et du nitrate en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure et un terme de dégradation ou un terme d'adsorption. Cet accord entre simulation et expérience nécessite cependant:

- de localiser l'adsorption du sulfate ou la dégradation du nitrate en phase mobile ou au contact de celle-ci
- d'introduire une étape limitante dans l'adsorption du sulfate, ici par l'intermédiaire d'un film immobile.
- l'utilisation de termes d'adsorption différents suivant les débits sur la colonne 2, le terme d'adsorption calé pour la phase mobile ($0.08 \text{ cm}^2/\text{g}$) étant inférieur à celui calé pour la phase immobile ($0.12 \text{ cm}^2/\text{g}$)

Toutes ces constatations pourraient provenir d'un seul et même phénomène: à savoir la mauvaise prise en compte de la diffusion dans le calage des courbes d'élution du chlorure. Toutes les observations faites pour le chlorure de calcium (biais observés sur les courbes, valeurs irréalistes des paramètres calés) pourraient également provenir de la mauvaise prise en compte de la diffusion. Les résultats de HAYOT (1992) évoqués § 1.2.2.3. sur la mauvaise restitution des courbes expérimentales en utilisant un rayon équivalent pour représenter une distribution d'agrégats semblent confirmer cette hypothèse. Nous allons la tester dans ce qui suit en utilisant le modèle BGF option agrégats sphériques qui donnait de meilleurs ajustements que le modèle du premier ordre pour le chlorure de calcium.

3. SEPARATION EN DEUX CLASSES D'AGREGATS

Nous avons vu que l'hypothèse, pourtant réaliste, selon laquelle la porosité structurale était le siège de l'eau mobile, ne permet pas, en calant la dispersivité et la surface d'échange des agrégats, de reproduire les observations. Par ailleurs, l'ajustement supplémentaire du pourcentage d'eau mobile permet de caler correctement les observations mais les paramètres qui en sont issus sont très différents suivant les débits. Pourtant, le milieu ne change pas entre les différentes expériences et ses caractéristiques hydrodynamiques devraient rester identiques ou du moins très proches. Les résultats de HAYOT (1992) sur l'inadéquation des rayons équivalents pour rendre compte de distributions de taille d'agrégats et le fait que, sur la colonne 1, l'influence du débit est très marquée entre les vitesses 1 et 3 et beaucoup moins entre les vitesses 3 et 5 (cf. § 1.1.2.) semblent indiquer qu'il existe des zones d'eau immobile ayant des vitesses d'échanges avec l'eau mobile plus ou moins rapides. Sur la colonne 2, ces deux phénomènes sont encore amplifiés par la présence probable de gros massifs.

3.1. Choix des classes et des paramètres d'entrées

Sur la colonne 1, nous avons considéré que 40% de la porosité était difficilement accessible (coefficient de diffusion très faible, $3 \cdot 10^{-5}$ cm²/h). Nous avons fixé ce coefficient à 60% sur la colonne 2 et 15% sur la colonne 3. Le coefficient de diffusion effectif de la partie "facilement accessible" de la porosité a été laissé à 0.03 cm²/h.. Les temps caractéristiques de diffusion des deux classes sont donc dans un rapport de 1 à 1000 si les surfaces d'échanges sont les mêmes. Diviser le coefficient de diffusion par X a, en fait, le même effet que diviser la surface d'échange par (\sqrt{X}). La séparation en deux classes d'agrégats, les proportions relatives de ces deux classes ainsi que les coefficients de diffusion pour chaque classe ne trouvent pas leur source dans l'expérimentation. Le but de cette partie est de voir si l'hypothèse d'homogénéité du milieu vis-à-vis de la diffusion n'est pas la cause des problèmes observés (paramètres sans signification physique, biais etc.). Le calage ne concernera que la surface d'échange des deux classes d'agrégats et la dispersivité. Le pourcentage d'eau mobile est fixé par la porosité structurale. Les paramètres d'entrée pour les deux classes sont présentés dans le tableau 12.

Tableau 12: Classes et paramètres d'entrée lors de la modélisation avec deux classes d'agrégats

	COLONNE 1		COLONNE 2		COLONNE 3	
Porosité totale	0.427		0.437		0.466	
Porosité structurale (eau mobile)	0.075		0.071		0.137	
Porosité texturale (eau immobile)	0.380		0.394		0.381	
% volume occupé	Classe 1 60%	Classe 2 40%	Classe 1 40%	Classe 2 60%	Classe 1 15%	Classe 2 85%
Coefficient de diffusion	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-2}$

BGF 2

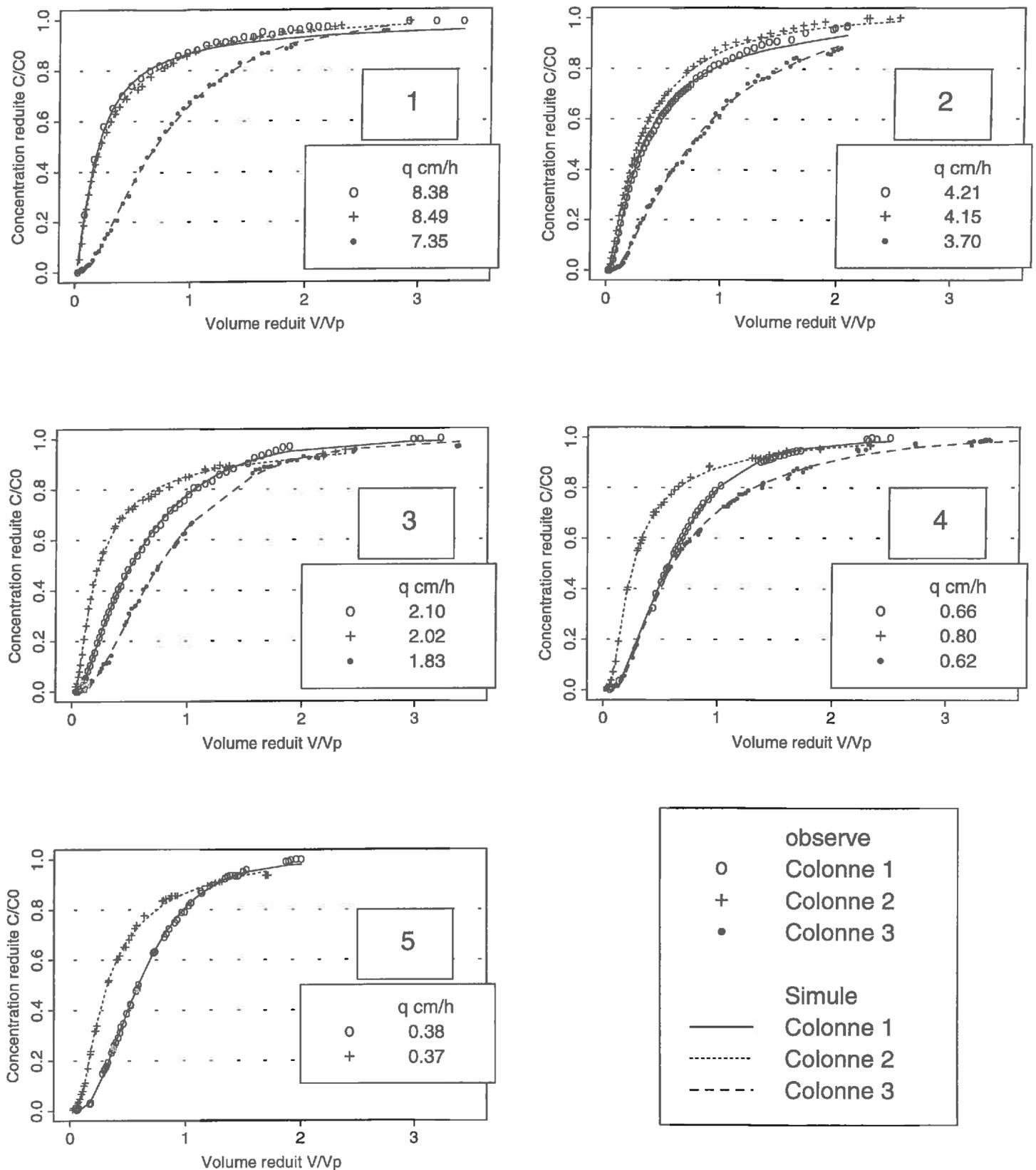


Figure 32: Résultats de la modélisation avec le modèle BGF option SPHERE en fixant l'eau mobile à la porosité structurale et en calant la dispersivité et la surface d'échange pour deux classes d'agrégats pour les trois colonnes et tous les débits (mesure par conductivité électrique).

BGF 2

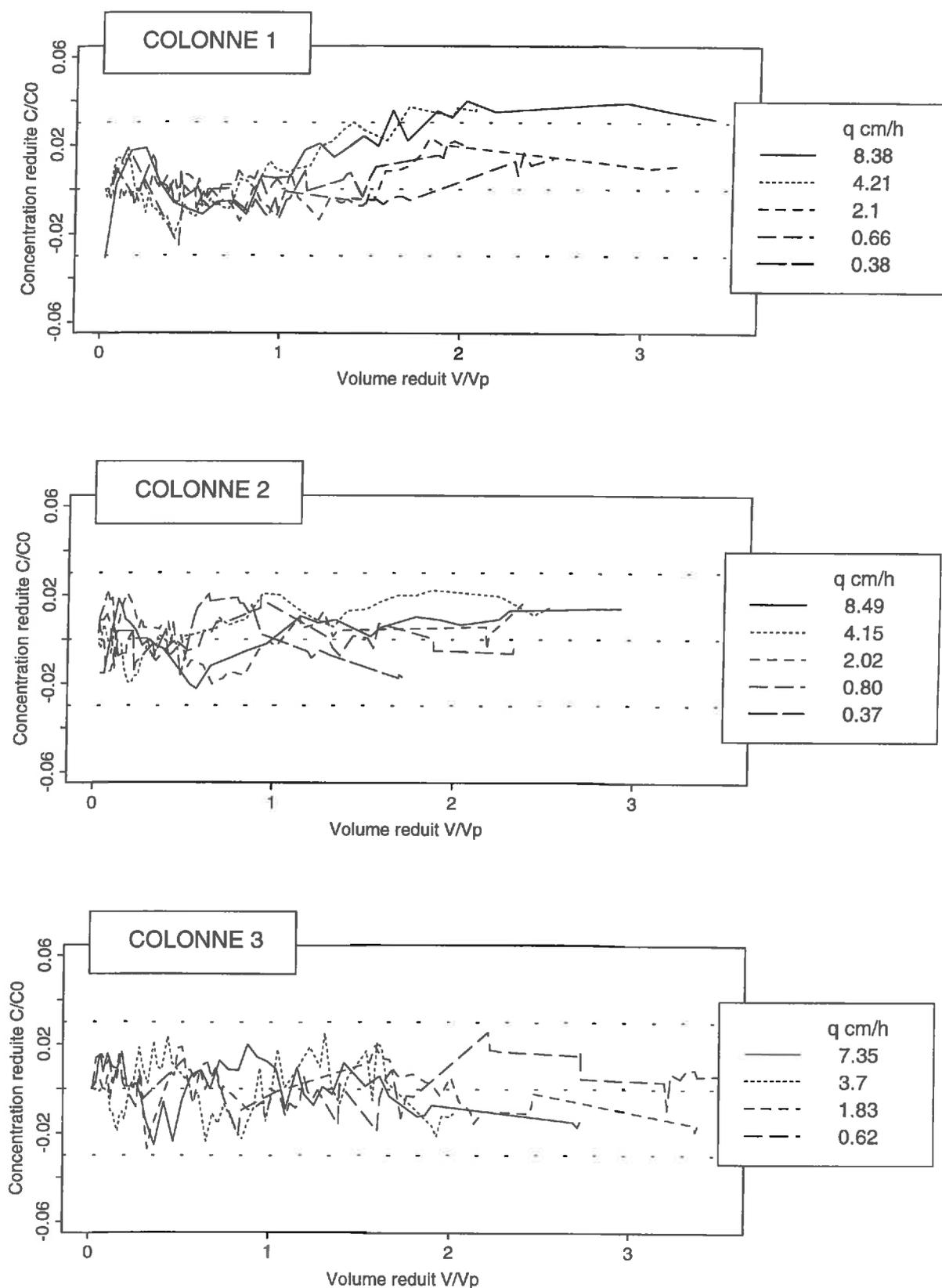


Figure 33: Courbes des résidus (observés-simulés) issues du modèle BGF option SPHERE pour tous les débits des trois colonnes avec deux classes d'agrégats (mesure par conductivité électrique).

Tableau 13: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle BGF option sphère en considérant deux classes d'agrégats.

	COLONNE 1						COLONNE 2						COLONNE 3			
	8.38	4.21	2.1	0.66	0.38		8.49	4.15	2.02	0.80	0.37		7.35	3.70	1.83	0.62
DEBIT q (cm/h)																
Surface d'échange 1	3.4e-3	3.6e-4	4.17	3.31	1.98		0.96	1.3e-3	6.49	6.7e-2	0.89		11.05	75.57	17.37	0.14
"lente" (cm ² /cm ³)	[21.2 21.2]	[4.49 4.49]	[3.27 5.08]	[2.77 3.85]	[1.63 2.33]		[-1.62 3.54]	[-1.31 1.31]	[4.73 8.25]	[-0.33 0.47]	[0.52 1.25]		[3.18 18.91]	[46.55 104.60]	[13.59 21.16]	[-1.46 1.74]
Surface d'échange 2	2.00	2.78	3.85	2.39	2.29		3.69	3.47	1.38	1.18	1.03		5.56	3.59	3.65	1.06
"rapide" (cm ² /cm ³)	[1.28 2.72]	[2.56 3.00]	[3.61 4.10]	[2.17 2.61]	[1.92 2.66]		[3.42 3.96]	[3.27 3.68]	[1.23 1.52]	[1.14 1.22]	[0.98 1.08]		[4.90 6.23]	[3.02 4.16]	[2.78 4.51]	[1.02 1.09]
Dispersivité (cm)	44.55	11.30	8.19	2.80	3.64		46.08	24.30	18.56	7.30	5.87		14.41	16.08	12.79	7.50
	[16.01 73.09]	[9.61 12.98]	[7.04 9.35]	[1.60 4.00]	[2.26 5.01]		[39.68 52.48]	[21.04 27.56]	[16.98 20.15]	[6.67 7.93]	[5.16 6.59]		[11.58 17.24]	[12.80 19.37]	[8.80 16.78]	[6.65 8.34]
Corrélation SE 2 Disp	0.3080	0.6110	0.9341	0.9419	0.9884		0.5232	0.6782	0.4919	0.3999	0.6076		0.9347	0.8694	0.9861	0.6366
résultats régression																
nombre observations	31	57	56	42	51		33	46	42	39	47		46	58	61	66
variance des résidus	6.1e-4	8.2e-5	6.4e-5	6.4e-5	7.6e-5		1.2e-4	1.5e-4	1.2e-4	6.0e-5	1.5e-4		1.3e-4	1.7e-4	9.9e-5	1.1e-4
pente régression	0.9469	0.9798	0.9940	1.0010	0.9951		0.9907	0.9752	0.9981	1.0028	1.0094		1.0101	0.9965	1.0046	1.0026
ordonnée à l'origine	0.0285	0.0080	0.0030	-0.0013	0.0016		0.0050	0.0120	0.0012	-0.0030	-0.0067		-0.0063	0.0024	-0.0022	0.0048
coefficient de corrélation	.99794	.99865	.99975	.99959	.99970		.99933	.99964	.99933	.99971	.99943		.99954	.99914	.99969	.99960
(coefficient de corrélation) ²	.99589	.99731	.99950	.99919	.99939		.99866	.99928	.99866	.99942	.99886		.99908	.99828	.99937	.99920

3.2. Simulation en utilisant les expériences avec du Chlorure de calcium

3.2.1. Analyse de l'ajustement

Les résultats de l'ajustement sont présentés sur la **figure 32** et dans le tableau 13.

