

Modélisation du transfert réactif de métaux traces dans les sols du domaine routier

Exemple du transfert de plomb et de zinc dans un sol modèle

Béatrice BÉCHET
Michel LEGRET

Laboratoire Central des Ponts et Chaussées

RÉSUMÉ

L'évaluation du risque de transfert de polluants des infrastructures de transport vers l'environnement nécessite de prendre en compte les phénomènes d'écoulement et de rétention des polluants dans les sols lors de l'infiltration des eaux de ruissellement. Les codes de transport couplés à la chimie intègrent ces deux composantes et sont utilisés comme outils dédiés à la prédiction de la migration de polluants sur de grandes échelles de temps et d'espace. Cependant, pour comprendre comment les polluants sont retenus et relargués dans les sols, l'échelle du laboratoire est souvent une étape incontournable qui consiste à coupler une expérimentation sur colonne et des modèles adaptés à l'interprétation des courbes de percée de solutés. Une méthodologie fondée sur la chromatographie multiconstituants est illustrée par un exemple de suivi des phénomènes d'adsorption et de désorption compétitives du zinc et du plomb dans un sable de Fontainebleau.

DOMAINE : Environnement et génie urbain.

ABSTRACT

TRACE METAL REACTIVE TRANSFER MODELING WITHIN ROADSIDE SOILS. EXAMPLE OF LEAD AND ZINC TRANSFER IN A MODEL SOIL
Evaluating the risk of pollutant transfer from transportation infrastructure to the environment requires taking into account the phenomena of pollutant flow and retention within soils during runoff water infiltration. Reactive transport codes, serve to integrate these two components and are then used as tools dedicated to predicting the migration of pollutants over large temporal and spatial scales. In order to understand how pollutants are retained and then released into the soils, the laboratory scale however often proves unavoidable and consists of coupling an experiment on a soil column with models adapted to the interpretation of solute breakthrough curves. A methodology based on multi-component chromatography is illustrated by means of monitoring the phenomena of competing adsorption and desorption of both zinc and lead within a Fontainebleau sand.

FIELD: Environment and urban engineering.

137

INTRODUCTION

Depuis le début des années 1990, on s'interroge sur les risques de contamination des sols et des ressources en eau en milieu routier. Il s'agit par exemple d'évaluer le risque de transfert de polluants émis par les véhicules dans l'environnement, mais aussi le risque lié à l'utilisation de sous-produits industriels, comme les mâchefers d'incinération d'ordures ménagères, en sous-couche routière.

Dans un premier temps, les études ont porté sur la caractérisation des sources de pollutions par des essais de quantification des émissions au niveau des véhicules (gaz d'échappement, particules métalliques issues de la corrosion, etc.) et des infrastructures [Muschack, 1990 ; Colandini, 1997 ; Pagotto, 1999 ; Crabtree et al., 2004]. Les polluants majeurs dans le domaine routier sont des métaux lourds (Pb, Zn, Cr, Cu, Cd, Ni, Pt, Pd), des substances organiques (hydrocarbures, herbicides) et des fondants chimiques. Les polluants, après émission, sont transportés par les eaux de ruissellement vers les bas-côtés, sous forme soluble ou associés à une phase solide particulière minérale ou organique [Legret, 2001]. Par infiltration, ils sont ensuite retenus dans les sols de bord de route, de ce fait très souvent contaminés en plomb et en zinc. Les eaux de ruissellement, chargées en métaux lourds, contribuent également à la contamination des sédiments des bassins de rétention [Legret et al., 1995 ; Durand, Ruban, 2002]. Depuis quelques années, des sous-produits utilisés ou potentiellement utili-

sables en construction routière tels que les mâchefers d'incinération des ordures ménagères, les laitiers ou les résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères, sont également étudiés du point de vue de leur capacité de libération de métaux lourds [Freyssinet et al., 1998 ; François et al., 2002].

La deuxième étape consiste à quantifier les flux de polluants issus des produits solides placés dans des conditions physico-chimiques propices à un relargage. Ainsi, pour un sédiment et un sol de bord de route, le potentiel polluant n'apparaît que pour des variations fortes de pH ou la présence d'un complexant fort [Delmas-Gadras, 2000], mais on montre également que des variations de salinité répétées mobilisent de façon continue le « stock » de polluants des matériaux, notamment en plomb, zinc et cuivre [Norrström, Jacks, 1998 ; Béchet, Legret, 2003].

Dans la démarche d'évaluation des risques, la troisième étape est la prédiction de la migration des polluants. Face à la complexité des sols, tant en terme de structure physique que de composition, il est souvent nécessaire d'étudier des systèmes simplifiés et de découpler le transport de polluants des interactions qu'ils vont subir dans le milieu poreux à l'aide d'une expérimentation sur colonne de laboratoire, complémentaire d'expériences pilotes ou d'essais sur le terrain. Des outils de modélisation, couplant les mécanismes de transport et les interactions physico-chimiques entre le polluant et la matrice poreuse sont utilisés afin d'interpréter les résultats des expérimentations menées sur colonne et de préciser les mécanismes d'interaction [Schweich et al., 1988]. Une fois les mécanismes prépondérants définis, on peut envisager d'estimer les risques de contamination de l'environnement à l'aide de codes de calcul de transfert réactif intégrant les écoulements à l'échelle de l'aquifère.

Dans cet article, la structure et les équations de base des codes couplant le transport et les réactions chimiques sont présentées après un historique sur la modélisation du transfert réactif. Il ne sera abordé que le transport sous forme de soluté en phase liquide d'éléments tels que les métaux lourds et les ions majeurs, sans présenter le transport particulaire colloïdal. La contamination par des hydrocarbures ou des composés organiques volatils n'est pas non plus évoquée dans cet article, la modélisation du transfert de ces substances faisant appel à des systèmes multiphasiques (huile/eau/solide ou gaz/eau/solide). Pour comprendre la migration d'un polluant, une méthodologie couplant expérimentation sur colonne et définition d'un mécanisme réactionnel peut être mise en œuvre. Il s'agit, à l'aide d'un code de transport réactif adapté à l'interprétation de courbes de percée sur colonne (Phreeqc-2), de définir les réactions prépondérantes d'interaction entre le polluant et les surfaces solides constitutives du sol. Un exemple de transfert compétitif du plomb et du zinc dans un milieu sableux illustre cette méthodologie.

HISTORIQUE DE LA MODÉLISATION DES TRANSFERTS RÉACTIFS

La modélisation des transferts réactifs (ou modélisation couplée transport-géochimie ; reactive transport modelling en anglais) est issue de l'évolution de l'hydrogéologie, qui passe au cours du XX^e siècle d'une simple discipline naturaliste à une science pluridisciplinaire. Vers le milieu du siècle, l'hydrogéologie amorce une évolution de la description géologique des formations aquifères vers la compréhension et l'explication quantitative des systèmes hydrogéologiques. À partir des années 1970, son champ s'élargit pour répondre aux nouveaux besoins dans le domaine de la gestion des eaux souterraines. L'hydrogéologie, dont la science de base est la géologie, fait désormais appel aux méthodes et aux moyens de la géochimie des roches et des eaux, de l'hydrodynamique souterraine et de la statistique, ainsi qu'à l'emploi d'ordinateurs pour le traitement des données et les modèles mathématiques, sans oublier les techniques de prospection géophysique ainsi que les techniques de forage et de captage [Banton, Bangoy, 1999].

En géochimie, les premiers modèles permettant de prévoir la composition à l'équilibre thermodynamique d'un système eau-roche sont proposés au milieu des années 1970 [Morel, Morgan, 1972 ; Fritz, 1975]. Dans les premiers modèles couplés, la description de la compétition, pour un élément chimique présent dans les eaux souterraines, entre l'écoulement et les interactions physico-chimiques est effectuée à l'aide de lois simplifiées empiriques (partage linéaire, isothermes de type Freundlich ou Langmuir) puis, à partir de 1980, apparaissent des modèles 1D et 2D décrivant la compétition de l'écoulement et la géochimie des interactions [par exemple, Sauty et al., 1987].

