

MÉMOIRE DE MAÎTRISE

INRS-EAU

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE ET MODÉLISATION DU TRANSPORT DE  
L'AMMONIUM ET DE NITRATE DANS UN SOL SABLONNEUX:  
EFFET D'UNE CONTAMINATION PAR LE PÉTROLE

PAR

NETTA BENAZON

DIRECTEUR

JEAN-PIERRE VILLENEUVE

CO-DIRECTEUR

PIERRE LAFRANCE

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

2800, rue Einstein

Suite 105

Case postale 7500

Ste-Foy (Québec)

G1V 4C7

Avril 1992

## RÉSUMÉ

Après une fuite de réservoir souterrain de stockage, la présence de pétrole en forme résiduelle dans le sol est une source majeure de contamination des eaux souterraines. Donc, cette forme doit être traitée immédiatement afin de minimiser l'étendue de la contamination en forme dissoute. La biodégradation in situ a récemment reçu beaucoup d'attention comme méthode prometteuse pour éliminer une contamination en forme résiduelle. Cependant, l'expérience pratique a montré que l'efficacité de cette méthode peut être limitée par une distribution inadéquate des composés accepteurs d'électrons et des éléments nutritifs lors de l'injection de ceux-ci dans le sous-sol. Afin d'améliorer l'efficacité du procédé de biorestauration, des modèles mathématiques peuvent être utilisés pour prédire le transport et le destin de ces éléments nutritifs suite à l'injection dans la zone contaminée. Des tels modèles pourraient être utilisés, par la suite, comme aides dans la conception d'un système optimal de puits d'injection et de récupération.

Plusieurs modèles de transport-biodégradation dans la zone saturée du sol ont été récemment développés. Cependant, ceux-ci n'ont pas examiné l'effet d'une contamination en forme résiduelle sur le transport des éléments nutritifs. Ainsi, l'objectif de cette étude était de déterminer l'effet d'une contamination en forme résiduelle due au kérosène sur le transport d'un composé accepteur d'électrons ( $\text{NO}_3^-$ ) et d'un élément nutritif ( $\text{NH}_4^+$ ) dans un

sol saturé en eau.

À cette fin, un modèle de transport uni-dimensionnel a été utilisé afin de prédire les courbes de fuite de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  obtenues à partir des expériences de transport en colonnes de sol non contaminé et contaminé par une forme résiduelle de kérosène. À l'exception du coefficient de dispersion hydrodynamique (D) pour le composé  $\text{NO}_3^-$  ainsi que des facteurs retard (R) pour les composés  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  qui ont été calculés à partir de l'équation 17, tous les paramètres du modèle de transport ont été déterminés indépendamment par des expériences de laboratoire, et l'effet d'une contamination en forme résiduelle sur les valeurs de ceux-ci a été examiné. Les courbes de fuites simulées ont été comparées à celles obtenues expérimentalement.

Il a été trouvé que la présence de kérosène en forme résiduelle n'a pas eu d'effet significatif sur la grandeur de la réaction d'échange d'ions entre  $\text{NH}_4^+$  et la  $\text{Ca}^{2+}$  du sol. Donc, la valeur du coefficient de distribution ( $K_d$ ) était la même pour les deux sols, non contaminé et contaminé. Également, la présence d'une contamination en forme résiduelle n'a pas eu d'effet significatif sur la valeur de la dispersivité longitudinale ( $\alpha$ ). Cependant, la présence de kérosène a causé une baisse dans le volume d'eau contenu dans les pores à saturation, ce qui a augmenté la vitesse flux de l'eau dans les pores dans la colonne contaminé.

En conséquence, les simulations engendrées par le modèle ont montré  $\text{NO}_3^-$ , qui est un ion non échangeable (non retardé), sera transporté plus rapidement dans un sol contaminé que dans un sol

non contaminé. Par ailleurs, les simulations du transport pour  $\text{NH}_4^+$ , qui est un ion échangeable, ont indiqué que la présence d'une contamination en forme résiduelle aura un effet très faible sur le transport de celui-ci. Ce résultat a été obtenu parce que le changement dans le temps de sortie de la courbe de fuite causé par la présence de kérosène était très faible comparativement au temps de résidence élevé dans le sol de cet ion très réactif. Une comparaison entre les résultats de simulation engendrés par le modèle et ceux obtenus par les expériences de transport en colonnes de sol a confirmé que les prévisions du modèle ont été fiables.