En comparaison avec l'ajustement présenté en 1.2.2. et au regard des variables statistiques, il semble que les résultats soient meilleurs. Cela s'observe notamment sur la colonne 2 où le coefficient de corrélation au carré est supérieur à 0.9986 pour toutes les expériences. La courbe des résidus (**figure 33**) montre que l'ajustement est bien meilleur pour les colonnes 1 et 2 notamment en début d'élution où on n'observe plus les biais qui existaient par calage de l'eau mobile. On note toutefois un biais sur la colonne 1 à partir d'un volume de pore ou les concentrations simulées sont systématiquement inférieures aux concentrations observées comme elles l'étaient déjà en calant le pourcentage d'eau mobile. Ce biais est peut-être causé par le changement d'horizon qui s'opère dans la colonne 1. En effet le bas de la colonne contient du sol de l'horizon BT/C qui est plus structuré que l'horizon supérieur. L'influence de cette partie très structurée peut se faire ressentir de façon importante en fin d'élution car les échanges sont plus lents que dans la partie supérieure. On peut également signaler que ce biais n'est pas très important au regard de la méthode de mesure utilisée. La conductivité électrique ne permet pas d'affirmer que les concentrations en chlorure de calcium sont égales en entrée et en sortie ou si d'autres substances provenant du sol s'ajoutent au cours du transfert. Les résultats issus de l'électrophorèse semblent l'indiquer en étant très légèrement inférieurs à ceux obtenus grâce à la conductivité électrique (annexe **figure A4**).

De l'analyse des résultats numériques (tableau 13), deux constatations s'imposent:

La dispersivité calée est beaucoup plus faible que celle issue des précédents ajustements. Le coefficient de dispersion qui en résulte est également plus faible même si la vitesse moyenne de l'eau mobile est plus élevée.

La surface d'échange de la porosité dite "accessible" est beaucoup mieux définie et surtout plus stable avec le débit. Elle correspond à des rayons d'agrégats équivalents cohérents avec la structure observée. On obtient, suivant le débit, des rayons compris entre 0.78 et 1.5 cm sur la colonne 1 et entre 0.81 et 2.91 cm sur la colonne 2. Ce rayon équivalent augmente lorsque le débit diminue sur la deuxième colonne. Cela est sans doute causé par une agitation de l'eau supérieure à forte vitesse. Cette agitation permet un mélange plus important à l'interface des eaux mobile et immobile et facilite les échanges.

Si l'on fixe la surface d'échange de la partie échangeant difficilement en fonction de la structure du sol pour chaque colonne, les valeurs de la dispersivité et de la surface d'échange de la zone échangeant facilement résultant de l'ajustement sont très peu différentes.

3.2.2. Utilisation des expériences de reprise d'écoulement

Les sorties du modèle fournissent un profil des concentrations moyennes dans les macropores et la matrice au cours du temps. Ce profil est intéressant pour l'étude des expériences de reprise d'écoulement car il fournit les concentrations moyennes dans les deux phases en fin d'expériences. Ainsi, il est possible de confronter les observations aux sorties du modèle. Les expériences réalisées sur les colonnes 1 et 2 à vitesses lentes pour le chlorure fournissent les résultats présentés dans le tableau 14.

Tableau 14: Résultats des expériences de reprises de l'écoulement. Simulations issues du modèle BGF option sphère.

	COLONNE 1		COLONNE 2			
expérience	5		5			
débit	0.38 cm/h		0.37 cm/h			
% d'échange rapide	60%		40%			
surface d'échange calée	2.29 cm ² /cm ³		1.03 cm ² /cm ³			
Temps d'arrêt	48 heures		22 heures			
	observé	simulé		observé	simulé	
		Mpores	agrégats		Mpores	agrégats
concentration réduite en fin d'expérience	1.00	0.98	0.97	0.94	0.95	0.89
		gradient 0.01			gradient 0.06	
concentration réduite observée après reprise	0.996				0.89	
écart observé fin-reprise	≈ -0.00				≈ -0.05	

La concentration des agrégats correspond à la concentration de la classe d'agrégats échangeant facilement du soluté. On remarque que le non équilibre physique était très faible à la fin de l'expérience sur la colonne 1 (0.01) alors qu'il était assez important sur la colonne 2 (0.06). La diminution de la concentration en phase mobile observée après la période d'arrêt sur la colonne 2 (0.05) s'explique par l'équilibration des concentrations entre les macropores et la phase échangeant rapidement. Cette diminution de concentration dans la phase mobile correspond à 0.04 C/C_0 si l'équilibration est complète car le volume poral des agrégats échangeant facilement correspond à 2 fois celui de la porosité structurale. Les résultats observés sur les deux colonnes sont donc cohérents avec les paramètres calés concernant la diffusion.

Les mesures réalisées lors de la reprise de l'écoulement sur l'expérience 9 de la colonne 2 où le chlorure était associé au nitrate (tableau 4) confirment les précédentes observations. La reprise de l'écoulement n'a pas fait apparaître de changements significatifs de la concentration en chlorure. D'après les simulations, à la fin de l'expérience, l'équilibre est obtenu entre la classe rapide et les macropores (≈ 0.98). Les échanges ne s'effectuent alors que très lentement avec l'autre classe ce qui explique que la concentration en chlorure ne diminue que très lentement et qu'aucune variation ne soit décelée.

Les petites surfaces d'échanges calées en supposant l'existence d'une seule classe d'agrégats ne permettaient pas d'expliquer la variation de concentration observée après reprise de l'écoulement sur l'expérience 5 de la colonne 2.

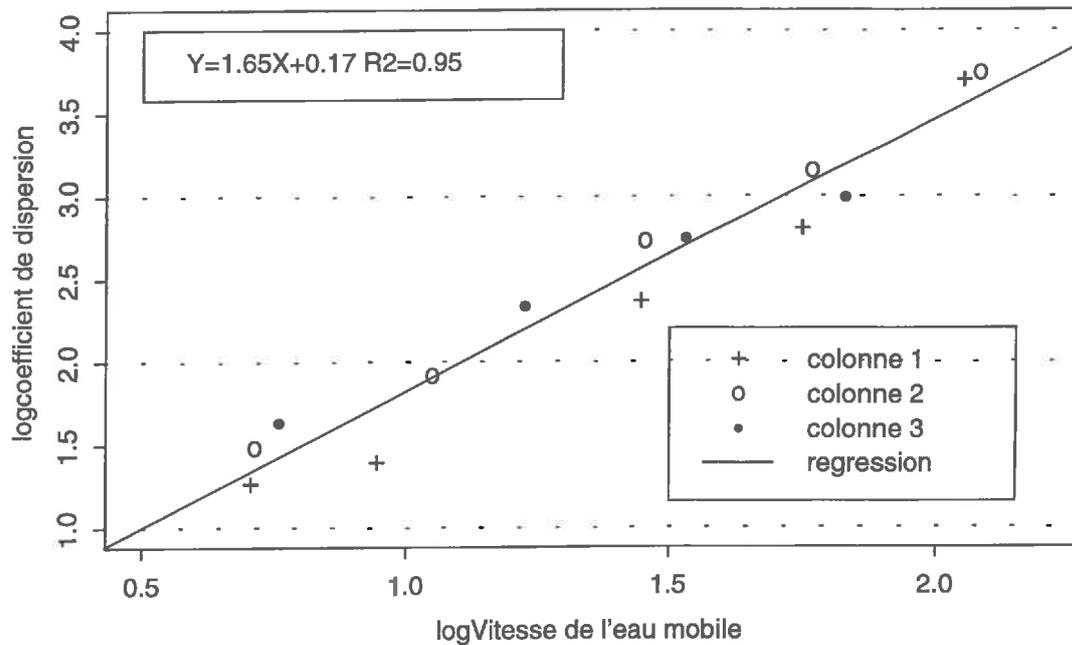


Figure 34: Relation entre le coefficient de dispersion et la vitesse de l'eau mobile obtenus par le modèle BGF option SPHERE en calant la dispersivité et la surface d'échange pour deux classes d'agrégats.

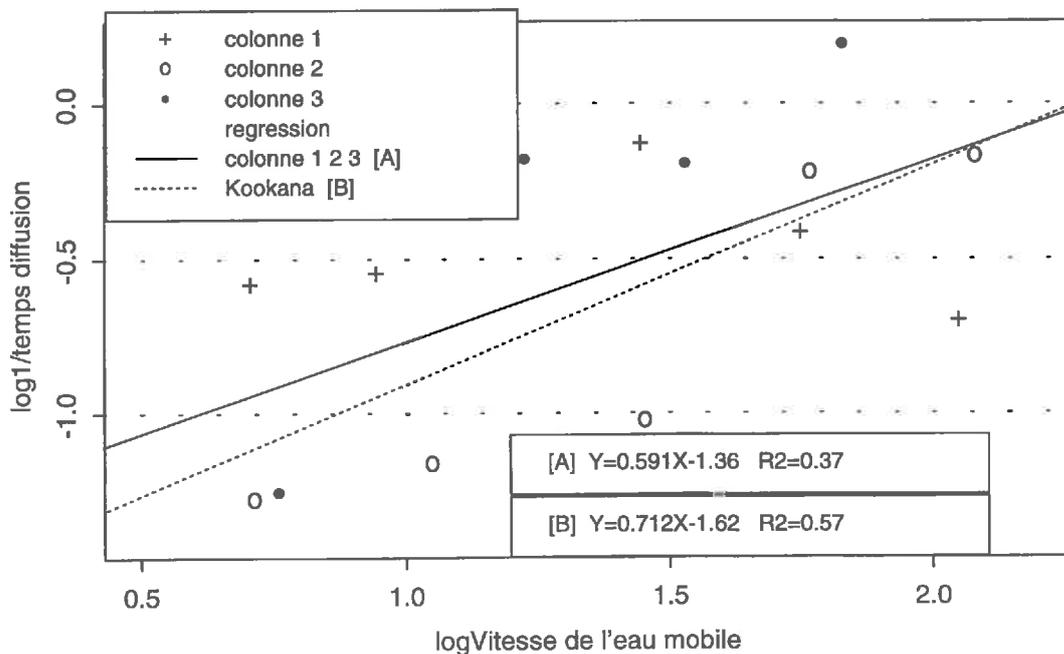


Figure 35: Relation entre le coefficient d'échange et la vitesse de l'eau mobile obtenus par le modèle BGF option SPHERE en calant la dispersivité et la surface d'échange pour deux classes d'agrégats.

3.2.3. Relation entre le coefficient de dispersion et la vitesse de l'eau mobile

On a vu § 1.2.1.4.2. que le logarithme du coefficient de dispersion était relié au logarithme de la vitesse. En utilisant deux classes d'agrégats, la relation s'écrit pour l'ensemble des 3 colonnes:

$$D = 1.495 \times V^{1.65} \text{ avec } R^2 = 0.952$$

Pour chaque colonne la relation s'écrit:

$$\text{Colonne 1: } D = 0.666 \times V^{1.80} \text{ avec } R^2 = 0.972$$

$$\text{Colonne 2: } D = 1.741 \times V^{1.67} \text{ avec } R^2 = 0.996$$

$$\text{Colonne 3: } D = 5.077 \times V^{1.29} \text{ avec } R^2 = 0.987$$

La **figure 34** représente cette relation. On avait obtenu le même genre de relation avec une seule classe d'agrégats. Pour les colonnes 1 et 2, l'exposant de V est proche de 2, signe de la présence de zones d'eau stagnantes. Il est proche de 1 pour la colonne 3 car le non équilibre physique est faible. Pour les colonnes 1 et 2 le coefficient de V est plus petit que celui obtenu en ne considérant qu'une classe.

3.2.3. Relation entre le coefficient d'échange et la vitesse de l'eau mobile

En utilisant une classe d'agrégats, nous avons comparé nos résultats à ceux rassemblés par **KOOKANA et al., (1993)**. Nous avons constaté que le coefficient d'échange calé avec le modèle du premier ordre était plus d'un ordre de grandeur en deçà des résultats de ces auteurs. Nous avons cherché à relier le logarithme du coefficient d'échange de la classe dite "rapide" au logarithme de la vitesse de l'eau mobile. Les expériences réalisées par conductivité électrique sur les trois colonnes nous permettent d'établir la relation suivante:

$$\log \alpha = 0.591 \times \log(V_m) - 1.361 \text{ avec } R^2 = 0.37$$

Le coefficient de corrélation est faible mais on constate que l'augmentation du coefficient d'échange avec la vitesse existe encore. On constate aussi que les valeurs calées pour cette classe "rapide" sont du même ordre de grandeur que celles obtenues sur des milieux non structurés (**figure 35**). L'évolution de ce coefficient d'échange avec la vitesse de l'eau mobile est intéressante.

Sur la colonne 1 le débit augmentant, on observe d'abord une augmentation du coefficient d'échange entre les trois plus faibles débits, puis une diminution entre les trois forts. L'augmentation de ce coefficient peut être causée par une agitation supérieure favorisant les échanges lorsque le débit augmente. Mais, lorsque le débit dépasse un certain seuil, la proportion d'eau passant dans les plus gros pores augmente et les échanges sont donc moins rapides.

Sur la colonne 2, le coefficient d'échange augmente également entre les trois plus faibles débits. Lorsque la vitesse dépasse un certain seuil, le coefficient d'échange devient beaucoup plus important. Cela peut traduire en fait l'incapacité du modèle à ajuster les observations aux deux plus forts débits ou une très grande agitation à cette vitesse.

Sur la colonne 3, le coefficient d'échange du plus faible débit est très faible par rapport aux trois autres. Ceci peut s'expliquer soit par un problème expérimental soit par un changement des chemins de transfert ou encore par une diminution de la proportion d'eau mobile à cette vitesse qui pourrait allonger les chemins de diffusion.

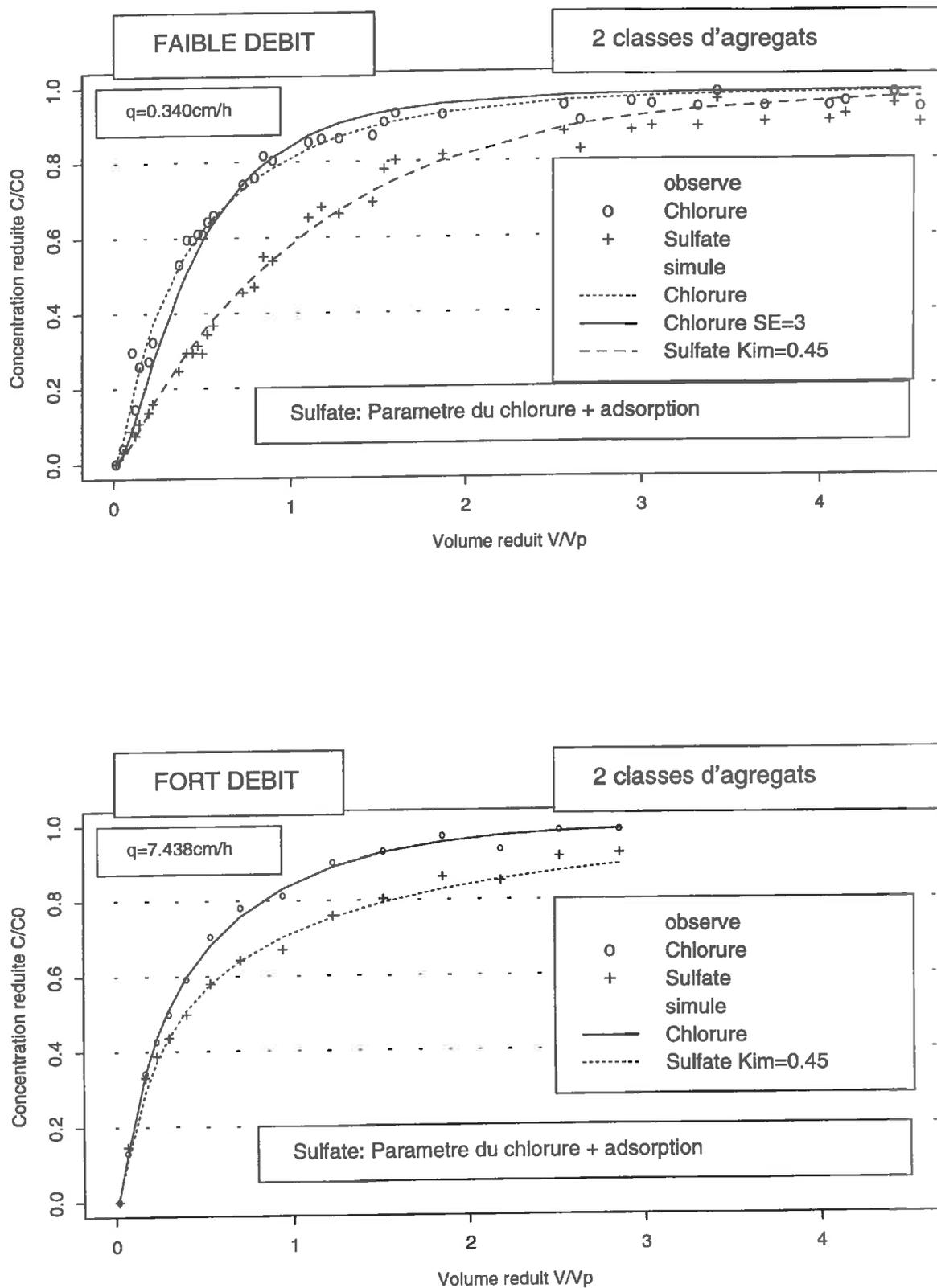


Figure 36: Calage du terme d'adsorption, (Kim) en phase immobile, du sulfate par le modèle BGF option SPHERE en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure sur la colonne 2 obtenus avec deux classes d'agregats.