Les hydrogéologues ne sont pas les seuls à s'intéresser au transfert de solutés dans les milieux poreux naturels. Dès 1976, dans le domaine des sols agricoles sont proposés des modèles de transfert de sels [Van Genuchten, Wierenga, 1976]. Au côté des chercheurs en sciences de la terre et en sciences du sol, dans les années 1980, les chercheurs du génie chimique appliquent les modèles du génie des pro-

cédés aux milieux naturels. En effet, l'étude des réactions chimiques transitoires entre fluide et solide est un des objets majeurs du génie chimique. La théorie de la distribution des temps de séjour développée en génie de la réaction chimique [Danckwerts, 1953 ; Villiermaux, 1993] est aussi employée en hydrologie et hydrogéologie. Les théories de la chromatographie multi-constituants [Tondeur, 1969 ; Helfferich, Klein, 1970], puis celle de la chromatographie réactive [Schweich et al., 1980] avec les modèles d'équilibre ou cinétique associés, sont transposées à l'étude des mécanismes d'interactions dans les milieux poreux naturels [Valocchi et al., 1981].

Aujourd'hui, il existe de nombreux codes de calcul, à des stades de développement divers, simulant les écoulements et les transferts de matière en milieu poreux saturé en eau ou non saturé. Le perfectionnement des méthodes numériques et l'augmentation des capacités de calcul des ordinateurs ont conduit au développement des codes de calcul de transfert réactif en milieu poreux naturel par couplage entre des modèles de spéciation chimique et des modèles d'écoulement et de transfert de matière. Certains codes sont commercialisés ou à usage interne de bureaux d'études ou de groupements de recherche. Les codes libres sont, généralement, développés par des organismes de recherche ou des universités. S'ils ont été développés à partir d'un code d'hydrogéologie, ils offrent la possibilité de représenter les transferts en 2D ou 3D. Par contre, s'ils ont été développés en génie chimique ou dans le domaine des sciences des sols, ils sont souvent 1D ou 2D et plus adaptés à des interprétations d'expérimentations en laboratoire. Pour l'utilisateur qui n'est pas le développeur, les paramètres de choix d'un code de calcul sont en premier lieu sa pertinence scientifique et sa robustesse numérique. La convivialité de l'interface et de la documentation compte aussi dans le choix.

Le code Phreeqc-2, utilisé dans cette étude, a été développé par Parkhurst et Appelo à partir de 1995 sur la base du code géochimique Phreeqc dont la première version date de 1980 [Parkhurst, Appelo, 1999]. L'interface a été développée progressivement pour proposer actuellement à l'utilisateur d'introduire les données et les mécanismes à l'aide de « mots clés ». Les résultats des simulations sont visualisables au fur et à mesure des calculs et les données sont exportables facilement. Le logiciel est gratuit, disponible sur un site dédié et une formation est dispensée en Europe. La documentation est explicite du point de vue théorique et des exemples d'utilisation sont donnés.

STRUCTURE ET ÉQUATIONS DE BASE D'UN CODE DE TRANSPORT RÉACTIF

139

Composantes de la migration d'un soluté en milieu poreux naturel

Le transfert d'un soluté en milieu poreux naturel est contrôlé par :

- sa spéciation en phase aqueuse, c'est-à-dire les formes chimiques sous lesquelles le soluté se trouve dans l'eau interstitielle en fonction de paramètres tels que le pH ou la concentration en sels ;
- les interactions physico-chimiques avec les phases solides stationnaires qui constituent le milieu poreux : elles peuvent être sous forme de phases minérales (quartz, argiles, etc.) ou de phases organiques (matière organique naturelle, hydrocarbures, microorganismes) ;
- l'écoulement et les modes de transport du soluté : convection, dispersion, diffusion.

Dans le domaine urbain et routier, les spécificités sont la présence à l'état de traces des polluants métalliques et les conditions de transfert, essentiellement en milieu non saturé et hétérogène physiquement et chimiquement.

Structure générale d'un code de calcul de transfert réactif

Les codes de transfert réactif ont généralement une structure modulaire :

- un premier module permet de décrire le mouvement des fluides dans le réseau d'écoulement et de calculer les vitesses de fluide et les trajectoires ;
- le transfert de masse par le fluide est calculé dans un deuxième module ;
- les phénomènes géochimiques intervenant dans le système et contrôlant l'évolution des phases solides et la rétention des polluants sont décrits dans un troisième module.

Des phénomènes de couplage peuvent être établis entre les différents modules :

- la vitesse du fluide intervient sur le transport des éléments chimiques. De même, la solution aqueuse, par ses caractéristiques de densité et de viscosité, influe sur la vitesse du fluide ;

➤ le couplage entre transport et chimie permet en un point donné d'obtenir l'état d'équilibre d'un système qui résulte de l'interaction entre les phases stationnaires immobiles et les espèces mobiles amenées par le transport. Le résultat de la mise à l'équilibre en ce même point influe sur les espèces qui vont être transportées par la suite ;

➤ le couplage entre les réactions chimiques et l'écoulement est également possible. Par exemple, la porosité peut être modifiée suite à la précipitation ou à la dissolution d'une phase solide.

Parmi les modèles couplés les plus utilisés, on trouve des modèles 1D et 2D qui simulent des expériences en milieu saturé dans des milieux poreux naturels homogènes ou hétérogènes, par exemple de perméabilité variable. Le développement des recherches en modélisation va dans le sens d'une intégration de l'influence des réactions chimiques sur les propriétés physiques du milieu, par exemple sur la porosité. Les travaux portent aussi sur la modélisation du transport de polluants sous forme particulière colloïdale. L'influence de l'activité des microorganismes sur les propriétés d'oxydo-réduction des milieux commence à être intégrée également dans les modèles.

Écoulement des fluides

Le mouvement des fluides en milieu naturel est gouverné par les principes de conservation de la vitesse et de la masse [De Marsily, 1981 ; Yeh, Tripathi, 1989]. À l'échelle microscopique, la conservation de la vitesse s'exprime par les équations de Navier-Stokes pour un fluide visqueux compressible. À l'échelle du Volume Élémentaire Représentatif (VER), elle s'exprime par la loi de Darcy. La loi de Darcy traduit le fait qu'un fluide contenu dans la porosité d'un volume de roche peut s'écouler à un certain débit Q , s'il est soumis à un certain gradient de charge ou de pression. L'expression générale de la loi de Darcy est la suivante :

$$\vec{U} = \frac{\vec{Q}}{S} = -\frac{\bar{k}}{\mu} (\text{grad} \vec{p} - \rho g \text{grad} z) \quad (1)$$

U : vitesse de Darcy (ou de filtration) [L.T⁻¹]; Q : débit du fluide [L⁻³.T⁻¹];
 S : section d'écoulement [L²]; k : perméabilité intrinsèque [L²];
 μ : viscosité dynamique du fluide [M.L⁻¹.T⁻¹]; p : pression du fluide [M.L⁻¹.T⁻²];
 ρ : masse volumique du fluide [M.L⁻³]; g : accélération de la pesanteur [L.T⁻²];
 z : distance verticale au-dessus d'un niveau de référence (positif vers le haut) [L].

La vitesse microscopique moyenne de déplacement du fluide, u , dans la porosité cinématique s'exprime par :

$$\vec{u} = \frac{\vec{U}}{\omega_c}$$

Cette vitesse est aussi appelée vitesse de pore ou vitesse linéaire. La porosité cinématique, ω_c , est la porosité occupée par le fluide en mouvement, souvent prise égale à la porosité totale en milieu saturé.

Une autre formulation de la loi de Darcy est généralement utilisée par les hydrogéologues :

$$\vec{U} = -\bar{K} \text{grad} \vec{h} \quad (2)$$

avec

\bar{K} , tenseur de conductivité hydraulique [L.T⁻¹];

h, charge hydraulique totale [L].

Des situations telles que les écoulements polyphasiques, les écoulements en milieu insaturé ou hétérogène nécessitent l'utilisation de formes généralisées de la loi de Darcy (équation 1) [De Marsily, 1981 ; Mangold, Tsang, 1991].

Le principe de conservation de la masse se traduit par l'équation de continuité du fluide en milieu poreux. Elle exprime le fait que la variation de masse du fluide contenu dans un volume poreux défini par unité de temps est égale à la somme algébrique des flux massiques traversant la surface du volume considéré :

$$\text{div}(\rho \vec{U}) + \frac{\partial(\rho \omega_T)}{\partial t} + \rho R = 0 \quad (3)$$

avec

ω_T : porosité totale du milieu poreux et R : apports externes de fluide au volume poreux (source ou perte) [T^{-1}].