Afin de vérifier l'applicabilité des résultats de cette étude, il importe de mener des expériences de transport sur le terrain ou en colonnes de sol non perturbé. Si des résultats semblables à ceux constatés dans cette étude sont obtenus, l'effet d'une contamination en forme résiduelle devrait être considéré dans les modèles de biodégradation in situ qui simulent notamment le transport des composés non échangeables tel que  $\text{NO}_3^-$ .



## AVANT-PROPOS

Je tiens à remercier mon directeur de mémoire, le Docteur Jean-Pierre Villeneuve, ainsi que les Docteurs Pierre Lafrance et Régis Simard pour le support constant et l'excellente supervision fournis durant la réalisation de ces travaux de recherche.

Je désire remercier les étudiants et le personnel de l'INRS-Eau et de la Station de recherches d'Agriculture Canada à Ste-Foy. En particulier, je tiens à remercier M. Maurice Deschênes pour son assistance très appréciée au laboratoire .

Je remercie également le Fonds F.C.A.R. (Fonds pour la formation des chercheurs et l'aide à la recherche) ainsi que l'INRS-Eau pour leur support financier.

I would also like to thank my family and friends for their constant love and encouragement. Undoubtedly, my deepest gratitude goes to Rob, my dearest friend and companion who unfailingly gave me both his intellectual and spiritual guidance and support.

## TABLE DES MATIÈRES

	PAGE
RÉSUMÉ . . . . .	i
AVANT-PROPOS . . . . .	iv
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	v
LISTE DES FIGURES . . . . .	ix
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	xi
1. INTRODUCTION . . . . .	1
1.1 HISTORIQUE . . . . .	3
1.1.1 Contamination par des hydrocarbures du pétrole . . . . .	3
1.1.2 Méthodes de décontamination des aquifères contenant du pétrole en forme résiduelle et en forme dissoute . . . . .	9
1.1.3 Modèles de biodégradation in situ . . . . .	14
1.2 OBJECTIF GLOBAL . . . . .	18
1.3 RÉALISATION . . . . .	20
2. THÉORIE . . . . .	23
2.1 PROCESSUS DE TRANSPORT . . . . .	24
2.1.1 Advection . . . . .	24

2.1.2 Dispersion hydrodynamique . . . . .	27
2.1.3 Réactions d'échange d'ions . . . . .	31
2.2 ÉQUATION DU TRANSPORT UNI-DIMENSIONNEL . . . . .	40
2.3 CONDITIONS AUX LIMITES . . . . .	44
2.4 SOLUTION ANALYTIQUE . . . . .	47
2.5 AUTRES MODÈLES DE TRANSPORT . . . . .	48
3. DÉTERMINATION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION . . . . .	51
4. ÉTAPES ET RÉALISATIONS DE LA PRÉSENTE ÉTUDE . . . . .	59
5. MATÉRIEL ET MÉTHODES . . . . .	65
5.1 EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES . . . . .	66
5.2 PROPRIÉTÉS DU SOL . . . . .	69
5.3 MÉTHODES ANALYTIQUES . . . . .	71
5.4 CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION DE $\text{NH}_4^+$ . . . . .	71
5.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION POUR $\text{NH}_4^+$ . . . . .	73
5.5.1 Isotherme d'adsorption en système statique: sol non contaminé . . . . .	73
5.5.2 Isotherme d'adsorption en système dynamique: sol non contaminé . . . . .	74
5.5.3 Isotherme d'adsorption en système dynamique: sol contaminé . . . . .	79
5.6 TRANSPORT DE $\text{NO}_3^-$ ET DE $\text{NH}_4^+$ DANS UN SOL NON CONTAMINÉ ET CONTAMINÉ . . . . .	82