3.3. Utilisation des solutés interactifs (sulfate et nitrate)

On a constaté § 2.1.4. et § 2.1.5. que le calage des courbes du sulfate et du nitrate par le modèle du premier ordre en utilisant les paramètres hydrodispersifs du chlorure n'était possible qu'en localisant l'adsorption ou la dégradation au contact de la phase mobile. La présence de ces mêmes phénomènes en phase immobile n'avait aucune influence car le temps caractéristique de diffusion calé pour le chlorure était très grand et donc la diffusion limitante. Les quantités stockées dans la matrice issues des simulations en sont la preuve. Elles représentent moins de 1% de la quantité totale stockée dans la porosité. L'ajout d'un terme d'adsorption ou de dégradation dans cette phase ne pouvait donc rien changer.

Il est intéressant d'étudier si l'utilisation de 2 classes d'agrégats permet d'ajuster les courbes du sulfate et du nitrate en utilisant les paramètres du chlorure. On vérifiera également que les termes d'adsorption du sulfate (localisés en phase immobile) sont identiques à vitesses rapide et lente sur la colonne 2. Nous ne calerons pas le pourcentage d'eau mobile pris comme égal à la porosité structurale. Les classes sont les mêmes que celles décrites au § 2.2.4.1.. Le coefficient de diffusion effectif du sulfate est pris égal à 0.015 cm²/h.

3.3.1. Le sulfate

Le calage des courbes du chlorure donne les résultats présentés dans le tableau 21.

Tableau 15: Paramètres hydrodynamiques calés avec le modèle BGF option sphère pour le chlorure et utilisés pour caler le terme d'adsorption du sulfate en utilisant deux classes d'agrégats. NS: non saturé

COLONNE	1	2	3	paramètres du	
Débit	1.322 NS	7.438	0.340	7.828	Chlorure
Dispersivité	1.28	43.68	32.29	9.24	
intervalle de confiance	[-0.73 3.30]	[21.79 65.56]	[9.80 54.77]	[12.27 17.25]	
Surface d'échange 1 (cm²/cm³)	3*10⁻⁴	4.07	3.68	0.40	
intervalle de confiance	[-5.96 5.96]	[-0.13 8.26]	[2.19 5.16]	[-42.3 42.4]	Sulfate
Surface d'échange 2 (cm²/cm³)	2.89	5.43	1.20	4.97	
intervalle de confiance	[2.28 3.50]	[4.43 6.44]	[0.78 1.62]	[2.89 7.04]	
Constante d'adsorption calée (cm³/g)	0.45	0.45	0.45	0.10	

La constante de partage est ajustée manuellement à 0.45 cm³/g pour l'expérience à vitesse rapide de la colonne 2 (**figure 36**). Cette même valeur ne permet pas d'ajuster parfaitement l'expérience à vitesse lente. La diffusion calée pour le chlorure semble être trop limitante. Nous avons donc conservé la constante d'adsorption de 0.45 cm³/g et calé manuellement la surface d'échange de la zone "accessible" en fixant la dispersivité à 30 cm et la surface d'échange de la zone difficilement accessible à 3 cm²/cm³. Nous avons obtenu un bon ajustement de la courbe du sulfate pour une surface d'échange de 3 cm²/cm³ (**figure 36**). En utilisant ensuite ces mêmes valeurs sans adsorption, on constate que la courbe simulée obtenue (Chlorure SE = 3) s'ajuste bien aux données expérimentales du chlorure (**figure 36**).

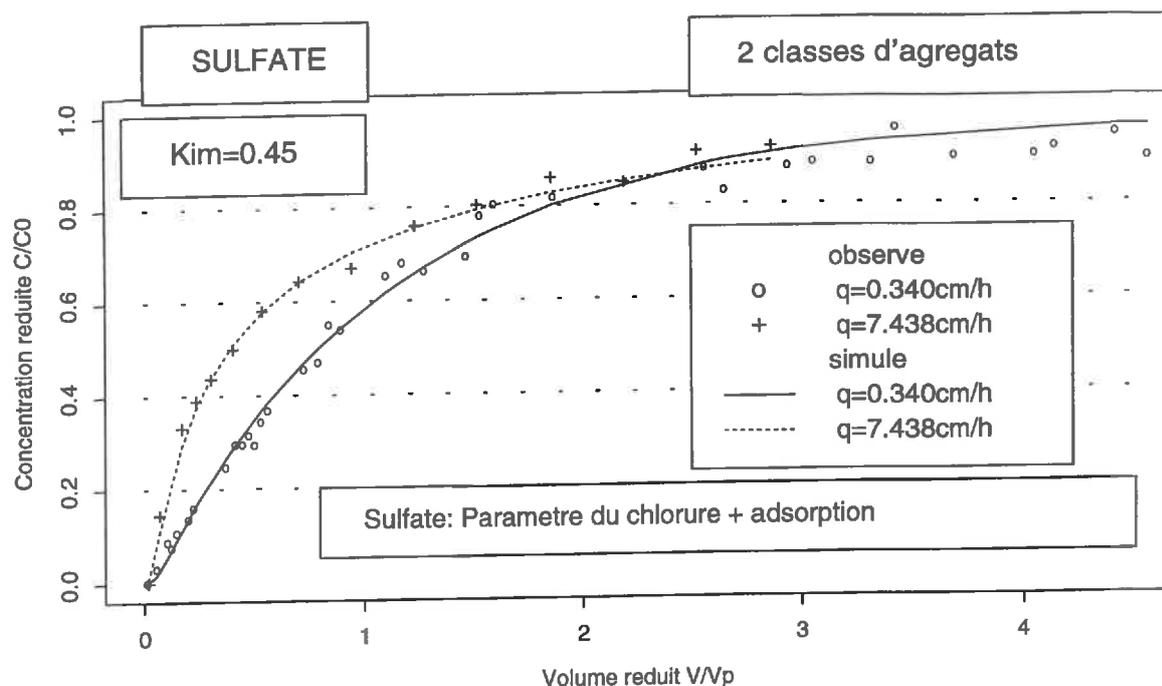


Figure 37: Courbes d'éluion simulées du sulfate par le modèle BGF option SPHERE en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure obtenus pour deux classes d'agregats pour les deux débits de la colonne 2.

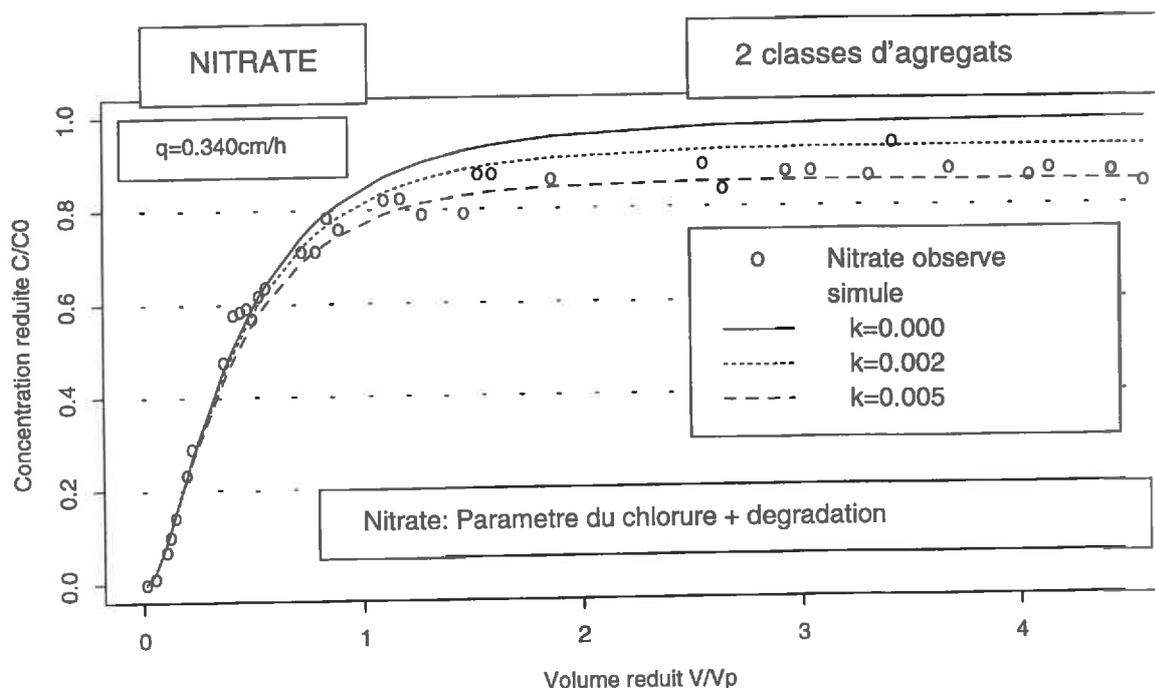


Figure 39: Calage du terme de dégradation du nitrate par le modèle BGF option SPHERE en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure obtenus pour deux classes d'agregats sur la colonne 2.

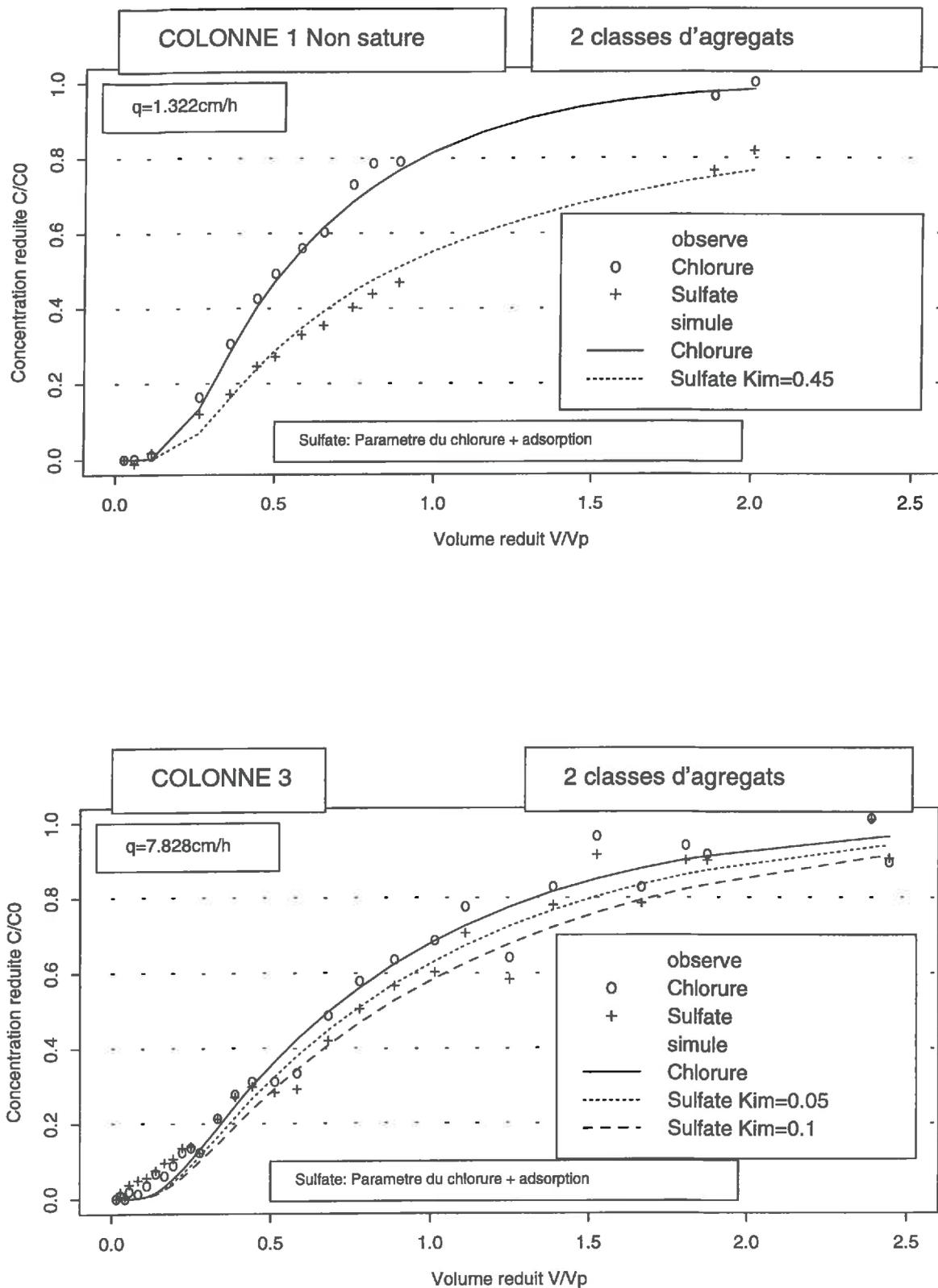


Figure 38: Calage du terme d'adsorption du sulfate par le modèle BGF option SPHERE en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure obtenus pour deux classes d'agregats sur les colonnes 1 et 3.

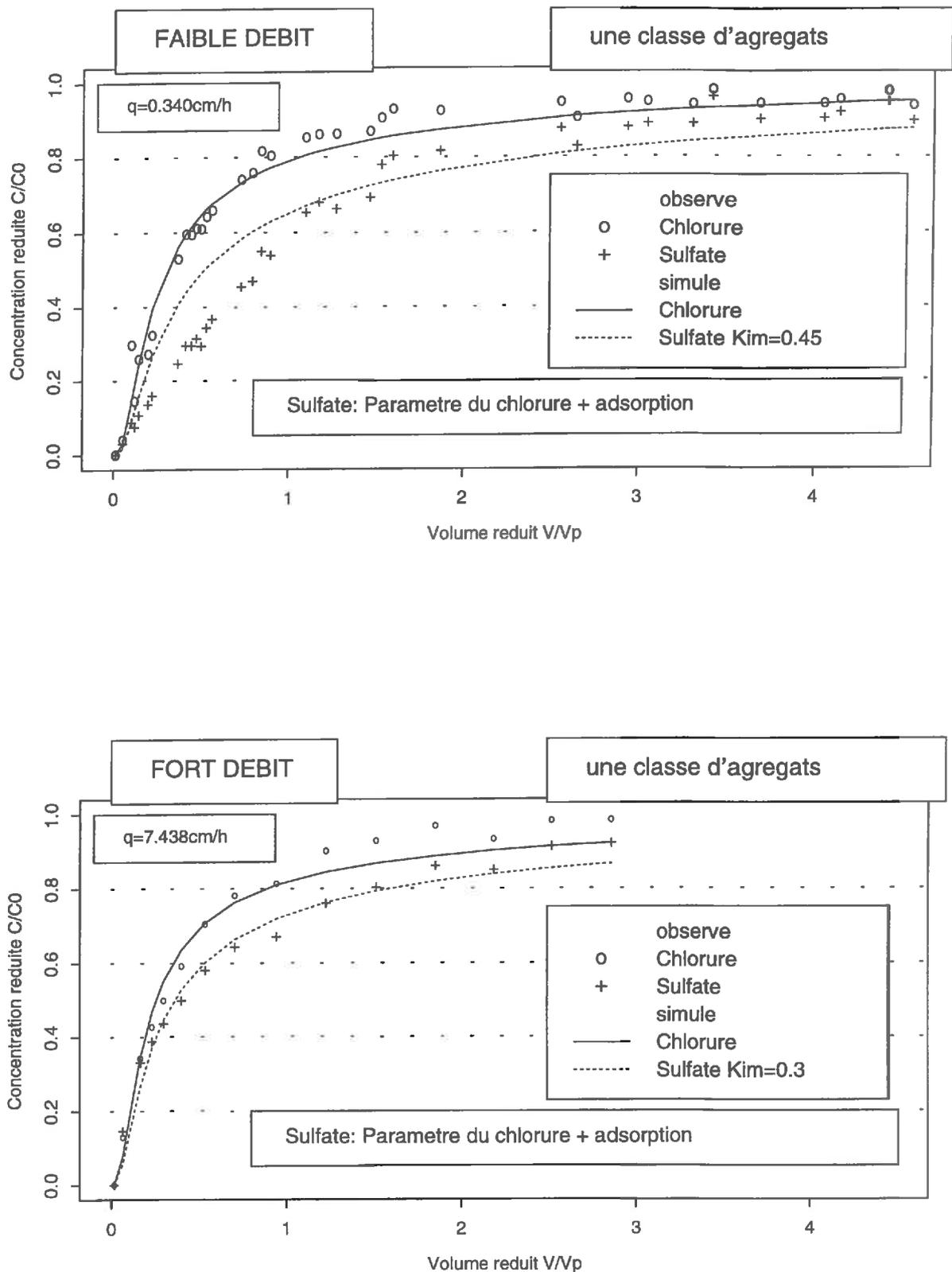


Figure 40: Calage du terme d'adsorption du sulfate par le modèle BGF option SPHERE en utilisant les paramètres hydrodynamiques du chlorure obtenus pour une classe d'agregats sur la colonne 2.