Dans les équations (1) et (3), ρ et μ peuvent être fonction de la pression du fluide, de la température et de la salinité. Les variations de la porosité par phénomène de précipitation/dissolution seront prises en compte dans l'équation (3).

Transport de masse

Le transport des solutés en milieu poreux est gouverné par le principe de conservation de la masse et les trois mécanismes fondamentaux de transport [De Marsily, 1981 ; Yeh, Tripathi, 1989] :

- la convection, c'est-à-dire l'entraînement des solutés par le fluide en mouvement ;
- la dispersion cinématique, phénomène de mélange lié à l'hétérogénéité des vitesses microscopiques des molécules par rapport à une valeur moyenne u (vitesse de pore) ;
- la diffusion, phénomène physique lié à l'agitation moléculaire, qui se traduit par l'homogénéisation de la concentration d'un soluté dans un fluide en réponse à un gradient de concentration de cet élément.

Souvent, la dispersion cinématique et la diffusion moléculaire sont regroupées et représentées par un coefficient de dispersion hydrodynamique, D^* [$L^2.T^{-1}$].

Le flux total d'un soluté transporté à travers un volume élémentaire s'exprime comme la somme des flux provenant des différents mécanismes de transport. En considérant que la porosité totale est égale à la porosité cinématique et que la concentration en soluté est identique dans les deux porosités, on obtient l'équation d'advection-dispersion pour un soluté :

$$\operatorname{div}(\overline{\overline{D^*}} \operatorname{grad} \vec{C} - C \vec{U}) = \omega_c \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4)$$

dans laquelle $\overline{\overline{D^*}}$ est le tenseur de dispersion hydrodynamique composé du tenseur de diffusion effectif $\overline{\overline{D_e}}$ et du tenseur de dispersion $\overline{\overline{D}}$.

En écoulement monodimensionnel, à vitesse de Darcy constante, dans un milieu homogène, l'équation (4) s'écrit sous sa forme différentielle :

$$D^* \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} = \omega_c \frac{\partial C}{\partial t} \quad (5)$$

avec

$D^* = D_e + \alpha U$, α étant le coefficient de dispersion longitudinale.

Lois d'interactions entre phase immobile et solutés et spéciation des éléments transportés

La variation de concentration d'un élément chimique ou d'une espèce chimique est gouvernée par un ensemble d'équilibres chimiques mettant en jeu l'espèce et tout ou partie des autres espèces de la solution. Les réactions chimiques sont classées en deux catégories :

- les réactions homogènes qui ont lieu dans une seule phase : dissociations d'acides, complexations, réactions biochimiques, réactions d'oxydo-réduction ;
- les réactions hétérogènes entre plusieurs phases : réactions d'adsorption (complexation de surface et échanges d'ions), précipitation-dissolution, dissolution de gaz, formation de colloïdes (polymérisation d'hydroxydes, pseudo-colloïdes).

Ces processus chimiques associés au transport d'un élément réactif sont gouvernés par les principes de conservation de masse, d'énergie et de charge électrique.

Le calcul des états d'équilibre s'effectue classiquement par résolution du système d'équations algébriques non linéaires constituées par les lois d'action de masse des réactions chimiques. Pour une réaction i comportant N espèces chimiques :

$$K_i = \prod_{j=1}^N a_j^{v_{ij}} \quad (6)$$

avec

K_i : constante thermodynamique d'équilibre à une température donnée pour la réaction i ;

a_j : activité chimique de l'espèce A_j ;

v_{ij} : coefficient stœchiométrique des espèces chimiques A_j dans la réaction i .

L'activité chimique se définit comme le produit d'un coefficient d'activité (γ_j) par la concentration en solution de l'espèce A_j (C_j) [Stumm, Morgan, 1981]. À ces équations s'ajoutent des contraintes de bilan de matière sur les espèces chimiques mises en jeu par la stœchiométrie :

$$\sum_{j=1}^N v_{ij} A_j = 0$$

Une autre méthode de calcul de l'équilibre consiste à minimaliser l'énergie libre de Gibbs (G) du système contraint par le bilan de masse par espèce. L'équilibre est obtenu pour :

$$\min G(n) = \min \sum_{j=1}^N n_j (\mu_j^0(T) + RT \ln a_j) \quad (7)$$

en vérifiant que

$$\sum_{j=1}^N e_{kj} n_j = b_k \quad k = 1, \dots, M$$

avec

n : vecteur du nombre de moles n_j de chacune des espèces du système ;

N : nombre d'espèces chimiques ;

n_j : nombre de moles de l'espèce j ;

$\mu_j^0(T)$: potentiel chimique standard de l'espèce j ;

R : constante des gaz parfaits $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$;

T : température (K) ;

a_j : activité de l'espèce j ;

e_{kj} : nombre de moles de l'élément k dans la formule molaire de l'espèce j ;

M : nombre d'éléments chimiques ;

b_k : nombre total de moles de l'élément k dans le système.

Le facteur temps intervient dans la distinction entre les réactions « rapides » ou réversibles, pour lesquelles l'hypothèse de l'équilibre local est appliquée, et les réactions « lentes » ou irréversibles, pour lesquelles une cinétique de réaction est introduite dans le bilan matière. Si une cinétique de réaction est prise en compte, les équations sont de type équation différentielle partielle. L'hypothèse de l'équilibre local s'applique lorsque le temps de réaction est très petit devant le temps de séjour de l'élément dans le milieu poreux.

En cas de comparaison de codes, l'utilisateur devra vérifier les bases de données des codes, notamment les espèces prises en compte et les constantes thermodynamiques.

Résolution des systèmes d'équations et couplage entre les phénomènes

Il existe trois groupes de méthodes pour résoudre les systèmes d'équations différentielles partielles : les méthodes analytiques, les méthodes fondées sur la discrétisation spatiale et temporelle du domaine d'étude (méthodes numériques) et les méthodes associant les deux approches (semi-analytiques).

Les méthodes analytiques ne sont utilisables que pour des configurations bien définies ou des systèmes très simples. On peut citer la solution de Theis en hydrogéologie pour décrire l'écoulement ou les solutions analytiques des équations de transport pour des configurations 1D, des milieux à symétrie radiale, homogènes, semi-infinis ou encore dans des cas de diffusion pure [Crank, 1975].

Parmi les autres méthodes, la description eulérienne utilise comme référentiel un volume de milieu poreux fixe et s'applique aux modèles déterministes. Le référentiel dans les méthodes lagrangiennes (random-walk) est une masse de fluide ou bien une ou plusieurs particules portant une masse et qui se déplacent dans l'espace. Ces méthodes s'appliquent aux modèles probabilistes. Enfin, certaines approches couplent les deux descriptions : description eulérienne-lagrangienne.

Pour les méthodes eulériennes, on peut citer : les différences fines, les éléments finis, les éléments mixtes-hybrides, etc. [Nougier, 1991 ; Spiteri, 2002]. La méthode lagrangienne des particules mobiles consiste à représenter les fluctuations d'un paramètre par une moyenne statistique et une fonction de corrélation spatiale, ce qui permet de calculer statistiquement les quantités décrivant l'écoulement et le transport. Les méthodes à particules sont très efficaces pour décrire les phénomènes en milieu hétérogène ; cependant, les méthodes eulériennes restent les plus simples à mettre en œuvre. Mais, en contrepartie, elles introduisent divers artefacts numériques qui imposent des contraintes spécifiques sur la taille de pas de temps et d'espace.

À côté des modèles dans lesquels les propriétés des milieux sont décrites de façon continue, il existe une approche discontinue dans laquelle le milieu poreux est discrétisé en une série de cellules de même volume [Schulz, Readon, 1983 ; Jauzein, 1988]. Ce modèle utilisé en génie chimique est nommé modèle des mélangeurs en cascade. Villiermaux [1993] justifie l'équivalence entre le modèle des mélangeurs en cascade et un modèle continu dès que le nombre de mélangeurs est supérieur à 20 dans un cas d'écoulement convectif-dispersif. La méthode des différences finies est appliquée pour le calcul du transport des éléments chimiques.

Pour résoudre les systèmes d'équations algébriques non linéaires de la chimie, la méthode la plus employée est la méthode de Newton-Raphson. Afin de faire face au problème de disparition ou d'apparition d'espèces chimiques en phase solide au cours des calculs, des tests sont ajoutés à l'algorithme de Newton-Raphson [Jauzein, 1988].