5.7 SIMULATION MATHÉMATIQUE DES COURBES DE FUITE . . . . .	87
6. RÉSULTATS ET DISCUSSION . . . . .	89
6.1 PROPRIÉTÉS DU SOL . . . . .	90
6.2 CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION . . . . .	90
6.2.1 Taux d'adsorption de $\text{NH}_4^+$ et de désorption de $\text{Ca}^{2+}$ . . . . .	90
6.2.2 Justification de l'hypothèse d'un équilibre de l'adsorption . . . . .	100
6.2.3 Comparaison entre les équivalents de $\text{NH}_4^+$ adsorbés et ceux de $\text{Ca}^{2+}$ désorbés . . . . .	102
6.3 ISOTHERME D'ADSORPTION DE $\text{NH}_4^+$ SUR UN SOL NON CONTAMINÉ: COMPARAISON ENTRE LES MÉTHODES STATIQUE ET DYNAMQUE . . . . .	106
6.4 COMPARAISON ENTRE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DE $\text{NH}_4^+$ ET CELLE DE DÉSORPTION DE $\text{Ca}^{2+}$ . . . . .	115
6.5 ISOTHERME D'ADSORPTION DE $\text{NH}_4^+$ SUR UN SOL CONTAMINÉ: COMPARAISON AVEC CELLE OBTENUE SUR UN SOL NON CONTAMINÉ . . . . .	117
6.6 TRANSPORT DE $\text{NO}_3^-$ ET DE $\text{NH}_4^+$ DANS UN SOL SABLONNEUX: EFFET D'UNE CONTAMINATION PAR LE KÉROSÈNE . . . . .	120
6.6.1 Justification des hypothèses du modèle . . . . .	120
6.6.2 Transport de $\text{NO}_3^-$ . . . . .	121
6.6.3 Transport de $\text{NH}_4^+$ . . . . .	130

7. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS . . . . .	137
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES . . . . .	145
ANNEXE A: CALCULS . . . . .	155
ANNEXE B: LISTING DU LOGICIEL SOLUTE . . . . .	167

## LISTE DES FIGURES

	PAGE
1.1 Cheminement du pétrole suite à la rupture d'un réservoir souterrain de stockage . . . . .	5
1.2 Installation typique de biodégradation in situ . . . . .	12
2.1 Représentation schématique des processus d'étalement et de dilution causés par la dispersion . . .	28
2.2 Représentation schématique des processus de dispersion mécanique à l'échelle microscopique . . .	29
2.3 Représentation de la réaction d'échange d'ions . . . . .	34
2.4 Dispersion hydrodynamique d'un traceur migrant en colonne de sol . . . . .	43
2.5 Passage de solutés échangeable et non échangeable à travers une colonne de sol . . . . .	45
5.1 Photographie de l'installation pour la détermination de l'isotherme d'adsorption en système dynamique . . . . .	76
5.2 Photographie de la méthode utilisée pour la contamination de la colonne de sol par le kérosène (détermination de l'isotherme d'adsorption sur un sol contaminé) . . . . .	80
5.3 Photographie de l'installation pour l'étude du transport de $\text{NO}_3^-$ et de $\text{NH}_4^+$ . . . . .	83
5.4 Photographie de la méthode utilisée pour la contamination de la colonne de sol par le kérosène (transport de $\text{NO}_3^-$ et de $\text{NH}_4^+$ ) . . . . .	86
6.1 Cinétique d'adsorption de $\text{NH}_4^+$ . . . . .	93
6.2 Cinétique de désorption de $\text{Ca}^{2+}$ . . . . .	94
6.3 Représentation de l'adsorption de $\text{NH}_4^+$ dans une réaction d'ordre 1 . . . . .	95
6.4 Représentation de la désorption de $\text{Ca}^{2+}$ dans une réaction d'ordre 1 . . . . .	96