Les courbes du sulfate sont donc reproduites très correctement en utilisant les paramètres hydrodynamiques déterminés avec le chlorure et **un terme d'adsorption localisée en phase immobile pour le sulfate**. Il est également important de constater que le même paramètre d'adsorption permet de reproduire les courbes du sulfate qui sont pourtant très différentes suivant le débit (**figure 37**).

Les courbes du sulfate ont été calées de la même façon pour les colonnes 1 et 3. La valeur calée pour la colonne 1 en condition non saturée est identique à celle de la colonne 2 ($0.45 \text{ cm}^3/\text{g}$). la valeur calée pour la colonne 3 est beaucoup plus faible (entre 0.05 et $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$) (**figure 38**).

La valeur calée pour les colonnes 1 et 2 est moitié moindre que celle déterminé lors de l'expérience en Batch. La finesse des agrégats utilisés dans cette expérience en est certainement la cause. En effet, cela permet à un plus grand nombre de sites d'être "actifs" alors que dans la colonne, la structure en agrégats ou en mottes empêche le contact du soluté avec tous les sites. La valeur 5 fois plus faible observée sur la troisième colonne est sans doute une conséquence du mode d'adsorption du sulfate évoqué § 2.2.1..

3.3.2. Le nitrate

De la même façon que pour le sulfate, on utilise les paramètres obtenus pour le chlorure tableau 15 pour caler le paramètre de dégradation pour le nitrate. Ce paramètre est calé manuellement à $5 \text{ ng NO}_3 / \text{h} / \text{cm}^3$ de sol (**figure 39**). La courbe obtenue avec le paramètre $2 \text{ ng NO}_3 / \text{h} / \text{cm}^3$ de sol montre bien que la valeur qui est calée est en fait une moyenne entre le début et la fin de l'élution. La valeur $5 \text{ ng NO}_3 / \text{h} / \text{cm}^3$ de sol correspond à environ $28 \text{ ng N} / \text{h} / \text{g}$ de sol sec. On obtient toujours des résultats cohérents avec ceux de HENAULT (1993) en utilisant 2 classes d'agrégats.

3.3.3. Comparaison avec les résultats en utilisant une classe d'agrégats.

La **figure 40** représente les courbes obtenues par calage sur les observations du chlorure, en fixant l'eau mobile à la porosité structurale, et les courbes d'élution du sulfate calées en utilisant les paramètres du chlorure et une adsorption. On constate que le calage des courbes du chlorure pour les deux débits n'est pas satisfaisant. Ils présentent tous les deux un biais à partir d'un volume de pore. En utilisant les paramètres hydrodynamiques calés avec le chlorure et en ajoutant un terme d'adsorption, on constate que l'on parvient à restituer la courbe du sulfate à vitesse rapide avec une constante de partage égale à $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ mais on ne parvient pas à reproduire la courbe obtenue pour un débit plus faible. Lorsque le transfert interne est limitant, la diffusion est mal prise en compte.

3.4. Discussion et conclusions sur l'utilisation de deux classes

En utilisant deux classes d'agrégats et en fixant l'eau mobile dans la porosité structurale, l'ajustement des courbes d'élution du chlorure de calcium a été réalisé par calage de la dispersivité et de la surface d'échange des agrégats pour toutes les vitesses des 3 colonnes. Il est difficile de juger la différence de qualité d'ajustement entre l'utilisation de deux classes et le calage de l'eau mobile. Néanmoins, au regard des variables statistiques, il semble que l'utilisation de ces deux classes fournisse un meilleur ajustement. Cependant, cette différence est très certainement inférieure à la précision des mesures expérimentales. La qualité de l'ajustement n'est donc pas un critère suffisant.

Les valeurs des paramètres calés sont plus importantes pour juger de la qualité de l'ajustement. En effet, la dispersivité ajustée en utilisant deux classes est toujours inférieure à la longueur de la colonne et est donc physiquement plus réaliste que les valeurs issues d'une classe. Les valeurs de la surface d'échange et du rayon équivalent des zones immobiles échangeant facilement sont beaucoup plus cohérentes avec la structure observée.

Les résultats du calage des courbes d'élution du sulfate et du nitrate sont très intéressants. En utilisant une classe d'agrégats et le modèle du premier ordre, le calage de ces données a été réalisé en supposant que les interactions étaient localisées en phase mobile (§ 2.3.1.3.) et en supposant la présence d'un film immobile. En fixant la porosité mobile, le calage n'a pu être réalisé pour le faible débit de la colonne 2. Par contre, l'utilisation des deux classes d'agrégats a permis de caler les courbes du sulfate pour deux débits avec le même paramètre d'adsorption, localisé en phase immobile.

Au regard de ces résultats, il apparaît que le calage, en utilisant une classe d'agrégats en milieux structurés, c'est à dire un seul temps caractéristique de diffusion, peut fournir de bons ajustements mais avec des paramètres difficiles à relier au milieu. Par contre, l'utilisation de deux classes fournit de meilleurs ajustements avec des paramètres plus en rapport avec le milieu. Il apparaît également que l'utilisation de solutés interactifs peut mettre en évidence ces problèmes d'ajustement.

CONCLUSIONS

CONCLUSIONS GENERALES ET PERSPECTIVES

Les expériences de déplacements miscibles, conduites sur les colonnes de sol non remanié, ont permis de comprendre le fonctionnement du sol et d'acquérir les paramètres de transport caractéristiques du milieu étudié. En particulier, l'utilisation du chlorure de calcium, dans les expériences de traçage, a démontré la grande influence des chemins d'écoulements préférentiels dans le transfert de solutés. Les expériences menées au champ par NEEL (1996) ont confirmé que les résultats, obtenus pour la plupart en condition saturée, pouvaient être étendus à des conditions d'écoulement non saturé pour des teneurs en eau proches de la saturation. Les modèles de transfert de solutés reproduisent assez fidèlement les courbes d'éluion en calant plusieurs paramètres. La valeur de ces paramètres est malheureusement souvent impossible à relier aux caractéristiques du sol et parfois dénuée de toute signification physique.

La comparaison entre les ajustements des différents modèles utilisés est intéressante pour juger des progrès accomplis, depuis l'introduction du modèle dispersif-convectif, et de ceux qu'il reste à accomplir. La prise en compte d'un échange entre une phase immobile et une phase mobile permet d'améliorer sensiblement la qualité de l'ajustement. Toutefois le paramètre d'échange du premier ordre (α) est difficile à estimer et est souvent considéré comme le paramètre "boite noire" de l'ajustement. La prise en compte un peu plus déterministe de la diffusion en phase immobile permet d'éliminer ce paramètre α et d'améliorer encore la qualité de l'ajustement. Cependant, le calage de trois paramètres pour les modèles du premier ordre et le modèle BGF et de deux paramètres pour le modèle LEA rend difficile l'utilisation de ces modèles comme outil de prédiction ou même de compréhension.

L'utilisation de solutés (sulfate et nitrate) impliqués dans des processus d'adsorption ou de dégradation a permis de mettre en évidence les problèmes de calage qui n'étaient pas visibles sur la qualité de l'ajustement du traceur parfait qu'est le chlorure. En effet, il est impossible d'obtenir un ajustement correct des courbes d'éluion de ces solutés (CaSO_4 et CaNO_3) en utilisant les paramètres hydrodynamiques déterminés avec le chlorure et un terme, relatif à la réaction, localisé en phase immobile. Cette observation a remis en cause les valeurs calées pour le chlorure et mis en évidence les effets du calage au sens des moindres carrés (plusieurs jeux de paramètres très différents permettent de restituer très fidèlement la même courbe). Il convient donc d'être très prudent lors de l'utilisation de modèles et d'accorder une attention toute particulière aux valeurs issues du calage.

La prise en compte de deux classes d'agrégats a permis de restituer, à la fois, les courbes d'éluion du chlorure de calcium avec des paramètres physiquement cohérents, et, les courbes d'éluion du sulfate et celles du nitrate avec les paramètres hydrodynamiques du chlorure et un terme d'adsorption ou de dégradation localisée en phase immobile. En outre, ces ajustements ont été obtenus en utilisant des paramètres mesurés sur le terrain (porosité structurale et texturale) ou pouvant être reliés à la structuration du milieu (surface d'échange). L'ordre de grandeur des valeurs ajustées est par ailleurs raisonnable par rapport aux données de la littérature.

L'objectif de cette étude était d'obtenir les paramètres hydrodynamiques du milieu poreux. Cet objectif a été atteint notamment grâce au modèle BGF. Ce modèle a été validé sur un milieu artificiel dont toutes les caractéristiques étaient connues (HAYOT, 1992). Cependant, il ressort de cette étude que la prise en compte de certaines caractéristiques relatives à l'hétérogénéité d'un milieu poreux naturel tel que le sol demande encore à être améliorée. Deux problèmes importants semblent émerger. L'un est lié à la phase immobile, l'autre à la modélisation de la circulation en phase mobile.

- La prise en compte d'une distribution de taille d'agrégats pourrait être un moyen d'améliorer sensiblement la qualité des prévisions; notre étude avec une distribution bimodale en est la preuve. Dans le cadre d'un objectif de prédiction, la difficulté réside dans la capacité à mieux définir et à mesurer les paramètres caractéristiques de la phase dite immobile.

- D'après les expériences menées à vitesses rapides, il semble que la représentation des transferts dans la phase mobile par la simple équation de convection-dispersion soit une des faiblesses de ce modèle et de la modélisation en général qui s'appuie souvent sur cette équation. En effet, le fait de vouloir rendre compte de la distribution des vitesses existant dans le milieu par une vitesse moyenne et un coefficient de dispersion est sans doute une approximation trop simple.

BIBLIOGRAPHIE

- Ajwa, H. A., and M. A. Tabatabai, 1995.** Metal-induced sulfate adsorption by soils: I. Effects of pH and ionic strength. *Soil Science*, Vol. 159, N° 1, 32-42.
- Appelt, H., K. Holtzclaw, and P. F. Pratt, 1975.** Effect of anion exclusion on the movement of chloride through soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 39: 264-267.
- Barker, J. A., 1985.** Block-geometry functions characterizing transport in densely fissured media. *Journal of Hydro.*, 77: 263-279.
- Biggar, J. W., and D. R. Nielsen, 1962.** Miscible displacement: II. Behaviour of tracers. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 26: 25-128
- Bolan, N. S., J. K. Syers, and M. E. Summer, 1993.** Calcium-induced sulfate adsorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 57: 691-696.
- Bolt, G. H., 1979.** Soil Chemistry B. Physico-chemical models. Elsevier Science Publishing Company, Amsterdam
- Bond, W. J., and I. R. Phillips, 1990.** Ion transport during unsteady water flow in an unsaturated clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54: 636-645.
- Booltink H. W. G., and J. Bouma, 1991.** Physical and morphological characterisation of bypass flow in a well-structured clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55:1249-1254.
- Bouma, J., and J. L. Anderson, 1977.** Water and chloride movement through soil columns simulating pedals soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 41: 766-770.
- Bouma, J., and L. W. Dekker, 1978.** A case study on infiltration into dry clay soil. I. Morphological observations. *Geoderma* 20: 27-40.
- Bourlet, M., 1994.** Rapport interne I.N.R.A..
- Brenner, H., 1962.** The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. *Chem. Eng. Soc.*, 17: 229-243.
- Brusseau, M. L., P. S. C. Rao, R. E. Jessup, and J. M. davidson, 1989.** Flow interruption: a method for investigating sorption nonequilibrium. *J. Contam. Hyrol.*, 4: 223-240.
- Burghardt, A., J. Rogut, and J. Gotkowska, 1988.** Diffusion coefficient in bidisperse porous structure. *Chem. Eng. Soc.*, 43, 2463-2476.
- Butcher, B., L. Leuenberger, P.J. Wierenga, and F. Richard, 1984.** Preparation of large cores samples from stony soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48: 1460-1462.
- Charlaix, E., J. P. Hulin, and T. J. Plona, 1987.** Experimental study of tracer dispersion in sintered glass porous materials of variable compaction. *Phys. Fluids*, 30(6), 1690-1698.

- Coats, K. H., and B. D. Smith, 1964.** Dead end pore volume and dispersion in porous media. *Soc Petrol. Eng. J. O.* 4, 73-84.
- Crittenden, J. C., N. J. Hutzler, and D. G. Geyer, 1986.** Transport of organic compound with saturated groundwater flow: model development and parameter sensitivity. *Water Resour. Res.*, Vol. 22, n°3, 271-284.
- Cui, C. L., D. Sweich, and J. Villermaux, 1989.** Influence of pore diameter distribution on the determination of the effective diffusivity in porous particles. *Ch. Eng. Anal. Processing.* 26, 121-126.
- Dankwerts, P. V., 1953.** Continuous flow systems. *Chem. Eng. Sci.*, 2, 1-13.
- De Smedt, F., and P. J. Wierenga, 1979.** A generalized solution for solute flowing soils with mobile and immobile water. *Water Resour. Res.*, 15, 1137-1141.
- De Smedt, F., and P.J. Wierenga, 1984.** Solute transfert through columns of glass beds. *Water Resour. Res.*, vol 20, N°2, 225-232.
- De Smedt, F., F. Wauters, and J. Sevilla, 1986.** Study of tracer movement through unsaturated sand. *J. Hydrol.*, 85: 169-181.
- Dyson, J. S., and R. E. White, 1987.** A comparison of the convection-dispersion equation and transfer function model for predicting chloride leaching through an undisturbed, structured clay soil. *J. Hydrol.*, 38: 157-172.
- Fried, J. J., and M. A. Combarous, 1971.** Dispersion in porous media. *Advances in hydroscience*, Vol. 7, pp. 169-282.
- Fried, J., 1975.** Groundwater pollution. Elsevier, Amsterdam, 330 pp.
- Gaudet, J. P. 1978.** Transferts d'eau et de soluté dans les sols non-saturés. Mesure et simulation. Thèse de docteur d'Etat, Université de Grenoble, 230pp.
- Gvirtzman, H., and S. M. Gorelick, 1991.** Dispersion and advection in unsaturated porous media enhanced by anion exclusion. *NATURE*, Vol 352, 29 August 1991.
- Gaudet, J. P., H. Jégat, G. Vachaud, and P. J. Wierenga, 1977.** Solute transfert, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41: 665-672.
- Han, N. W., J. Bhakta, and R. G. Carbonell, 1985.** Longitudinal and lateral dispersion in packed beds : effects of column length and particle size distribution. *A. I. Ch. E. J.* , 31, 277-288.
- Hayot, C., 1989.** Modelisation du transfert de solutés en milieu structuré : expérimentation et analyse comparative de trois modèles. DEA ULP-IMF et ENITRIS, Strasbourg, 59pp.

- Hayot, C., 1992.** Transfert de solutés en milieu poreux agrégé, expérimentation et tentative de validation d'un modèle mécaniste. Thèse de docteur de l'université Louis Pasteur de Strasbourg, 327pp.
- Hayot, C., and F. Lafolie, 1993.** One-dimensional solute transport modelling in aggregated porous media. Part 2. Effects of aggregate distribution. *J. Hydrol.*, 143: 85-107.
- Henault, C. 1993.** Quantification de la dénitrification dans les sols à l'échelle de la parcelle cultivée à l'aide d'un modèle prévisionnel. Ecole National Supérieure Agronomique de Montpellier, Thèse de doctorat, 108pp.
- Hillel D., 1974.** L'eau et le sol. Ed. Vander. 288pp.
- Hodges, S. C., and G. Johnson, 1987.** Kinetics of sulfate adsorption and desorption by Cecil soil using miscible displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 323-331.
- Jacob, M., 1988.** Etude de la variation du coefficient de diffusion de l'ion nitrate dans un sol non saturé, Rapport de fin d'étude, 1988.
- James, R. V., and J. Rubin, 1986.** Transport of chloride ion in a water-unsaturated soil exhibiting anion exclusion. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50: 1142-1149.
- Jury, A. W., 1982.** Simulation of solute transport using a transfert function model. *Water Resour. Res.*, 18: 363-368.
- Jury, A. W., and G. Sposito, 1985.** Field calibration and validation of solute transport models for the unsaturated zone. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 49: 1331-1341.
- Kanchanasut, P., D. R. Scotter, and R. W. Tillman, 1978.** Preferential solute movement through larger soil voids. II Experiments with saturated soil. *Aus. J. Soil Res.*, 16: 269-276.
- Karickhoff, S. W., and K. R. Morris, 1985.** Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 4: 469-479.
- Kluitenberg, G. J., and R. Horton, 1989.** Pressurized layer reduces transport through compacted clay liners. *J. Environ. Qual.* 18: 228-232.
- Koch, D. L., and J. F. Brady, 1988.** Dispersion in porous media. in Disorder and mixing. NATO ASI Serie E, Vol 152, Chapter VI, 107-122.
- Koch S. and H. Flühler, 1993.** Non-reactive solute transport with micropore diffusion in aggregated porous media determined by flow-interruption method. *J. Contam. Hydrol.* 14: 39-54.
- Kookana, R. S, R. D. Schuller, and Aylimore, L. A. G., 1993.** Simulation of simazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions. *J. Contam. Hydrol.* 14: 93-115.