La réalisation du couplage entre les équations du transport et les équations de la chimie met en œuvre également des méthodes numériques. Trois schémas numériques différents sont proposés dans la littérature afin de résoudre numériquement le couplage :

- ① le schéma à équations algébriques et différentielles : il consiste à résoudre le système comme un ensemble mixte d'équations linéaires et non linéaires simultanées ;
- ② le schéma à substitution directe, encore appelé algorithme à un pas : il permet de substituer directement les réactions chimiques non linéaires dans les équations de transport pour réduire le système à un ensemble d'équations partielles différentielles non linéaires, c'est-à-dire que le flux géochimique ϕ_g est introduit comme terme source ou puits dans l'équation de bilan du flux transporté (équation 4). Le temps de calcul est généralement assez long, le pas de temps utilisé étant souvent faible car sa valeur est contrainte par les deux perturbations, la chimie et le transport ;
- ③ le schéma à itération séquentielle, appelé également approche à deux pas itérative : les équations de la chimie et les équations de transport sont résolues alternativement, ce qui permet de diminuer considérablement la taille du système à résoudre. Cet algorithme permet une économie en espace mémoire car les matrices sont de taille moins importante que pour l'algorithme à un pas, et une économie en temps de calcul car les valeurs des pas de temps pour le transport sont plus faibles que pour la chimie. La méthode d'intégration appelée prédicteur-correcteur au premier ordre permet par exemple de trouver en une à trois itérations la valeur recherchée. Cependant, cet algorithme présente des inconvénients. L'erreur introduite dans le découplage peut être importante si l'on utilise l'hypothèse de l'équilibre local pour les réactions chimiques. Il est nécessaire de calculer la répartition des espèces aqueuses sur chaque maille ou noeud du système et la convergence obtenue est toujours moindre que celle pour un algorithme à un pas.

Le choix des variables principales introduites dans les réactions chimiques influe aussi sur la facilité de résolution de l'ensemble du système, les variables de base étant l'espèce chimique et la composante chimique. De nombreuses combinaisons entre les trois approches du couplage et les variables chimiques ont été utilisées dans les modèles hydrogéochimiques. Mais globalement, c'est la méthode de couplage séquentiel itératif utilisant les concentrations totales des composantes aqueuses comme variables principales qui s'avère la plus pratique et la plus flexible.

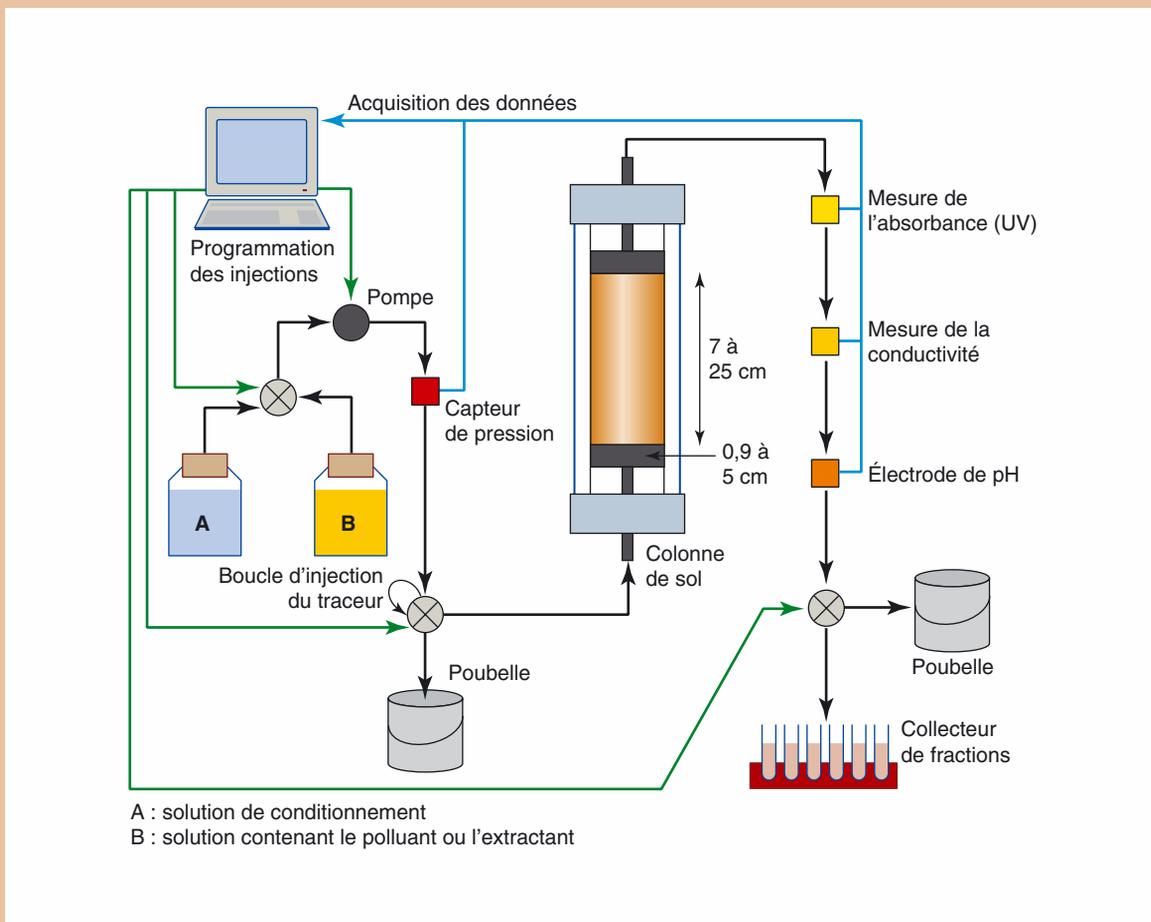
MÉTHODOLOGIE DE L'EXPÉRIMENTATION SUR COLONNE ET DE LA SIMULATION DU TRANSPORT RÉACTIF

Expérimentation

Les expériences sont réalisées sur une durée moyenne de six jours. Le montage expérimental de chromatographie linéaire à basse pression permet de suivre des paramètres physico-chimiques en sortie de colonne tels que la conductivité, le pH et la densité optique et de récupérer des fractions d'éluat à l'aide d'un collecteur (Fig. 1). La colonne chromatographique est remplie de sol puis saturée avec une solution de conditionnement avant d'effectuer des injections de solutés représentatives du phénomène de rétention ou de relargage de solutés que l'on souhaite étudier. Le volume poreux des colonnes est déterminé par traçage non réactif.

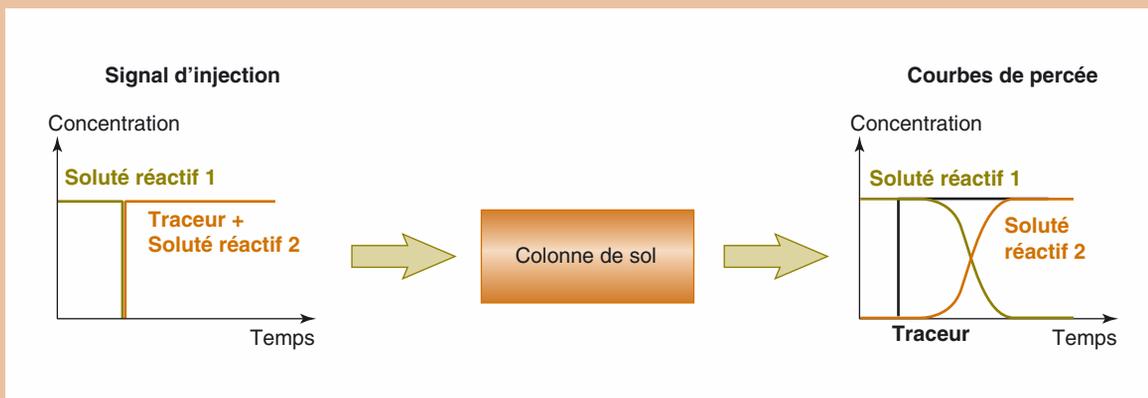
Chromatographie réactive

La méthodologie utilisée pour interpréter les résultats fait appel à la théorie classique de la chromatographie multi-constituants [Tondeur, 1969 ; Helfferich, Klein, 1970] qui a pour objectif la caractérisation des interactions physico-chimiques entre une phase solide et des solutés en présence d'un écoulement permanent, monodimensionnel et peu dispersif. Cette caractérisation repose sur l'analyse de chromatogrammes qui résultent d'un signal de type échelon ou créneau de composition connue, imposé à un milieu poreux modèle de composition uniforme (Fig. 2).



■ Fig. 1

Montage expérimental pour les expériences sur colonne.



■ Fig. 2

Créneaux d'injection et courbes de percée en sortie de colonne.

Analyses des courbes de percée à l'aide de la modélisation

L'interprétation des courbes de percée se fait en trois étapes :

- ① proposition d'un ensemble de réactions chimiques (mécanisme réactionnel), sur la base de la minéralogie du milieu poreux et de ses caractéristiques physico-chimiques (pH, nombre de sites de rétention, etc.) et de la spéciation des solutés ;
- ② réalisation d'expériences en colonne sur des systèmes simples pour accéder aux paramètres du mécanisme non disponibles dans la littérature ;
- ③ validation du mécanisme par comparaison des courbes de percée expérimentales et simulées pour une expérience sur le sol mettant en jeu le mécanisme dans son ensemble. Si le résultat n'est pas satisfaisant, cela signifie qu'une ou plusieurs réactions chimiques manquent ou que le mécanisme proposé est faux. Dans les deux cas, on revient à la première étape.

Pour étudier l'effet du débit sur les réactions chimiques se déroulant dans le milieu poreux, une même expérience est réalisée à deux ou trois débits différents. Les limitations cinétiques observées lors de la réalisation d'expériences à différents débits peuvent être de deux types :

- des limitations réactionnelles dues à des réactions chimiques lentes ;
- des limitations dues au transfert de matière entre phases, appelées limitations diffusionnelles. Elles concernent des réactions hétérogènes car elles impliquent la migration de réactifs entre la phase aqueuse mobile et la phase stationnaire. Ces limitations sont décrites par des temps caractéristiques de transfert de matière externe et interne.

PHREEQC-2, un code de transport réactif 1D

L'approche utilisée dans ce code consiste à représenter une colonne de milieu poreux de longueur L par un ensemble de N cellules en série de même volume. Chaque cellule contient la même proportion de phase mobile et stationnaire que l'ensemble de la colonne. L'écoulement 1D est permanent, à débit constant. On ne peut pas simuler de phénomène transitoire. Une cellule est caractérisée par sa longueur (L/N) et le temps de séjour d'un traceur non réactif dans la phase mobile (t_s). La dispersion dans le milieu poreux est une donnée d'entrée. Le milieu est considéré comme homogène mais on peut faire varier certaines caractéristiques dans les cellules (température, pression des gaz, etc.).

Dans chaque cellule, la composition chimique de la fraction mobile est uniforme et égale à la composition de sortie de la cellule. En cas de zone de fluide immobile dans la colonne, un élément du fluide peut diffuser dans cette zone. Les variables principales de la partie géochimique sont les concentrations totales en éléments chimiques. Des modèles d'échanges d'ions et de complexation de surface sont disponibles pour décrire les interactions entre solutés et surface solide. Le modèle de complexation de surface tient compte de la variation de la charge de surface du solide en fonction du pH. Les calculs sont effectués dans l'hypothèse de l'équilibre local, sauf lorsque des cinétiques de dissolution de minéraux sont précisées dans le fichier d'entrée des données.

EXEMPLE DE MODÉLISATION DE TRANSFERT RÉACTIF D'EXPÉRIENCES EN COLONNE À L'AIDE DU CODE PHREEQC-2

Les études menées sur l'impact environnemental des infrastructures concernent, entre autres, la mobilité des métaux lourds dans les sols (sols de bord de route, sols de terrassement, etc.) ou les sédiments de bassins de rétention d'eaux pluviales. Les phénomènes en milieu naturel étant très complexes, la méthodologie d'étude consiste à découpler la partie transport et la partie chimie, qui interviennent conjointement dans le phénomène de transfert des polluants métalliques. L'exemple choisi est extrait des travaux de L. Marcos sur le transport compétitif du zinc et du plomb dans des sols modèles [Marcos et al., 2002]. Plusieurs métaux en solution sont pris en compte, mais la composante transport est simplifiée par la réalisation d'expériences en colonne sur un sol modèle, en milieu saturé et à débit constant.

Protocole expérimental

Le sol modèle est un sable de Fontainebleau purifié. Il est composé à 99,6 % de silice avec un diamètre moyen des grains de 220 μm . Une masse de 108 g de sable est utilisée pour constituer une colonne de 12 cm de haut avec un diamètre de 2,5 cm. Le sable est saturé et conditionné avec une solution de bromure de calcium à une concentration molaire de l'ordre de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Cette solution contient comme cation majeur du calcium présent dans la composition des eaux de ruissellement de chausssées toute l'année [Legret, 2001].

L'expérience menée sur une colonne de 20 cm^3 de volume poreux, consiste à équilibrer le sable avec une solution de CaBr_2 puis à injecter un mélange de ZnBr_2 et de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ qui est ensuite élué par la première solution. Les concentrations des solutions sont respectivement de 0,5, 0,4 et 0,1 mmol.L^{-1} , avec des pH de 6,4 pour la solution de bromure de calcium et de 6,1 pour le mélange de métaux. Les solutions sont fraîchement préparées et l'équilibrage avec le CO_2 atmosphérique n'est pas donc pas effectué. La charge électrique des solutions est conservée lors de l'expérience. Les concentrations en plomb, zinc et calcium sont suivies en fonction du temps ainsi que les variations de pH. Le débit d'injection des traçages et des expériences est de 1 mL.min^{-1} .

Les concentrations totales en métaux lourds et en calcium sont déterminées sur les fractions collectées en sortie de colonne après acidification et filtration sur membrane de 0,45 μm de porosité. Le dosage du zinc et du calcium est effectué par spectrométrie d'émission (ICP-AES), celui du plomb par spectrométrie d'absorption atomique (SAA). Les anions sont dosés par chromatographie ionique ou par spectrométrie UV pour NO_3^- .

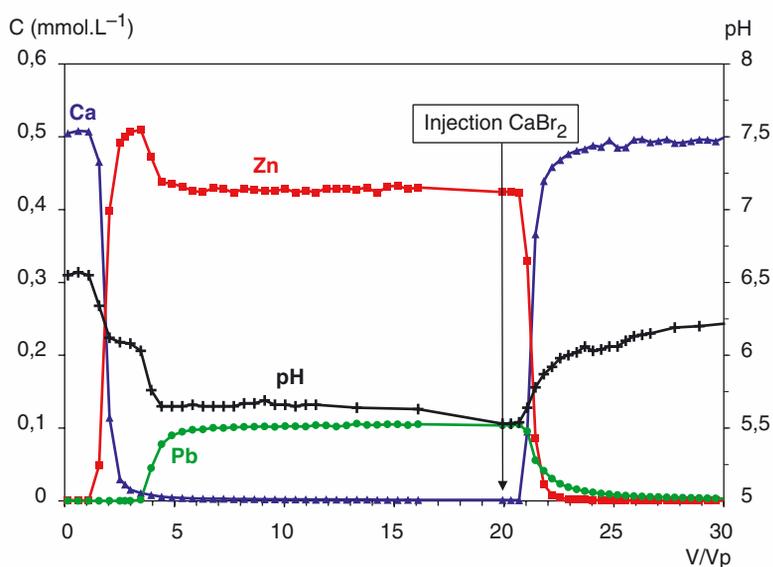
Résultat de l'expérience

Les courbes de percée en concentration du calcium, du zinc et du plomb ainsi que le pH sont présentées sur la figure 3. L'adsorption se caractérise par un premier front d'échange compressif du zinc avec le calcium puis un deuxième front d'échange du zinc avec le plomb. La percée plus tardive du plomb caractérise une capacité de rétention du sable plus importante vis-à-vis de cet élément. Les fronts d'éluion sont plus dispersifs et on peut en déduire que le zinc est plus retenu que le calcium sur le sable. Chaque front s'accompagne d'une variation du pH. Le résultat de cet échange ternaire est conforme aux résultats de la littérature sur l'affinité des éléments en compétition dans le système : $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ca}$ [Yong et al., 1992].