- Krupp, H. K., and D. E. Elrick, 1969.** Density effects in miscible displacement experiments. *Soil Science*, Vol. 107, n°5, 372-380.
- Lafolie, F., A. M. de Cockborne, A. Delecourt, 1990.** Modélisation des transferts de nitrate en sol hétérogène: utilisation d'un modèle à fonction de forme.
- Lafolie, F. and Ch. Hayot, 1993.** One-dimensional solute transport modelling in aggregated porous media. Part 1. Model description and numerical solution. *J. Hydrol.*, 143: 63-83.
- Lapidus, L., and N. R. Amundson, 1952.** Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J. Phys. Chem.*, 56, 984-988.
- Li, Y. and M. Ghodrati, 1994.** Preferential transport of nitrate through soil columns containing root channels, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58: 653-659.
- Lindstrom, F. T., R. Haque, V. H. Freed, and L. Boersma, 1967.** Theory on the movement of some herbicide in soils; Linear diffusion and convection of chemical in soils. *Env. Sci. Technol.*, 1, 561-567.
- Maciejewski, S., 1993.** Numerical and experimental study of solute transport in unsaturated soils. *Journal of Contaminant Hydrology*, 14, 193-206.
- Marcano-Martinez, E., and M. B. McBride, 1989.** Calcium and sulfate retention by two oxisols of the Brazilian Cerrado. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53: 63-69.
- Marsh, K. B., R. W. Tillman, and J. K. Syers, 1987.** Charge relationships of sulfate sorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 318-323.
- Munyankusi, E., S. C. Gupta, J. F. Moncrief, and E. C. Berry, 1994.** Earthworm macropores and preferential transport in a long-term manure applied typic hapludalf. *J. Environ. Qual.*, 23: 773-784.
- Néel, C., 1996.** Modélisation couplée des transferts de masse et de chaleur avec les transformations biochimiques de l'azote et du carbone dans le sol. Thèse en cours.
- Nelson, P., 1990.** Solute movement and root distribution as affected by soil structure. Ph. D. diss. Clemson Univ., Clemson, SC.
- Nicoud, R. M., and D. Schweich, 1989.** Solute transport in porous media with solid-liquid mass transfer limitations: application to ion exchange. *Water Resour. Res.*, 25, n°6, 1071-1082.
- Nielsen, D. R., M. Th. van Genuchten, and J. W. Biggar, 1986.** Water flow and solute transport processes in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.*, 22, n°9, 89S-108S.

- Nkedi-Kizza, P., J. W. Biggar, M. Th. van Genuchten, P. J. Wierenga, H. M. Selim, J. M. Davidson, and D. R. Nielsen, 1984.** On the equivalence of two conceptual models for describing ion exchange during transport through an aggregated oxisol, *Water Resour. Res.*, 20, 1823-1836.
- O'Dell, J. D., J. D. Wolt, and Ph. M. Jardine, 1992.** Transport of imazethapyr in undisturbed soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 1711-1715.
- Passioura, J. B., and D. A. Rose, 1971.** Hydrodynamic dispersion in aggregated media, 1. Théory, *Soil Science*, 111, 339-143.
- Pfannkuch, H. O., 1963.** Contribution à l'étude des déplacements des fluides miscibles dans un milieu poreux. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, Vol 18 n°2, 215-270.
- Pochvovedeniye, 1991.** Relation between the static and dynamic characteristic of the soil pore space. *Soil Physics*, n°5: 38-42.
- Rao, P. S. C., D. E. Rolston, R. E. Jessup and J. M. Davidson, 1980a.** Solute transport in aggregated porous media: theoretical and experimental evaluation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 1139-1146.
- Rao, P. S. C., R. E. Jessup, D. E. Rolston, J. M. Davidson, and D. P. Kilcrease, 1980b.** Experimental and mathematical description of non-adsorbed solute transfer by diffusion in spherical aggregates, *Soil Science.*, 133, 342-349.
- Rasmuson, A., and I. Neretnieks, 1980.** Exact solution of a model for diffusion in particles and longitudinal dispersion in beds. *Am. Ins. Chem. Eng. J.*, 26: 686-690.
- Rasmuson, A., and I. Neretnieks, 1981.** Migration of radionuclides in fissured rocks: The influence of micropore diffusion and longitudinal dispersion. *J. of Geophysical Res.*, 86: 3749-3758.
- Reyes, S., and K. Jensen, 1985.** Estimation of effective transport coefficients in porous solids based on percolation concepts. *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 40, n°9, 1723-1734.
- Rose, D. A., and J. B. Passioura, 1971b.** Gravity segregation during miscible displacement experiments. *Soil Science*, 111, 258-265.
- Sardin M., Schweich D., Leij F. J. and M. Th. van Genuchten, 1991.** Modelling the non equilibrium transport of linearly interacting solutes in porous media: A review. *Water Resour. res.*
- Satterfield C. N., C. K. Colton, and W. H. Pitcher, 1973.** Restricted diffusion in liquids within fine pore. *A. I. Ch. E. J.*, 19, 628-635
- Saxena R. K., N. J. Jarvis, and L. Bergström, 1994.** Interpreting non-steady state tracer breakthrough experiments in sand and clay soils using a dual-porosity model. *Journal of Hydrology* 162: 279-298.

- Schulin, R., P. J. Wierenga, H. Flübler, and J. Leuenberger, 1987.** Solute transport through a stony soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 36-42.
- Selim, H. M., R. Schulin, and H. Flübler, H., 1987.** Transport and ion exchange of calcium and magnesium in an aggregated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 876-884.
- Seyfried, M. S., and P.S.C. Rao, 1987.** Solute transport in undisturbed columns of an aggregated tropical soil: Preferential flow effects. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51:1434-1444.
- Sollins, P., and R. Radulovich, 1988.** Effects of soil physical structure on solute transport in a weathered tropical soil. *Soil Sci. soc. Am. J.* 52: 1168-1173.
- Stengel P., 1979.** Utilisation de l'analyse des systèmes de porosité pour la caractérisation de l'état physique du sol in situ; *Ann. agron.*, 30 (1), 27-51.
- Schweich, D., and M. Sardin, 1986.** Interactions physico-chimiques en présence d'un écoulement. in: Les mécanismes d'interaction solide-liquide et leur modélisation: Applications aux études de migration en milieu aqueux. IAEA-TEXDOC, 367.
- Taylor, F. R. S., 1954.** Dispersion on soluble matter in solvent flowing slowly trough a tube. Proceeding Royal Society of London, serie A, 225, n°1163, 473-477.
- Tsotsas, E., and E. U. Schlünder, 1988.** On axial dispersion in packed beds with fluid flow. *Chem. Eng. Process.*, 24, 15-31.
- Vallocchi, A. J., 1985.** Validity of local equilibrium assumption for modeling sorbing solute transport through homogeneous soils, *Water Resour. Res.*, 21, 808-820.
- van Genuchten, M. Th., J. M. Davidson, P. J. Wierenga, 1974.** An evaluation of kinetic and equilibrium equations for the prediction of pesticide movement through porous media. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 38: 29-35.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga, 1976.** Mass transfert studies in sorbing porous media I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 473-480.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga, 1977a.** Mass transfert studies in sorbing porous media II. Experimental evaluation with tritium. *Soil Sci. Soc. Am J.*, 41, 272-278.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga, 1977b.** Mass transfert studies in sorbing porous media III. Experimental evaluation with ^{23,4}T. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 278-284.
- van Genuchten, M. Th., and P. J. Wierenga, 1978.** Numerical solutions for convective dispersion with intra-aggregate diffusion and nonlinear adsorption. pp 275-291. In: G. C. van Steenkiste (ed.) Systeme simulation in water resource, north Holland publ. Comp., Amsterdam.

- van Genuchten, M. Th., D. H. Tang, and R. Guennelon, 1984. Some exact and approximated solutions for solute transport through large cylindrical macropores. *Water Resour. Res.*, 20: 335-346.
- van Genuchten, M. Th., and R. J. Wagenet, 1989. Two-site/two regions models for pesticide transport and degradation: Theoretical development and analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 1303-1310.
- Vauclin, M., 1994. Modélisation du transport de solutés dans la zone non saturée du sol. *Revue des Sciences de l'eau*, 7: 81-102.
- Villiermaux, J., 1973. Relation entre la forme des pics chromatographiques et les paramètres physiques et opératoires de la colonne, *J. of Chromatography*, 83, 205-222.
- Villiermaux, J., 1981. Theory of linear chromatography, Percolation processes: theory and applications, ed. A. E. Rodriques et D. Tondeur, 83-140.
- Villiermaux, J., 1981. The chromatographic reactor, Percolation processes: theory and applications, ed. A. E. Rodriques et D. Tondeur, 539-588.
- Villiermaux, J., 1982. Cours de dynamique des systèmes - notion sur la commande monovariante.
- Villiermaux, J., 1987. Chemical engineering approach to dynamic modelling of linear chromatography. A flexible method for representing complex phenomena from simple concepts. *J. Chromatography*, 406: 11-26.
- Wetselaar, R., 1962. Nitrate distribution in tropical soils. III. Downward movement and accumulation of nitrate in the subsoil. *Plant Soil* 16: 19-31.
- Wicke, E. J., and R. Kallenbach, 1941. Die oberflächendiffusion von kohlendioxid in aktiven kohlen. *Kolloid-zeitschrift*, 97, 2, 135-151.
- White, R. E., 1985. The analysis of solute breakthrough curves to predict water redistribution during unsteady flow through undisturbed structured clay soil. *J. Hydrol.*, 79: 21-35.

ANNEXES

TRANSFERT DU CHLORURE

Traçage sur placettes instrumentées

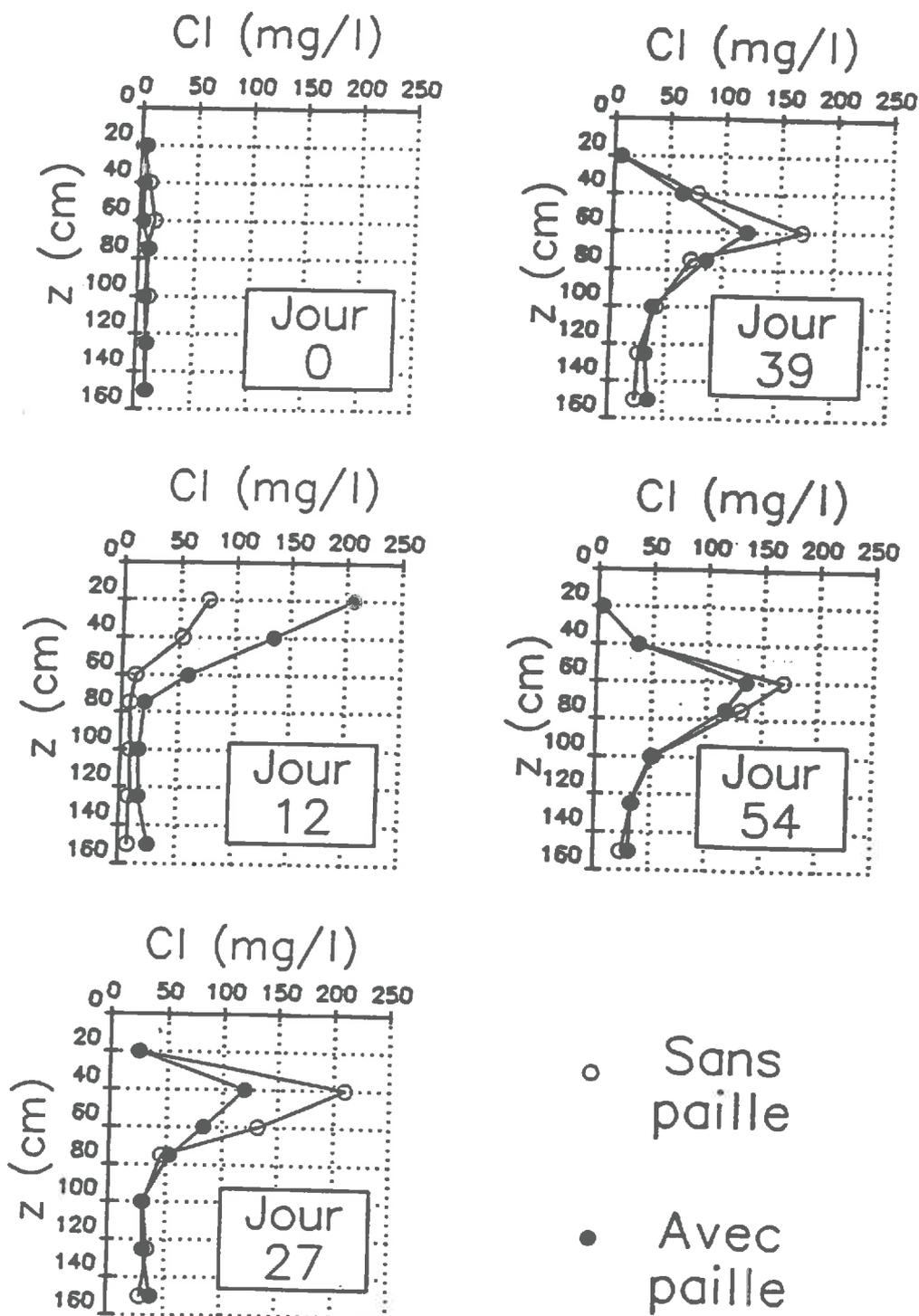


Figure A1: Expériences de traçage au champ par du chlorure. Tiré de NEEL, 1996.

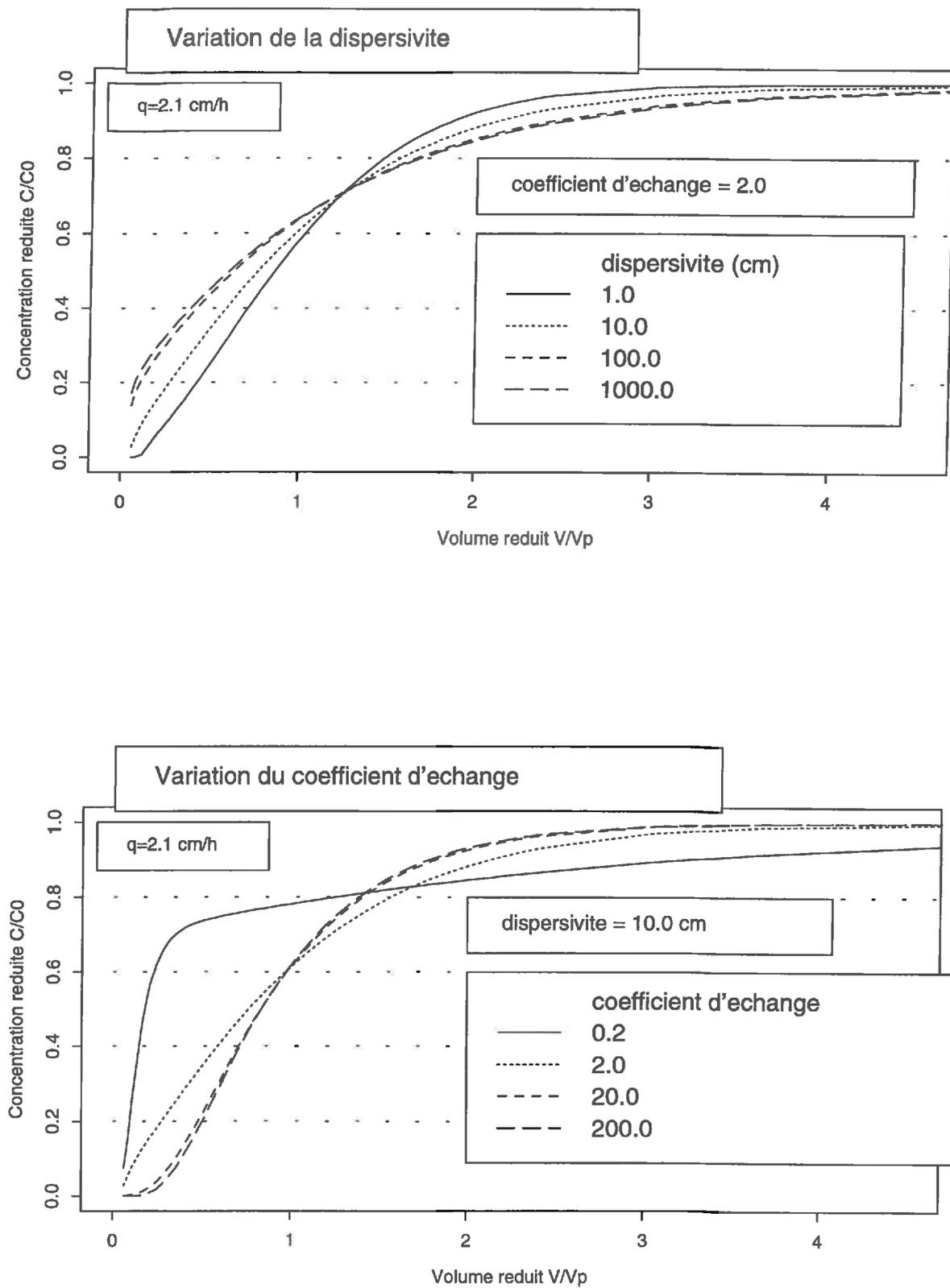


Figure A2: Sensibilité du modèle du premier ordre au coefficient d'échange et à la dispersivité avec une porosité fixée d'après les valeurs de colonne 1.

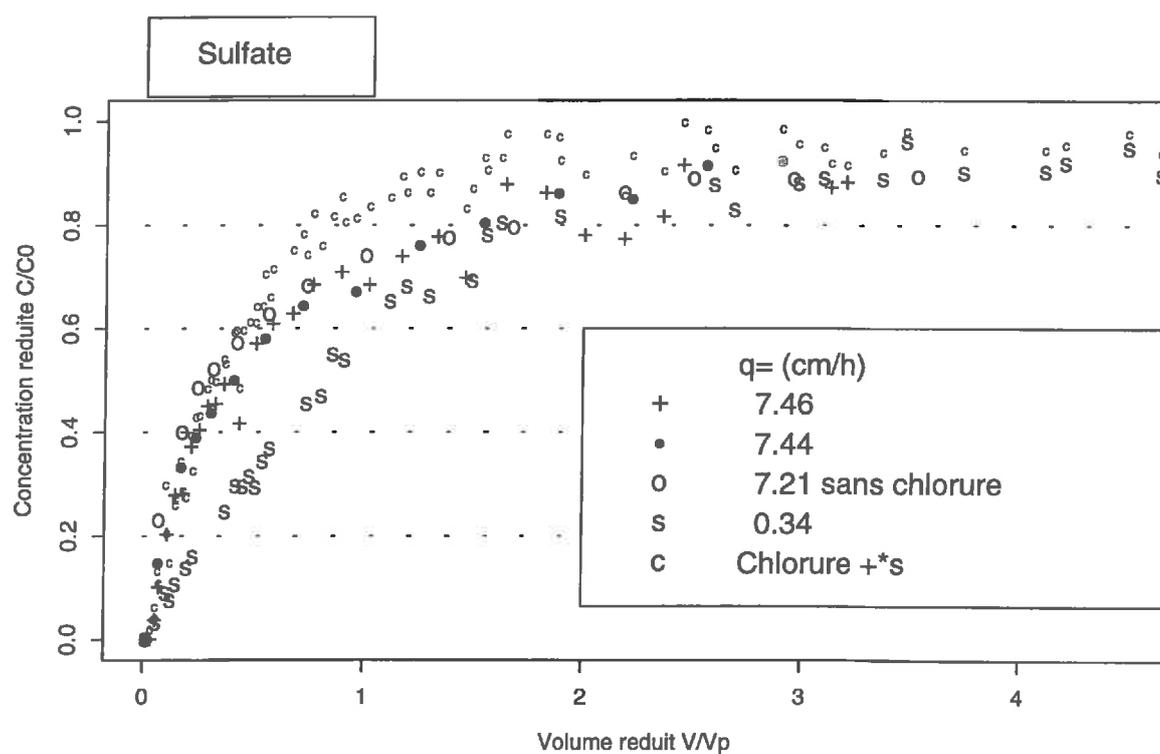


Figure A3: Courbes d'élution du sulfate pour 4 débits et influence du chlorure sur l'adsorption.

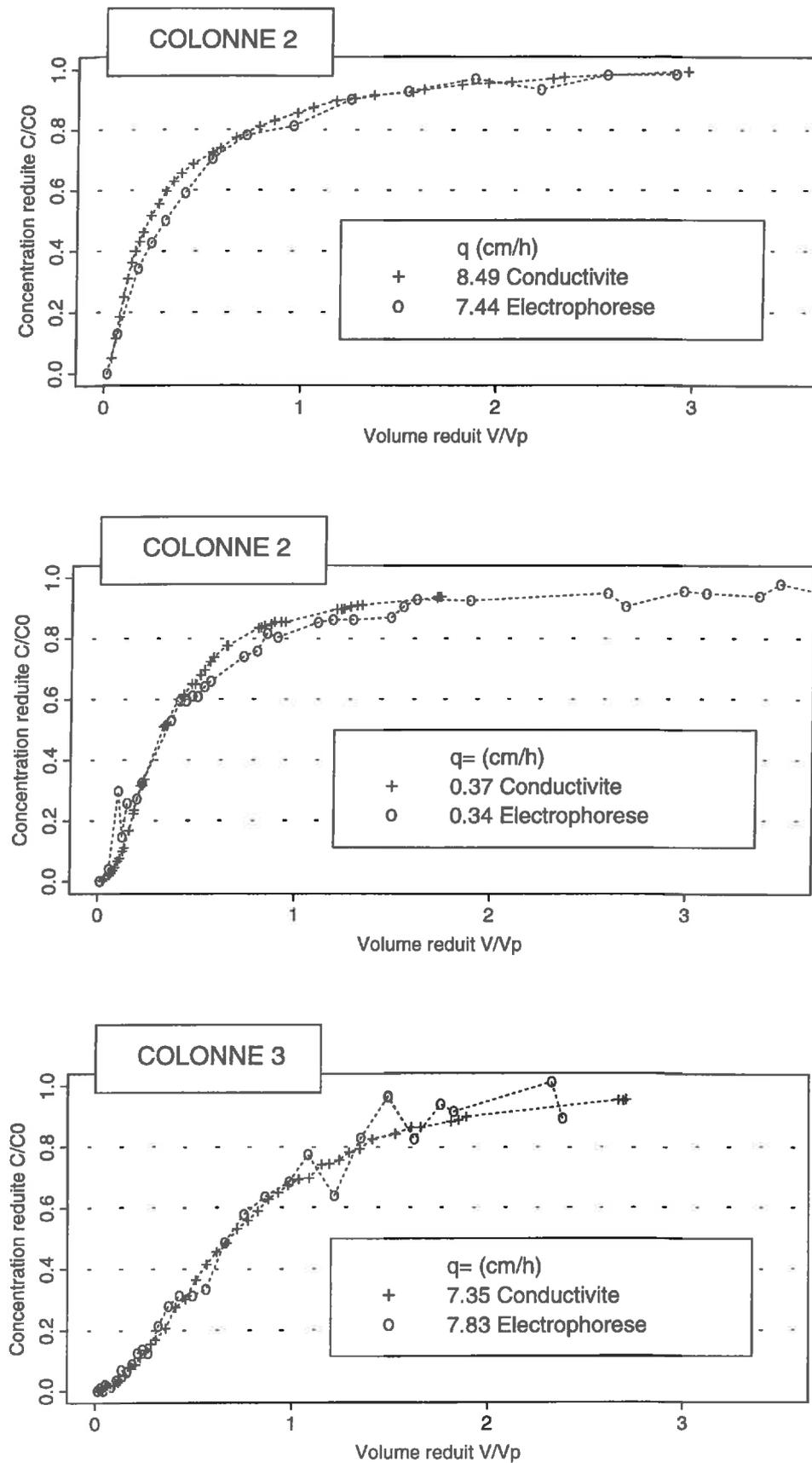


Figure A4: Comparaison des résultats du chlorure de calcium mesurés par électrophorèse capillaire et par conductivité électrique.

Tableau A8: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle BGF option sphère en ayant fixé la porosité structurale égale à la porosité mobile.

	COLONNE 1			COLONNE 2			COLONNE 3							
DEBIT q (cm/h)	8.38	4.21	2.1	0.66	0.38	8.49	4.15	2.02	0.80	0.37	7.35	3.70	1.83	0.62
DISPERSIVITE (cm)	35.57	8.87	2.44	0.08	0.02	32.70	12.28	16.48	5.50	2.84	7.70	15.49	6.92	5.97
intervalle de confiance	[14.31 56.83]	[6.49 11.25]	[0.83 4.05]	[-12.96 13.12]	[-0.22 0.25]	[22.04 43.36]	[7.21 17.36]	[14.58 18.38]	[3.52 7.49]	[2.39 3.29]	[5.92 9.49]	[12.74 18.25]	[5.85 7.99]	[4.45 7.49]
SURFACE DECHANGE	0.98	1.43	1.52	0.87	0.74	1.16	0.96	0.61	0.37	0.32	3.49	3.31	2.22	0.82
intervalle de confiance	[0.88 1.09]	[1.35 1.51]	[1.40 1.65]	[0.73 1.01]	[0.65 0.84]	[1.05 1.26]	[0.87 1.06]	[0.59 0.63]	[0.35 0.40]	[0.30 0.34]	[3.25 3.74]	[3.02 3.60]	[2.08 2.36]	[0.78 0.87]
Corrélation	0.0746	0.4658	0.5453	-0.6676	0.7421	0.4069	0.4521	0.3753	0.3747	0.4236	0.6939	0.9160	0.7289	0.4264

Tableau A1: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour les trois colonnes avec le modèle du premier ordre en fixant la porosité structurale égale à la porosité mobile.

	COLONNE 1			COLONNE 2			COLONNE 3							
DEBIT q (cm/h)	8.38	4.21	2.1	0.66	0.38	8.49	4.15	2.02	0.80	0.37	7.35	3.70	1.83	0.62
DISPERSIVITE (cm)	12.57	4.71	1.47	125.6	55.32	13.95	6.67	6.87	3.66	2.09	3.10	4.22	1.47	0.53
intervalle de confiance	[7.62 17.52]	[4.10 5.31]	[0.64 2.30]	[-142.9 394.11]	[-50.1 160.7]	[3.76 24.13]	[-0.29 13.63]	[3.05 10.70]	[-0.58 7.90]	[-0.71 4.89]	[1.00 5.20]	[3.33 5.10]	[0.27 2.68]	[-0.05 1.12]
COEFF. DECHANGE	3.*1e-4	0.09	0.18	1056.	7.*1e5	16.05	11.50	4.07	1.61	1.09	9.34	5.10	2.90	0.51
intervalle de confiance	[-0.04 0.04]	[0.07 0.10]	[0.15 0.20]	[-4598. 6711.1]	[-2.5*1e6 4.0*1e6]	[11.90 20.19]	[8.89 14.10]	[3.39 4.74]	[1.22 2.00]	[0.84 1.34]	[7.89 10.78]	[4.81 5.40]	[2.60 3.20]	[0.46 0.56]
Corrélation	-0.1080	0.0798	0.1112	0.6535	0.8261	0.1845	0.2391	0.1395	0.0091	0.1073	0.6899	0.7621	0.7746	0.3307

Tableau A2: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la première colonne avec le modèle du premier ordre. D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs.: observé, sim.:simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

Vitesse	1		2		3		4		5	
q (cm/h)	8.38		4.21		2.10		0.66		0.38	
dispersivité (cm)	752.50		91.01		38.63		14.84		11.36	
intervalle confiance	[-4765 6270]		[66.35 115.7]		[36.03 41.23]		[13.81 15.86]		[10.48 12.23]	
coef. BGFQSS (-)	0.769		0.562		0.011		6.7*1e-04		0.0016	
intervalle confiance	[0.514 1.024]		[0.435 0.689]		[-0.035 0.057]		[-0.012 0.013]		[-0.013 0.016]	
% eau mobile	32.52		48.99		70.44		72.12		71.21	
intervalle confiance	[29.64 35.39]		[47.57 50.41]		[69.53 71.35]		[71.45 72.79]		[69.90 72.52]	
vitesse EM (cm/h)	60.88		20.30		7.04		2.17		1.26	
D (cm ² /h)	45800		1850		272		32		14	
t_c (h)	0.66		1.97		5.68		18.47		31.73	
t_d (h)	19.26		26.35		1360.00		22181.00		9316.00	
rayon équivalent (cm)	2.94		3.44		24.74		99.91		64.75	
	obs.	sim.	obs.	sim	obs.	sim.	obs.	sim	obs.	sim.
variance réduite	1.67	1.18	0.87	0.77	0.67	0.71	0.48	0.46	0.34	0.34
Moments DTS										
ordre 0 (masse)	0.99	0.88	0.97	0.93	1.00	0.99	1.00	0.99	1.00	0.98
ordre 1 (centre)	0.41	0.35	0.51	0.45	0.69	0.69	0.70	0.69	0.69	0.67
ordre 2 (dispersion)	0.28	0.15	0.22	0.16	0.32	0.33	0.24	0.22	0.16	0.15
ordre 3 (asymétrie)	0.35	0.18	0.15	0.09	0.29	0.35	0.15	0.13	0.06	0.06
Bilan de masse										
soluté appliqué	10.38	10.38	6.35	6.35	9.85	9.85	7.66	7.66	6.12	6.12
soluté récupéré	9.04	8.92	4.66	4.65	7.76	7.74	5.52	5.51	4.03	4.01
soluté dans matrice		0.54		0.32		0.01		0.00		0.01
soluté dans macropores		0.92		1.38		2.10		2.15		2.11
Corrélation										
dispersivité-coef. BGF	-0.2276		-0.4608		-0.5407		-0.6975		-0.7030	
dispersivité-%EM	0.2435		0.5837		0.6526		0.7093		0.7990	
coef. BGF-%EM	-0.4421		-0.7295		-0.7532		-0.8240		-0.8356	
Résultats Régression										
nombre observations	31		57		56		42		51	
variance des résidus	1.07*1e-3		2.76*1e-4		6.99*1e-5		4.00*1e-5		1.52*1e-4	
Σ des carrés résidus	3*1e-2		1.5*1e-2		3.7*1e-3		1.6*1e-3		7.3*1e-3	
Moy carrés résidus	9.7*1e-4		2.6*1e-4		6.6*1e-5		3.7*1e-5		1.4*1e-4	
Moyenne observée	0.8168		0.5915		0.5360		0.7008		0.5481	
Moyenne simulée	0.8143		0.5915		0.5357		0.7002		0.5456	
pente régression	0.97637		0.99023		0.99774		1.00484		0.99768	
ordonnée à l'origine	0.01682		0.00578		0.00097		-0.00398		-0.00124	
coefficient corrélation	0.99049		0.99838		0.99971		0.99976		0.99939	
(coef. corrélation) ²	0.98106		0.99677		0.99943		0.99952		0.99878	

Tableau A3: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la deuxième colonne avec le modèle du premier ordre. D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs: observé, sim.: simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