Mécanisme réactionnel préliminaire

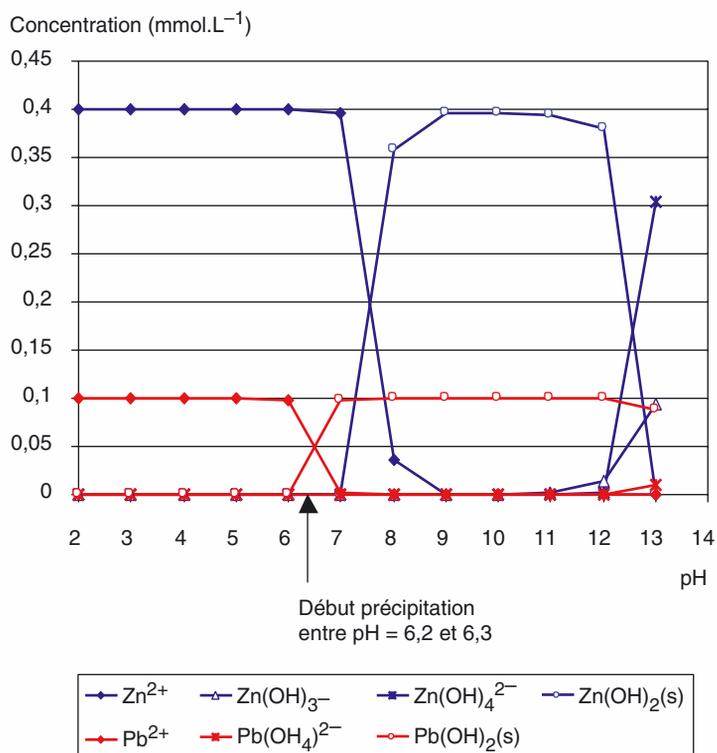
L'analyse des solutions permet de déterminer sous quelle forme les métaux et le calcium se trouvent dans les solutions injectées. Le calcul de la spéciation du mélange de zinc et de plomb indique qu'à pH 6,1, les métaux sont majoritairement sous forme de Zn^{2+} pour le zinc et de Pb^{2+} pour le plomb (Fig. 4). À partir d'une valeur du pH entre 6,2 et 6,3, le plomb peut théoriquement précipiter. L'expérience est réalisée à la limite du domaine de solubilité pour le plomb. Pour le calcium, la forme majoritaire est également l'ion libre Ca^{2+} .

Le milieu poreux étant constitué uniquement de sable et les espèces étant sous forme ionique, le mécanisme phénoménologique va être fondé sur les réactions d'adsorption des ions métalliques sur les sites de rétention du sable. Celui-ci, quand il est mis en contact avec une solution, possède une



■ Fig. 3

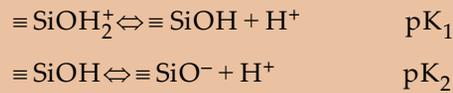
Évolution du pH et courbes de percée expérimentales en fonction du volume élué lors d'un échange ternaire entre calcium, plomb et zinc dans une colonne de sable de Fontainebleau ($V_p = 20 \text{ cm}^3$).



■ Fig. 4

Diagramme de spéciation de la solution de ZnBr_2 ($0,4 \text{ mmol.L}^{-1}$) et $\text{Pb(NO}_3)_2$ ($0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$) en fonction du pH.

charge superficielle qui provient de la dissociation de groupes fonctionnels hydroxyles, notés SiOH, formés par hydratation de surface :



L'évolution de la charge superficielle est donc contrôlée par le pH et dépend des valeurs des constantes de dissociation (K_1 et K_2).

L'adsorption des métaux est décrite par la formation de complexes de surface entre un cation (Zn^{2+} , Pb^{2+}) et un groupe fonctionnel surfacique. Ces complexes sont caractérisés par la formation de liaisons entre les atomes d'oxygène et le départ d'un proton depuis la surface.

Ce phénomène de complexation de surface entre un métal lourd, le calcium et les sites du sable s'écrit [Dzombak, Morel, 1990] :



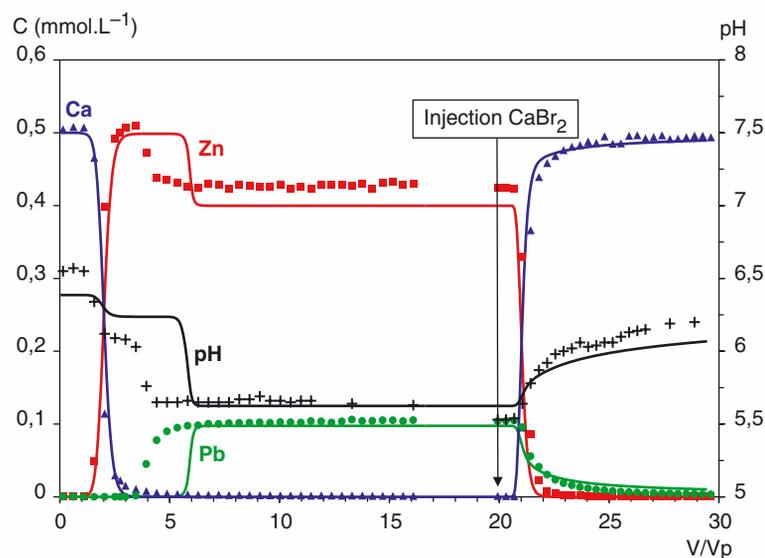
Les données nécessaires pour la prise en compte de ce mécanisme dans Phreeqc sont les constantes d'équilibre K_1 , K_2 pour le sable et K_M pour les espèces en solution, ainsi que le nombre de groupes fonctionnels, exprimés en moles.

Différents auteurs proposent des valeurs de pK, de charge superficielle et de nombre de sites pour du sable ou différentes formes de la silice, le quartz notamment [Doerler, 1981 ; Tiffreau, 1994]. Les valeurs classiques de $\text{p}K_1$ et de $\text{p}K_2$ sont de -2 et 7, le nombre de sites de $4,6 \text{ sites.nm}^{-2}$. Sachant que le sable de Fontainebleau a une aire massique de $0,06 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, le nombre de sites est de $4,95.10^{-5}$ moles pour la colonne et de $2,5.10^{-3}$ moles par litre de volume poreux.

Dans le premier modèle testé, tous les sites de surface du sable sont du même type et capables de complexer les métaux ou le calcium. Il reste à déterminer les constantes des réactions de complexation. Le bilan de masse sur les courbes expérimentales donne la quantité de calcium désorbé par échange avec le zinc, soit environ 5.10^{-4} moles par litre de volume poreux. Cette donnée permet d'ajuster la constante de complexation du calcium sur le sable ($\log K_{\text{Ca}} = -3,3$).

Les données pour les métaux sont rares. Tiffreau [1994] propose une valeur de $\log K$ de -3,47 pour la complexation de mercure sur de la silice ; Marcos [2001] cite quelques valeurs pour le zinc et le plomb sur des sédiments comprises entre 0,8 et -4. Les constantes pour le zinc et le plomb sont initialisées sur les valeurs des constantes de complexation sur les sites d'adsorption faible d'un oxyde de fer présentes dans la base de données de Phreeqc : $\log K_{\text{Zn}} = -2$ et $\log K_{\text{Pb}} = 0,3$.

La figure 5 présente le résultat d'une simulation obtenue par ajustement des constantes de réactions pour le zinc et le plomb, avec comme objectif la description des évolutions de pH.



■ Fig. 5

Simulation des courbes de percée expérimentales (figurés) et simulées (traits) du calcium, du pH et des métaux (plomb, zinc) en fonction du volume élué par un modèle de complexation de surface à un site ($\log K_{\text{Zn}} = -3$ et $\log K_{\text{Pb}} = -1,1$).