Vitesse	1		2		3		4		5	
q (cm/h)	8.49		4.15		2.02		0.797		0.366	
dispersivité (cm)	298		115.7		62.2		34.46		28.51	
intervalle confiance	[204 393]		[101 130]		[45.4 78.9]		[28.9 40.0]		[26.6 30.4]	
coef. BGFQSS (-)	0.715		0.137		0.334		0.064		0.039	
intervalle confiance	[0.44 0.99]		[0.07 0.20]		[0.28 0.39]		[0.05 0.08]		[0.035 0.043]	
% eau mobile	35.10		42.35		32.10		36.43		42.09	
intervalle confiance	[32.39 37.82]		[41.07 43.62]		[30.16 34.03]		[35.36 37.49]		[41.40 42.78]	
vitesse EM (cm/h)	56.09		22.73		14.59		5.07		2.02	
D (cm ² /h)	16700		2630		907		175		57.5	
t_c (h)	0.89		2.20		3.43		9.85		24.79	
t_d (h)	20.72		108.53		44.36		230.12		377.72	
rayon équivalent (cm)	3.05		6.99		4.47		10.17		13.04	
	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.
variance réduite	1.42	0.99	1.03	0.82	1.37	1.15	0.99	0.74	0.64	0.57
Moments DTS										
ordre 0 (masse)	0.94	0.86	0.99	0.96	0.94	0.88	0.96	0.94	0.93	0.92
ordre 1 (centre)	0.48	0.38	0.47	0.42	0.43	0.35	0.42	0.36	0.42	0.40
ordre 2 (dispersion)	0.32	0.14	0.22	0.14	0.26	0.14	0.17	0.10	0.11	0.09
ordre 3 (asymétrie)	0.38	0.14	0.18	0.10	0.29	0.15	0.17	0.07	0.06	0.05
Bilan de masse										
soluté appliqué	11.42	11.42	9.93	9.93	9.30	9.30	9.12	9.12	6.71	6.71
soluté récupéré	9.51	9.6	8.14	8.14	7.32	7.23	7.30	7.30	4.77	4.78
soluté dans matrice		0.65		0.22		0.95		0.50		0.42
soluté dans macropores		1.27		1.58		1.12		1.32		1.51
Corrélation										
dispersivité-coef.BGF	-0.3324		-0.3872		-0.4209		-0.3650		-.5380	
dispersivité-%EM	0.5688		0.5913		0.6829		0.5354		0.6982	
coef. BGF-%EM	-0.5271		-0.5880		-0.6099		-0.5711		-0.7140	
Résultats Régression										
nb observations	33		46		42		39		47	
variance des résidus	1.1*1e-3		3.5*1e-4		6.24*1e-4		2.83*1e-4		7.8*1e-5	
Σ des carrés résidus	3.3*1e-2		1.5*1e-2		2.4*1e-2		1.0*1e-2		3.4*1e-3	
Moy carrés résidus	1.0*1e-2		3.2*1e-4		5.8*1e-4		2.6*1e-4		7.2*1e-5	
Moy observée	0.6722		0.6210		0.6242		0.6827		0.5579	
Moy simulée	0.6649		0.6173		0.6222		0.6826		0.5574	
pente régression	1.01980		1.01040		0.97906		0.98936		1.00070	
ordonnée à l'origine	-0.02064		-0.01017		0.01111		0.00717		-0.00091	
coefficient corrélation	0.99425		0.99848		0.99676		0.99860		0.99967	
(coef. corrélation) ²	0.98853		0.99696		0.99353		0.99720		0.99935	

Tableau A4: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la troisième colonne avec le modèle du premier ordre. D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs.: observé, sim.: simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

Vitesse	1		2		3		4	
q (cm/h)	7.35		3.70		1.833		0.624	
dispersivité (cm)	41.43		62.95		28.06		36.22	
intervalle confiance	[38.1 44.8]		[53.4 72.4]		[25.8 30.4]		[30.3 42.1]	
coef. BGFQSS (-)	0.651		1.762		0.065		0.122	
intervalle confiance	[-0.27 1.57]		[-12.4 15.92]		[-0.13 0.26]		[0.06 0.19]	
% eau mobile	89.97		99.25		94.55		80.42	
intervalle confiance	[87.78 92.16]		[95.41 103.1]		[92.59 96.50]		[75.65 85.19]	
vitesse EM (cm/h)	17.42		7.95		4.14		1.66	
D (cm ² /h)	722		501		116		60	
t_c (h)	3.44		7.54		14.51		36.24	
t_d (h)	22.76		8.41		228.6		121.24	
rayon équivalent (cm)	3.2		1.95		10.14		7.39	
	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.
variance réduite	0.51	0.51	0.41	0.42	0.44	0.49	0.63	0.64
Moments DTS								
ordre 0 (masse)	0.96	0.96	0.88	0.89	0.97	0.99	0.99	0.97
ordre 1 (centre)	0.81	0.82	0.74	0.75	0.87	0.91	0.83	0.82
ordre 2 (dispersion)	0.33	0.34	0.23	0.24	0.33	0.41	0.43	0.43
ordre 3 (asymétrie)	0.24	0.25	0.08	0.08	0.23	0.36	0.40	0.47
Bilan de masse								
soluté appliqué	13.59	13.59	10.09	10.09	16.88	16.88	18.77	18.77
soluté récupéré	9.11	9.11	5.60	5.60	12.12	12.17	14.45	14.22
soluté dans matrice		0.14		0.02		0.04		0.64
soluté dans macropores		4.33		4.46		4.66		3.90
Corrélation								
dispersivité-coef.BGF	-0.6821		-0.7607		-0.6604		-0.7075	
dispersivité-%EM	0.7585		0.8296		0.7609		0.8540	
coef. BGF-%EM	-0.8593		-0.9176		-0.8038		-0.8423	
Résultats Régression								
nb observations	46		58		61		66	
variance des résidus	1.1*1e-4		1.8*1e-4		1.6*1e-4		3.6*1e-4	
Σ des carrés résidus	5.0*1e-3		9.8*1e-3		9.2*1e-3		2.3*1e-2	
Moy carrés résidus	1.1*1e-4		1.7*1e-4		1.5*1e-4		3.4*1e-4	
Moy observée	0.4613		0.4419		0.4690		0.6446	
Moy simulée	0.4576		0.4427		0.4668		0.6347	
pente régression	1.01109		0.99485		1.00649		0.98801	
ordonnée à l'origine	-0.00877		0.00309		-0.00525		-0.00216	
coefficient corrélation	0.99966		0.99911		0.99952		0.99899	
(coef. corrélation) ²	0.99931		0.99822		0.99904		0.99798	

Tableau A5: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la première colonne avec le modèle BGF option SPHERE. Surf. spé: surface spécifique, D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs.: observé, sim.: simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

Vitesse	1		2		3		4		5	
q (cm/h)	8.38		4.21		2.10		0.661		0.38	
dispersivité (cm)	119.3		62.76		38.94		8.79		11.41	
intervalle confiance	[29.7 208.9]		[49.11 76.41]		[35.9 42.0]		[8.01 9.57]		[10.35 12.46]	
Surf. spécifique. (-)	0.766		0.691		0.056		0.216		0.00045	
intervalle confiance	[0.619 0.914]		[0.587 0.795]		[-0.045 0.157]		[0.161 0.270]		[-0.067 0.068]	
% eau mobile	24.56		42.10		70.01		65.58		71.46	
intervalle confiance	[21.36 27.76]		[39.91 44.29]		[68.18 71.83]		[63.50 67.65]		[69.02 73.90]	
vitesse EM (cm/h)	80.60		23.62		7.09		2.38		1.26	
D (cm ² /h)	9620		1480		276		20.9		14.3	
t_c (h)	0.50		1.69		5.64		16.80		31.84	
t_d (h)	34.04		41.89		6310.45		430.44			
rayon équivalent (cm)	3.91		4.34		53.29		13.92		6650.	
	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.
variance réduite	1.67	1.57	0.87	0.81	0.67	0.71	0.48	0.41	0.34	0.34
Moments DTS										
ordre 0 (masse)	0.99	0.91	0.97	0.93	1.00	0.99	1.00	0.97	1.00	0.98
ordre 1 (centre)	0.41	0.38	0.51	0.46	0.69	0.69	0.70	0.67	0.69	0.67
ordre 2 (dispersion)	0.28	0.23	0.22	0.17	0.32	0.34	0.24	0.19	0.16	0.15
ordre 3 (asymétrie)	0.35	0.32	0.15	0.11	0.29	0.36	0.15	0.11	0.06	0.06
Bilan de masse										
soluté appliqué	10.38	10.38	6.35	6.35	9.85	9.85	7.66	7.66	6.12	6.12
soluté récupéré	9.05	8.94	4.66	4.64	7.76	7.72	5.52	5.44	4.03	4.00
soluté dans matrice		0.73		0.52		0.04		0.29		0.00
soluté dans macropores		0.71		1.19		2.08		1.93		2.12
Corrélation										
dispersivité-surf. spé.	-0.4794		-0.6637		-0.7289		-0.7012		-0.82	
dispersivité-%EM	0.5847		0.7630		0.7983		0.7763		0.87	
surf. spé.-%EM	-0.7720		-0.9151		-0.9362		-0.9115		-0.96	
Résultats Régression										
nb observations	31		57		56		42		51	
variance des résidus	5.3*1e-4		1.7*1e-4		7.1*1e-5		1.9*1e-4		1.4*1e-4	
Σ des carrés résidus	1.5*1e-2		9.4*1e-3		3.7*1e-3		7.5*1e-3		6.9*1e-4	
Moy carrés résidus	4.8*1e-4		1.6*1e-4		6.7*1e-5		1.8*1e-4		1.3*1e-4	
Moy observée	0.8168		0.5915		0.5360		0.7008		0.5481	
Moy simulée	0.8134		0.5912		0.5351		0.6961		0.5449	
pente régression	0.96893		0.98900		0.99390		1.00922		0.99831	
ordonnée à l'origine	0.02202		0.00622		0.00245		-0.01117		-0.00230	
coefficient corrélation	0.99564		0.99901		0.99973		0.99900		0.99945	
(coef. corrélation) ²	0.99131		0.99802		0.99945		0.99799		0.99890	

Tableau A6: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la deuxième colonne avec le modèle BGF option SPHERE. Surf. spé: surface spécifique, D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs.:observé, sim.:simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

Vitesse	1		2		3		4		5	
q (cm/h)	8.49		4.15		2.02		0.797		0.366	
dispersivité (cm)	134		113.6		21.24		22.22		20.75	
intervalle confiance	[2.91 265]		[81.04 146.2]		[15.35 27.12]		[19.03 25.40]		[19.21 22.28]	
Surf. spécifique. (-)	0.822		0.265		0.590		0.219		0.170	
intervalle confiance	[0.669 0.974]		[0.192 0.338]		[0.550 0.630]		[0.197 0.241]		[0.159 0.182]	
% eau mobile	25.84		38.52		18.43		29.21		34.98	
intervalle confiance	[22.83 28.85]		[36.84 40.19]		[16.25 20.61]		[27.80 30.61]		[33.89 36.07]	
vitesse EM (cm/h)	76.20		24.99		25.42		6.33		2.43	
D (cm ² /h)	10200		2840		540		141		50.3	
t_c (h)	0.66		2.00		1.97		7.90		20.6	
t_d (h)	29.62		285.2		57.45		415.57		689.39	
rayon équivalent (cm)	3.65		11.33		5.08		13.68		17.61	
	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.
variance réduite	1.41	1.29	1.03	0.92	1.37	1.30	0.99	0.89	0.64	0.61
Moments DTS										
ordre 0 (masse)	0.94	0.87	0.99	0.95	0.94	0.91	0.96	0.95	0.93	0.93
ordre 1 (centre)	0.48	0.41	0.47	0.42	0.43	0.38	0.42	0.38	0.42	0.41
ordre 2 (dispersion)	0.32	0.22	0.22	0.17	0.26	0.19	0.17	0.13	0.11	0.10
ordre 3 (asymétrie)	0.38	0.26	0.18	0.13	0.29	0.20	0.17	0.11	0.06	0.06
Bilan de masse										
soluté appliqué	11.42	11.42	9.93	9.93	9.30	9.30	9.12	9.12	6.71	6.71
soluté récupéré	9.60	9.49	8.14	8.11	7.32	7.26	7.30	7.28	4.77	4.78
soluté dans matrice		0.99		0.38		1.37		0.76		0.66
soluté dans macropores		0.94		1.43		0.66		1.07		1.27
Corrélation										
dispersivité-surf. spé.	-0.5366		-0.5307		-0.6968		-0.6454		-0.7233	
dispersivité-%EM	0.7376		0.6549		0.9095		0.7754		0.8452	
surf. spé.-%EM	-0.8240		-0.8650		-0.8485		-0.8819		-0.9037	
Résultats Régression										
nb observations	33		46		42		39		47	
variance des résidus	4.8*1e-4		2.0*1e-4		2.0*1e-4		1.3*1e-4		5.7*1e-5	
Σ des carrés résidus	1.4*1e-2		8.6*1e-3		8.0*1e-3		4.6*1e-3		2.5*1e-3	
Moy carrés résidus	4.3*1e-4		1.9*1e-4		1.9*1e-4		1.2*1e-4		5.3*1e-5	
Moy observée	0.6722		0.6210		0.6242		0.6827		0.5579	
Moy simulée	0.6691		0.6201		0.6223		0.6819		0.5569	
pente régression	0.98115		0.98995		0.98806		0.99221		1.00358	
ordonnée à l'origine	0.00954		0.00530		0.00553		0.00451		-0.00298	
coefficient corrélation	0.99729		0.99907		0.99897		0.99938		0.99977	
(coef. corrélation) ²	0.99459		0.99814		0.99794		0.99876		0.99954	

Tableau A7: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la troisième colonne avec le modèle BGF option SPHERE. Surf. spé.: surface spécifique, D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs.: observé, sim.: simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

vitesse	1		2		3		4	
q (cm/h)	7.35		3.70		1.833		0.624	
dispersivité (cm)	42.75		62.33		27.85		43.41	
intervalle confiance	[37.35 48.15]		[50.66 74.02]		[24.13 31.57]		[37.21 49.62]	
Surf. spécifique. (-)	0.586		2.4		0.0033		0.202	
intervalle confiance	[-0.311 1.482]		[-12.33 17.13]		[-1.63 1.63]		[0.098 0.306]	
% eau mobile	89.16		98.67		96.82		80.31	
intervalle confiance	[84.73 93.58]		[91.39 105.9]		[92.29 101.3]		[77.00 83.61]	
vitesse EM (cm/h)	42.85		8.00		4.04		1.66	
D (cm ² /h)	751		499		112		72.0	
t_c (h)	3.41		7.5		14.85		36.19	
t_d (h)	58.32		3.47		1891791.		490.83	
rayon équivalent (cm)	5.12		1.25		922.		14.86	
	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.
variance réduite	0.51	0.51	0.41	0.42	0.44	0.48	0.63	0.64
Moments DTS								
ordre 0 (masse)	0.96	0.96	0.88	0.89	0.97	0.99	0.99	0.98
ordre 1 (centre)	0.81	0.82	0.74	0.75	0.87	0.93	0.83	0.81
ordre 2 (dispersion)	0.33	0.35	0.23	0.24	0.33	0.42	0.43	0.42
ordre 3 (asymétrie)	0.24	0.26	0.08	0.08	0.23	0.37	0.40	0.43
Bilan de masse								
soluté appliqué	13.59	13.59	10.09	10.09	16.88	16.88	18.77	18.77
soluté récupéré	9.11	9.13	5.60	5.60	12.12	12.10	14.45	14.43
soluté dans matrice		0.15		0.05		0.00		0.39
soluté dans macropores		4.30		4.44		4.78		3.94
Corrélation								
dispersivité-surf. spé.	-0.7949		-0.8393		-0.8133		-0.6363	
dispersivité-%EM	0.8464		0.8840		0.8607		0.6905	
surf. spé.-%EM	-0.9559		-0.9703		-0.9535		-0.8908	
Résultats Régression								
nombre observations	46		58		61		66	
variance des résidus	1.2*1e-4		1.8*1e-4		2.1*1e-4		2.3*1e-4	
Σ des carrés résidus	5.0*1e-3		9.8*1e-3		1.2*1e-2		1.4*1e-2	
Moy carrés résidus	1.1*1e-4		1.7*1e-4		2.0*1e-4		2.2*1e-4	
Moy observée	0.4613		0.4419		0.4690		0.6446	
Moy simulée	0.4589		0.4424		0.4617		0.6439	
pente régression	1.00971		0.99467		1.00591		0.99434	
ordonnée à l'origine	-0.00684		0.00282		-0.01007		0.00297	
coefficient corrélation	0.99961		0.99910		0.99950		0.99906	
(coef. corrélation) ²	0.99923		0.99821		0.99900		0.99813	

Tableau A3: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la deuxième colonne avec le modèle du premier ordre. D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs: observé, sim.: simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

Vitesse	1		2		3		4		5	
q (cm/h)	8.49		4.15		2.02		0.797		0.366	
dispersivité (cm)	298		115.7		62.2		34.46		28.51	
intervalle confiance	[204 393]		[101 130]		[45.4 78.9]		[28.9 40.0]		[26.6 30.4]	
coef. BGFQSS (-)	0.715		0.137		0.334		0.064		0.039	
intervalle confiance	[0.44 0.99]		[0.07 0.20]		[0.28 0.39]		[0.05 0.08]		[0.035 0.043]	
% eau mobile	35.10		42.35		32.10		36.43		42.09	
intervalle confiance	[32.39 37.82]		[41.07 43.62]		[30.16 34.03]		[35.36 37.49]		[41.40 42.78]	
vitesse EM (cm/h)	56.09		22.73		14.59		5.07		2.02	
D (cm ² /h)	16700		2630		907		175		57.5	
t_c (h)	0.89		2.20		3.43		9.85		24.79	
t_d (h)	20.72		108.53		44.36		230.12		377.72	
rayon équivalent (cm)	3.05		6.99		4.47		10.17		13.04	
	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.
variance réduite	1.42	0.99	1.03	0.82	1.37	1.15	0.99	0.74	0.64	0.57
Moments DTS										
ordre 0 (masse)	0.94	0.86	0.99	0.96	0.94	0.88	0.96	0.94	0.93	0.92
ordre 1 (centre)	0.48	0.38	0.47	0.42	0.43	0.35	0.42	0.36	0.42	0.40
ordre 2 (dispersion)	0.32	0.14	0.22	0.14	0.26	0.14	0.17	0.10	0.11	0.09
ordre 3 (asymétrie)	0.38	0.14	0.18	0.10	0.29	0.15	0.17	0.07	0.06	0.05
Bilan de masse										
soluté appliqué	11.42	11.42	9.93	9.93	9.30	9.30	9.12	9.12	6.71	6.71
soluté récupéré	9.51	9.6	8.14	8.14	7.32	7.23	7.30	7.30	4.77	4.78
soluté dans matrice		0.65		0.22		0.95		0.50		0.42
soluté dans macropores		1.27		1.58		1.12		1.32		1.51
Corrélation										
dispersivité-coef.BGF	-0.3324		-0.3872		-0.4209		-0.3650		-0.5380	
dispersivité-%EM	0.5688		0.5913		0.6829		0.5354		0.6982	
coef. BGF-%EM	-0.5271		-0.5880		-0.6099		-0.5711		-0.7140	
Résultats Régression										
nb observations	33		46		42		39		47	
variance des résidus	1.1*1e-3		3.5*1e-4		6.24*1e-4		2.83*1e-4		7.8*1e-5	
Σ des carrés résidus	3.3*1e-2		1.5*1e-2		2.4*1e-2		1.0*1e-2		3.4*1e-3	
Moy carrés résidus	1.0*1e-2		3.2*1e-4		5.8*1e-4		2.6*1e-4		7.2*1e-5	
Moy observée	0.6722		0.6210		0.6242		0.6827		0.5579	
Moy simulée	0.6649		0.6173		0.6222		0.6826		0.5574	
pente régression	1.01980		1.01040		0.97906		0.98936		1.00070	
ordonnée à l'origine	-0.02064		-0.01017		0.01111		0.00717		-0.00091	
coefficient corrélation	0.99425		0.99848		0.99676		0.99860		0.99967	
(coef. corrélation) ²	0.98853		0.99696		0.99353		0.99720		0.99935	

Tableau A4: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la troisième colonne avec le modèle du premier ordre. D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs.: observé, sim.: simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

Vitesse	1		2		3		4	
q (cm/h)	7.35		3.70		1.833		0.624	
dispersivité (cm)	41.43		62.95		28.06		36.22	
intervalle confiance	[38.1 44.8]		[53.4 72.4]		[25.8 30.4]		[30.3 42.1]	
coef. BGFQSS (-)	0.651		1.762		0.065		0.122	
intervalle confiance	[-0.27 1.57]		[-12.4 15.92]		[-0.13 0.26]		[0.06 0.19]	
% eau mobile	89.97		99.25		94.55		80.42	
intervalle confiance	[87.78 92.16]		[95.41 103.1]		[92.59 96.50]		[75.65 85.19]	
vitesse EM (cm/h)	17.42		7.95		4.14		1.66	
D (cm ² /h)	722		501		116		60	
t_c (h)	3.44		7.54		14.51		36.24	
t_d (h)	22.76		8.41		228.6		121.24	
rayon équivalent (cm)	3.2		1.95		10.14		7.39	
	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.
variance réduite	0.51	0.51	0.41	0.42	0.44	0.49	0.63	0.64
Moments DTS								
ordre 0 (masse)	0.96	0.96	0.88	0.89	0.97	0.99	0.99	0.97
ordre 1 (centre)	0.81	0.82	0.74	0.75	0.87	0.91	0.83	0.82
ordre 2 (dispersion)	0.33	0.34	0.23	0.24	0.33	0.41	0.43	0.43
ordre 3 (asymétrie)	0.24	0.25	0.08	0.08	0.23	0.36	0.40	0.47
Bilan de masse								
soluté appliqué	13.59	13.59	10.09	10.09	16.88	16.88	18.77	18.77
soluté récupéré	9.11	9.11	5.60	5.60	12.12	12.17	14.45	14.22
soluté dans matrice		0.14		0.02		0.04		0.64
soluté dans macropores		4.33		4.46		4.66		3.90
Corrélation								
dispersivité-coef.BGF	-0.6821		-0.7607		-0.6604		-0.7075	
dispersivité-%EM	0.7585		0.8296		0.7609		0.8540	
coef. BGF-%EM	-0.8593		-0.9176		-0.8038		-0.8423	
Résultats Régression								
nb observations	46		58		61		66	
variance des résidus	1.1*1e-4		1.8*1e-4		1.6*1e-4		3.6*1e-4	
Σ des carrés résidus	5.0*1e-3		9.8*1e-3		9.2*1e-3		2.3*1e-2	
Moy carrés résidus	1.1*1e-4		1.7*1e-4		1.5*1e-4		3.4*1e-4	
Moy observée	0.4613		0.4419		0.4690		0.6446	
Moy simulée	0.4576		0.4427		0.4668		0.6347	
pente régression	1.01109		0.99485		1.00649		0.98801	
ordonnée à l'origine	-0.00877		0.00309		-0.00525		-0.00216	
coefficient corrélation	0.99966		0.99911		0.99952		0.99899	
(coef. corrélation) ²	0.99931		0.99822		0.99904		0.99798	

Tableau A5: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la première colonne avec le modèle BGF option SPHERE. Surf. spé: surface spécifique, D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs.: observé, sim.: simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

Vitesse	1		2		3		4		5	
q (cm/h)	8.38		4.21		2.10		0.661		0.38	
dispersivité (cm)	119.3		62.76		38.94		8.79		11.41	
intervalle confiance	[29.7 208.9]		[49.11 76.41]		[35.9 42.0]		[8.01 9.57]		[10.35 12.46]	
Surf. spécifique. (-)	0.766		0.691		0.056		0.216		0.00045	
intervalle confiance	[0.619 0.914]		[0.587 0.795]		[-0.045 0.157]		[0.161 0.270]		[-0.067 0.068]	
% eau mobile	24.56		42.10		70.01		65.58		71.46	
intervalle confiance	[21.36 27.76]		[39.91 44.29]		[68.18 71.83]		[63.50 67.65]		[69.02 73.90]	
vitesse EM (cm/h)	80.60		23.62		7.09		2.38		1.26	
D (cm ² /h)	9620		1480		276		20.9		14.3	
t_c (h)	0.50		1.69		5.64		16.80		31.84	
t_d (h)	34.04		41.89		6310.45		430.44			
rayon équivalent (cm)	3.91		4.34		53.29		13.92		6650.	
	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.
variance réduite	1.67	1.57	0.87	0.81	0.67	0.71	0.48	0.41	0.34	0.34
Moments DTS										
ordre 0 (masse)	0.99	0.91	0.97	0.93	1.00	0.99	1.00	0.97	1.00	0.98
ordre 1 (centre)	0.41	0.38	0.51	0.46	0.69	0.69	0.70	0.67	0.69	0.67
ordre 2 (dispersion)	0.28	0.23	0.22	0.17	0.32	0.34	0.24	0.19	0.16	0.15
ordre 3 (asymétrie)	0.35	0.32	0.15	0.11	0.29	0.36	0.15	0.11	0.06	0.06
Bilan de masse										
soluté appliqué	10.38	10.38	6.35	6.35	9.85	9.85	7.66	7.66	6.12	6.12
soluté récupéré	9.05	8.94	4.66	4.64	7.76	7.72	5.52	5.44	4.03	4.00
soluté dans matrice		0.73		0.52		0.04		0.29		0.00
soluté dans macropores		0.71		1.19		2.08		1.93		2.12
Corrélation										
dispersivité-surf. spé.	-0.4794		-0.6637		-0.7289		-0.7012		-0.82	
dispersivité-%EM	0.5847		0.7630		0.7983		0.7763		0.87	
surf. spé.-%EM	-0.7720		-0.9151		-0.9362		-0.9115		-0.96	
Résultats Régression										
nb observations	31		57		56		42		51	
variance des résidus	5.3*1e-4		1.7*1e-4		7.1*1e-5		1.9*1e-4		1.4*1e-4	
Σ des carrés résidus	1.5*1e-2		9.4*1e-3		3.7*1e-3		7.5*1e-3		6.9*1e-4	
Moy carrés résidus	4.8*1e-4		1.6*1e-4		6.7*1e-5		1.8*1e-4		1.3*1e-4	
Moy observée	0.8168		0.5915		0.5360		0.7008		0.5481	
Moy simulée	0.8134		0.5912		0.5351		0.6961		0.5449	
pente régression	0.96893		0.98900		0.99390		1.00922		0.99831	
ordonnée à l'origine	0.02202		0.00622		0.00245		-0.01117		-0.00230	
coefficient corrélation	0.99564		0.99901		0.99973		0.99900		0.99945	
(coef. corrélation) ²	0.99131		0.99802		0.99945		0.99799		0.99890	

Tableau A6: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la deuxième colonne avec le modèle BGF option SPHERE. Surf. spé: surface spécifique, D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs.: observé, sim.: simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

Vitesse	1		2		3		4		5	
q (cm/h)	8.49		4.15		2.02		0.797		0.366	
dispersivité (cm)	134		113.6		21.24		22.22		20.75	
intervalle confiance	[2.91 265]		[81.04 146.2]		[15.35 27.12]		[19.03 25.40]		[19.21 22.28]	
Surf. spécifique. (-)	0.822		0.265		0.590		0.219		0.170	
intervalle confiance	[0.669 0.974]		[0.192 0.338]		[0.550 0.630]		[0.197 0.241]		[0.159 0.182]	
% eau mobile	25.84		38.52		18.43		29.21		34.98	
intervalle confiance	[22.83 28.85]		[36.84 40.19]		[16.25 20.61]		[27.80 30.61]		[33.89 36.07]	
vitesse EM (cm/h)	76.20		24.99		25.42		6.33		2.43	
D (cm ² /h)	10200		2840		540		141		50.3	
t_c (h)	0.66		2.00		1.97		7.90		20.6	
t_d (h)	29.62		285.2		57.45		415.57		689.39	
rayon équivalent (cm)	3.65		11.33		5.08		13.68		17.61	
	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.
variance réduite	1.41	1.29	1.03	0.92	1.37	1.30	0.99	0.89	0.64	0.61
Moments DTS										
ordre 0 (masse)	0.94	0.87	0.99	0.95	0.94	0.91	0.96	0.95	0.93	0.93
ordre 1 (centre)	0.48	0.41	0.47	0.42	0.43	0.38	0.42	0.38	0.42	0.41
ordre 2 (dispersion)	0.32	0.22	0.22	0.17	0.26	0.19	0.17	0.13	0.11	0.10
ordre 3 (asymétrie)	0.38	0.26	0.18	0.13	0.29	0.20	0.17	0.11	0.06	0.06
Bilan de masse										
soluté appliqué	11.42	11.42	9.93	9.93	9.30	9.30	9.12	9.12	6.71	6.71
soluté récupéré	9.60	9.49	8.14	8.11	7.32	7.26	7.30	7.28	4.77	4.78
soluté dans matrice		0.99		0.38		1.37		0.76		0.66
soluté dans macropores		0.94		1.43		0.66		1.07		1.27
Corrélation										
dispersivité-surf. spé.	-0.5366		-0.5307		-0.6968		-0.6454		-0.7233	
dispersivité-%EM	0.7376		0.6549		0.9095		0.7754		0.8452	
surf. spé.-%EM	-0.8240		-0.8650		-0.8485		-0.8819		-0.9037	
Résultats Régression										
nb observations	33		46		42		39		47	
variance des résidus	4.8*1e-4		2.0*1e-4		2.0*1e-4		1.3*1e-4		5.7*1e-5	
Σ des carrés résidus	1.4*1e-2		8.6*1e-3		8.0*1e-3		4.6*1e-3		2.5*1e-3	
Moy carrés résidus	4.3*1e-4		1.9*1e-4		1.9*1e-4		1.2*1e-4		5.3*1e-5	
Moy observée	0.6722		0.6210		0.6242		0.6827		0.5579	
Moy simulée	0.6691		0.6201		0.6223		0.6819		0.5569	
pente régression	0.98115		0.98995		0.98806		0.99221		1.00358	
ordonnée à l'origine	0.00954		0.00530		0.00553		0.00451		-0.00298	
coefficient corrélation	0.99729		0.99907		0.99897		0.99938		0.99977	
(coef. corrélation) ²	0.99459		0.99814		0.99794		0.99876		0.99954	

Tableau A7: Récapitulatif des résultats des simulations obtenus pour la troisième colonne avec le modèle BGF option SPHERE. Surf. spé.: surface spécifique, D: coefficient de dispersion, t_c : temps de convection, t_d : temps caractéristique de diffusion, EM: eau mobile, obs.: observé, sim.: simulé, Moy: moyenne, coef.: coefficient.

vitesse	1		2		3		4	
q (cm/h)	7.35		3.70		1.833		0.624	
dispersivité (cm)	42.75		62.33		27.85		43.41	
intervalle confiance	[37.35 48.15]		[50.66 74.02]		[24.13 31.57]		[37.21 49.62]	
Surf. spécifique. (-)	0.586		2.4		0.0033		0.202	
intervalle confiance	[-0.311 1.482]		[-12.33 17.13]		[-1.63 1.63]		[0.098 0.306]	
% eau mobile	89.16		98.67		96.82		80.31	
intervalle confiance	[84.73 93.58]		[91.39 105.9]		[92.29 101.3]		[77.00 83.61]	
vitesse EM (cm/h)	42.85		8.00		4.04		1.66	
D (cm ² /h)	751		499		112		72.0	
t_c (h)	3.41		7.5		14.85		36.19	
t_d (h)	58.32		3.47		1891791.		490.83	
rayon équivalent (cm)	5.12		1.25		922.		14.86	
	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.	obs.	sim.
variance réduite	0.51	0.51	0.41	0.42	0.44	0.48	0.63	0.64
Moments DTS								
ordre 0 (masse)	0.96	0.96	0.88	0.89	0.97	0.99	0.99	0.98
ordre 1 (centre)	0.81	0.82	0.74	0.75	0.87	0.93	0.83	0.81
ordre 2 (dispersion)	0.33	0.35	0.23	0.24	0.33	0.42	0.43	0.42
ordre 3 (asymétrie)	0.24	0.26	0.08	0.08	0.23	0.37	0.40	0.43
Bilan de masse								
soluté appliqué	13.59	13.59	10.09	10.09	16.88	16.88	18.77	18.77
soluté récupéré	9.11	9.13	5.60	5.60	12.12	12.10	14.45	14.43
soluté dans matrice		0.15		0.05		0.00		0.39
soluté dans macropores		4.30		4.44		4.78		3.94
Corrélation								
dispersivité-surf. spé.	-0.7949		-0.8393		-0.8133		-0.6363	
dispersivité-%EM	0.8464		0.8840		0.8607		0.6905	
surf. spé.-%EM	-0.9559		-0.9703		-0.9535		-0.8908	
Résultats Régression								
nombre observations	46		58		61		66	
variance des résidus	1.2*1e-4		1.8*1e-4		2.1*1e-4		2.3*1e-4	
Σ des carrés résidus	5.0*1e-3		9.8*1e-3		1.2*1e-2		1.4*1e-2	
Moy carrés résidus	1.1*1e-4		1.7*1e-4		2.0*1e-4		2.2*1e-4	
Moy observée	0.4613		0.4419		0.4690		0.6446	
Moy simulée	0.4589		0.4424		0.4617		0.6439	
pente régression	1.00971		0.99467		1.00591		0.99434	
ordonnée à l'origine	-0.00684		0.00282		-0.01007		0.00297	
coefficient corrélation	0.99961		0.99910		0.99950		0.99906	
(coef. corrélation) ²	0.99923		0.99821		0.99900		0.99813	