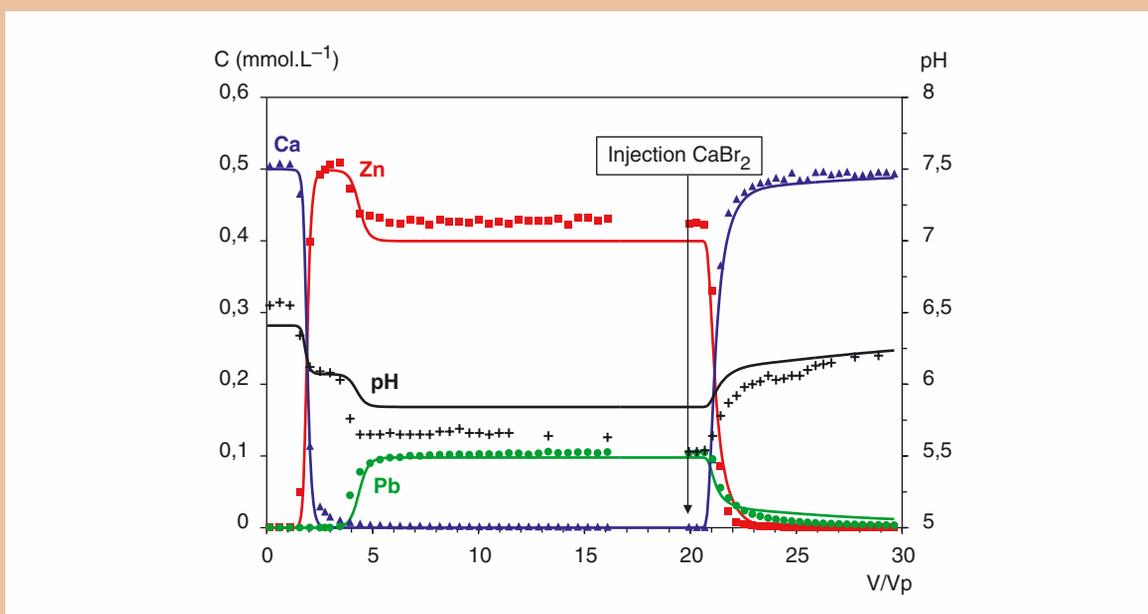
L'évolution de la concentration en calcium est très bien décrite à l'aide de la valeur du nombre de sites choisie et par ajustement de la constante à partir du bilan de masse. Pour les métaux, l'adsorption du zinc et les fronts en désorption sont très bien décrits par le modèle à un site. Par contre, la courbe de percée simulée du plomb présente un retard important, qui influe sur la forme de la courbe de pH. Ce calcul montre que l'utilisation d'un modèle à un site d'adsorption permet de décrire correctement les traînées des courbes en désorption, mais pas les variations de pH. Modifier le nombre de sites ou la valeur de la constante de réaction du calcium n'améliore pas le modèle à un site.

Simulation de l'expérience par un modèle de complexation de surface à deux sites

Le deuxième modèle tient compte d'une adsorption des métaux et du calcium sur deux types de sites du sable, un type de site qualifié de fort, sur lequel la rétention des métaux va être importante, et un type de site qualifié de faible, sur lequel l'adsorption va être plus modérée. Cette hypothèse repose sur le caractère hétérogène de la surface des grains de sable, comme pour les oxydes métalliques. Chaque domaine homogène constituant la surface hétérogène pourrait se caractériser par un couple de pK.

On suppose que les sites de plus faible affinité sont présents en plus grand nombre sur le sable, ainsi $\text{SiOH (faible)} = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $\text{SiOH (fort)} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Les constantes d'affinité du calcium sont ajustées par rapport au bilan de masse et à la position du front de désorption du calcium. Les constantes pour le plomb et le zinc sont ajustées en se fondant sur la gamme des valeurs du modèle à un site et sur une analyse de la forme des courbes de percée expérimentales. On introduit un site de sélectivité proche pour le zinc et le calcium et un site de sélectivité un peu plus forte pour le zinc. Le plomb a un coefficient de sélectivité toujours supérieur au zinc et au calcium.

La figure 6 montre, par comparaison entre l'expérience et la simulation, que le modèle à deux types de sites d'adsorption est plus adapté à la représentation du phénomène d'adsorption et de désorption compétitive entre le calcium, le zinc et le plomb. La position des fronts d'adsorption, les traînées de désorption et les variations du pH sont mieux décrites qu'avec le modèle à un site.



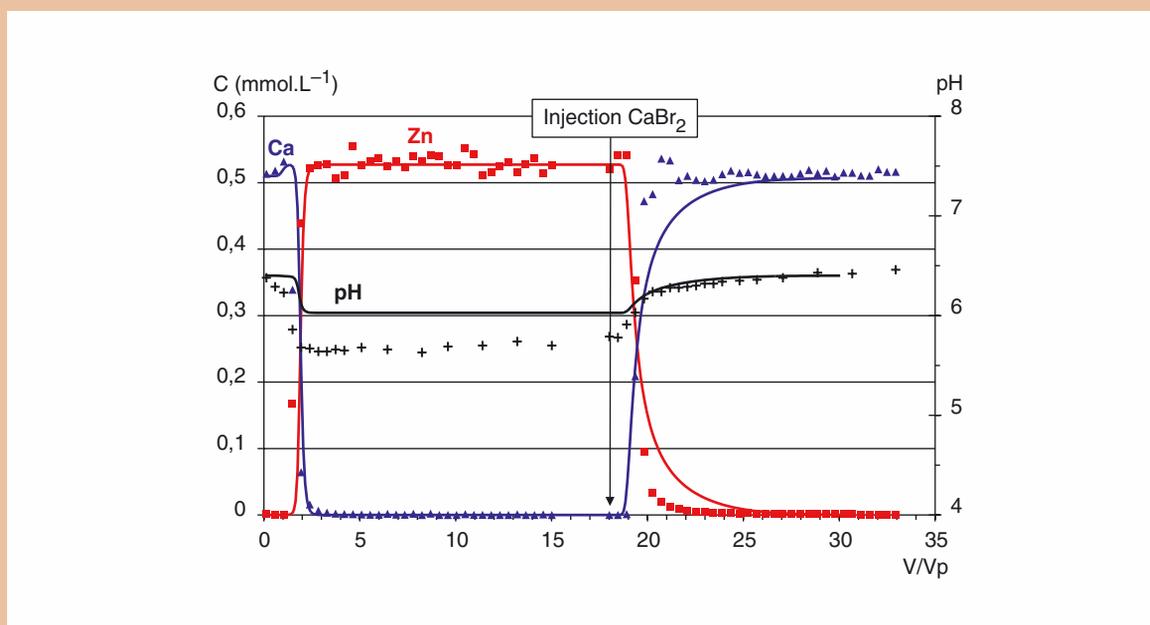
■ Fig. 6

Simulation des courbes de percée expérimentales (figurés) et simulées (traits) du calcium, du pH et des métaux (plomb, zinc) en fonction du volume élué par un modèle de complexation de surface à deux sites ($\log K_{\text{Ca}(w)} = -3,6$ et $\log K_{\text{Ca}(s)} = -2,6$; $\log K_{\text{Zn}(w)} = -2,8$ et $\log K_{\text{Zn}(s)} = -2,1$; $\log K_{\text{Pb}(w)} = -1,8$ et $\log K_{\text{Pb}(s)} = -1,0$).

Vérification du mécanisme phénoménologique

Le mécanisme phénoménologique est testé sur une expérience d'échange simple entre le calcium fixé sur le sable et une solution de zinc ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,3$). La répartition du nombre de sites et les constantes de complexation de surface du modèle établi pour l'échange ternaire sont conservées pour l'échange binaire.

La comparaison entre expérience et modèle est illustrée sur la figure 7. Le modèle reproduit de façon satisfaisante les données expérimentales. La position des fronts d'échange est correcte, on note cependant un relargage de protons plus faible en simulation et une dispersion plus importante des fronts de désorption.



■ Fig. 7

Simulation des courbes de percée expérimentales (figurés) et simulées (traits) du calcium, du zinc et du pH en fonction du volume élué par un modèle de complexation de surface à deux sites ($\log K_{Ca(w)} = -3,6$ et $\log K_{Ca(s)} = -2,6$; $\log K_{Zn(w)} = -2,8$ et $\log K_{Zn(s)} = -2,1$).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La compréhension des phénomènes d'adsorption/désorption des métaux dans un sol modèle à l'échelle du laboratoire est une première étape dans le développement et l'application d'outils de prédiction de transfert à une échelle supérieure. L'exemple présenté permet de se rendre compte de la complexité des mécanismes agissant à l'échelle moléculaire pour un milieu poreux qui n'a pas une grande capacité de rétention par rapport aux sols naturels complexes.

La méthode développée a permis de mettre en évidence un mécanisme de rétention sur deux sites pour le sable lors d'un échange ternaire de solutés et de le confirmer sur une deuxième expérience d'échange binaire.

L'application du modèle à d'autres expérimentations va se poursuivre pour vérifier sa robustesse dans des conditions expérimentales variées, par exemple lors de l'injection successive et non plus simultanée de plomb et de zinc.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BANTON O., BANGOY L.M., *Hydrogéologie - Multiscience environnementale des eaux souterraines*, Presses de l'Université du Québec / AUPELF-UREF, 1999, 460 pages.

BÉCHET B., LEGRET M., Colloid-mediated transport of heavy metals from a contaminated roadside soil, 7th Intern. Conf. on the Biogeochemistry of Trace Elements, Uppsala, Suède, 15-19 juin 2003, vol. 4, 225 pages.

COLANDINI V., *Effets des structures réservoirs à revêtement poreux sur les eaux pluviales : qualité des eaux et devenir des métaux lourds*, Thèse de doctorat ès chimie et microbiologie de l'eau, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, 1997, 162 pages.

CRABTREE B., MOY F., ROE A., WHITEHEAD M., Long term monitoring of pollutants in highway runoff, 5th Intern. Conf. on the Sustainable techniques and strategies in urban water management, Lyon, France, juin 2004, vol. 1, 863 pages.

CRANK J., *The mathematics of diffusion*, Oxford Press, 1975, 2nd ed., 414 pages.

DANCKWERTS P.V., Continuous flow systems : distribution of residence times, *Chem. Eng. Sci.*, **2**, 1953, pp. 1-13.

DELMAS-GADRAS C., *Influence des conditions physico-chimiques sur la mobilité du plomb et du zinc dans un sol et un sédiment en domaine routier*, Thèse de doctorat ès chimie et microbiologie de l'eau, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, 2000, 176 pages.

DE MARSILY G., *Hydrogéologie quantitative*, Masson Paris, Collection Sciences de la Terre, 1981, 215 pages.

DOERLER N., *Influence du broyage sur les propriétés massiques et superficielles du quartz et de la biotite – Conséquences sur l'adsorption des tensio-actifs*, Thèse de Docteur ès Sciences, Nancy I, 1981, 268 pages.

DURAND C., RUBAN V., Caractérisation des boues de bassins de retenue d'eaux pluviales en vue de leur gestion, *Journées Information Eaux*, Poitiers, Septembre 2002.

DZOMBAK D.A., MOREL F.M.M., *Surface complexation modeling – Hydrous ferric oxide*, John Wiley, New York, 1990, 393 pages.

FRANÇOIS D., DELVILLE N., LEGRET M., An approach for the assessment of by-products ecocompatibility in the field of road construction, 4th Intern. Congress on Environmental Geotechnics, Rio, Brésil, 2002.

FRESSINET P., PIANZONE P., AZAROUAL M., ITARD Y., CLOZEL B., BAUBRON J.-C., HAU J.-M., GUYONNET D., GUILLOU-FROTTIER L., PILLARD F., JEZEQUEL P., *Évolution chimique et minéralogique des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères au cours de la maturation*, Doc. BRGM, 1998, 280, 146 pages.

FRITZ B., *Étude thermodynamique et simulation des réactions entre minéraux et solutions ; application à la géochimie des altérations et des eaux continentales*, Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, Sci. Géol. Mém. Strasbourg, **41**, 1975, 152 pages.

HELFFERICH F., KLEIN G., *Multicomponent chromatography – Theory of interferences*, Marcel Dekker, New York, 1970, Chromatography Science Series, Vol. 4.

JAUZEIN M., *Méthodologie d'étude du transport transitoire de solutés dans les milieux poreux : outils numériques, méthodes expérimentales. Application à l'étude du transport transitoire du césium sous forme cationique (Cs⁺) dans un aquifère alluvial*, Thèse de doctorat, INPL Nancy, 1988, 204 pages.

LEGRET M., *Pollution et impact d'eaux de ruissellement de chaussées*, Études et Recherches des LPC, Routes, **CR27**, 2001, 109 pages.

LEGRET M., LE MARC C., DEMARE D., COLANDINI V., Pollution par les métaux lourds dans un bassin de décantation recevant des eaux de ruissellement d'origine routière, *Env. Technol.*, **16**, 1995, pp. 1049-1060.

MANGOLD D.C., TSANG C.F., A summary of subsurface hydrological and hydrochemical models, *Reviews of geophysics*, **29**(1), 1991, pp. 51-79.

MARCOS L., *Étude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans des milieux sableux modèles*, Thèse de doctorat ès génie des procédés, Université de Nantes, 2001, 214 pages.

MARCOS L., LEGRET M., RAIMBAULT G., LE CLOIREC P., Experimental study and modelling of zinc and lead migration in sandy soils due to stormwater infiltration, *Water science and technology*, **45**(7), 2002, pp. 57-64.

MOREL F., MORGAN J.J., A numerical method for computing equilibria in aqueous heterogeneous systems, *Env. Sci. Technol.*, **6**(1), 1972, pp. 58-67.

MUSCHACK W., Pollution of street run-off by traffic and local conditions, *The Science of the total Environment*, **93**, 1990, pp. 419-431.

NORRSTRÖM A.C.C, JACKS G., Concentration and fractionation of heavy metals in roadside soils receiving deicing salts, *The Science of the Total Environment*, **218**, 1998, pp. 161-174.

NOUGIER J.-P., *Méthodes de calcul numérique*, 3^e édition, Masson, 1991.

PAGOTTO C., *Étude sur l'émission et le transfert dans les eaux et les sols des éléments traces métalliques et des hydrocarbures en domaine routier*, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 1999, 252 pages.

PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., *User's guide to PHREEQC (version 2) – A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport and inverse geochemical calculations*, U.S Geological survey, Denver, Colorado, Water-resources investigations report 99-4259, 1999, 312 pages.

SAUTY J.P., BOURG A.C.M., JEAN P. ET RICHARD F., *MISS, a coupled model of water chemistry and hydrodispersive transport in aquifers*, Note technique 87/20 du BRGM, Orléans, France, 1987.

SCHULZ H.D., REARDON E.J., A combined mixing cell/analytical model to describe two-dimensional reactive solute transport for unidirectional groundwater flow, *Water Resources Research*, **19**(2), 1983, pp. 493-502.

SCHWEICH D., SARDIN M., JAUZEIN M., Du mouvement de l'eau au transport de solutés : un problème de physico-chimie, *Bull. Soc. Géol. France*, **8**, t.IV, n° 5, 1988, pp. 879-886.

- SCHWEICH D., VILLERMAUX J., SARDIN M., An introduction to the nonlinear theory of adsorptive reactors, *AICHE Journal*, **26**(3), **1980**, pp. 477-486.
- SPITERI P., Présentation générale de la méthode des éléments finis, *Techniques de l'ingénieur*, AF505, **2002**, 16 pages.
- STUMM W., MORGAN J.J., *Aquatic chemistry*, John Wiley, NY, **1981**, 2nd edition.
- TIFFREAU C., LÜTZENKIRCHEN J., BEHRA P., Modeling the adsorption of metals on natural surface oxides, *Transport and reactive processes in aquifers, LAHR-AIRH proceedings 5*, Dracos and Stauffer (eds), Balkema, Rotterdam, **1994**, 590 pages.
- TONDEUR D., *Théorie des colonnes d'échange d'ions*, Publications de l'université de Nancy. Collection des thèses de la faculté des sciences physiques, Nancy, **1969**.
- VALOCCHI A.J., STREET R.L., ROBERTS P.V., Transport of ion-exchanging solutes in groundwater chromatographic theory and field simulation, *Water Resources Research*, **17**(5), **1981**, pp. 1517-1527.
- VAN GENUCHTEN M.T., WIERENGA P.J., Mass transfer studies in sorbing porous media : I. Analytical solutions, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, **40**, **1976**, pp. 473-480.
- VILLERMAUX J., *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, Lavoisier Tec-Doc, Paris, 2^e édition, **1993**, 401 pages.
- YEH G.T., TRIPATHI V.S., A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components, *Water Resources Research*, **25**(1), **1989**, pp. 93-108.
- YONG R.N., MOHAMED A.M.O., WARKENTIN B.P., *Principles of contaminant transport in soils*, Elsevier, **1992**, 327 pages.