6.5	Comparaison entre les équivalents de $\text{NH}_4^+$ adsorbés et ceux de $\text{Ca}^{2+}$ désorbés . . . . .	103
6.6	Isotherme d'adsorption de $\text{NH}_4^+$ en système statique . .	107
6.7	Isotherme d'adsorption de $\text{NH}_4^+$ en système dynamique . .	108
6.8	Comparaison entre les isothermes d'adsorption de $\text{NH}_4^+$ obtenues en systèmes statique et dynamique . . . .	114
6.9	Comparaison entre l'isotherme d'adsorption de $\text{NH}_4^+$ et l'isotherme de désorption de $\text{Ca}^{2+}$ obtenues en système statique . . . . .	116
6.10	Comparaison entre l'isotherme d'adsorption de $\text{NH}_4^+$ obtenue sur un sol non contaminé et celle obtenue sur un sol contaminé. Système dynamique . . . . .	118
6.11	Courbe de fuite de $\text{NO}_3^-$ sur un sol non contaminé . . .	122
6.12	Courbe de fuite de $\text{NO}_3^-$ sur un sol contaminé . . . . .	123
6.13	Effet de la diffusion moléculaire sur la courbe de fuite de $\text{Cl}^-$ . . . . .	127
6.14	Comparaison entre la courbe de fuite de $\text{NO}_3^-$ obtenue sur un sol non contaminé et celle obtenue sur un sol contaminé . . . . .	128
6.15	Courbe de fuite de $\text{NH}_4^+$ sur un sol non contaminé . . .	131
6.16	Courbe de fuite de $\text{NH}_4^+$ sur un sol contaminé . . . . .	132
6.17	Comparaison entre la courbe de fuite de $\text{NH}_4^+$ obtenue sur un sol non contaminé et celle obtenue sur un sol contaminé . . . . .	134

## LISTE DES TABLEAUX

	PAGE
1.1 Distribution des formes suite à une fuite souterraine d'essence . . . . .	7
2.1 Domaines des valeurs de la conductivité hydraulique en fonction du type de matériau géologique . . . . .	26
5.1 Identification du matériel de laboratoire . . . . .	67
5.2 Caractéristiques physiques des colonnes de sol utilisées pour la détermination de l'isotherme d'adsorption en système dynamique . . . . .	78
5.3 Caractéristiques physiques des colonnes de sol utilisées pour le transport de $\text{NO}_3^-$ et de $\text{NH}_4^+$ . . . . .	85
6.1 Caractéristiques physiques, minéralogiques et chimiques du sol . . . . .	91
6.2 Taux de réaction d'échange d'ions entre $\text{NH}_4^+$ en solution et $\text{Ca}^{2+}$ adsorbé sur le sol . . . . .	97
6.3 Résultats des régressions effectuées sur les données expérimentales des isothermes d'adsorption de $\text{NH}_4^+$ et de désorption de $\text{Ca}^{2+}$ . . . . .	109
6.4 Valeurs des paramètres du modèle de transport utilisées lors des simulations des courbes de fuite de $\text{NO}_3^-$ et $\text{NH}_4^+$ . . . . .	125



**SECTION 1**  
**INTRODUCTION**

La contamination des eaux souterraines est un des problèmes environnementaux majeurs des années 90 (Environnement Canada, 1990).

Au Canada, environ 26 % de la population s'alimente en eau potable à partir de l'eau souterraine (Hess, 1986). Cette ressource est également beaucoup utilisée dans les secteurs industriel et agricole. Donc, les aquifères constituent une ressource précieuse d'eau potable qu'il faut protéger des contaminations, afin de pouvoir en conserver la qualité pour les générations futures.

Présentement, une grande quantité de substances chimiques est produite et utilisée au Canada. Plusieurs de ces produits sont introduits dans le milieu souterrain suite à: la gestion et la disposition inadéquates de déchets et matières dangereuses dans les secteurs industriel, agricole, municipal et résidentiel; l'épandage des produits chimiques d'usage agricole; les ruptures de réservoirs souterrains de stockage; les déversements accidentels; et les actions délibérées.

Donc, les sources de contamination sont nombreuses et les quantités de substances chimiques libérées dans l'environnement sont considérables. Dès qu'un polluant est libéré dans le sous-sol, il peut avoir un impact sur la qualité d'une grande quantité d'eau souterraine puisque le mouvement continu de celle-ci peut le propager sur de grandes distances. De plus, la contamination des eaux souterraines peut contribuer à la pollution des eaux de surface, puisque les eaux souterraines se déchargent éventuellement

dans des ruisseaux, rivières, lacs et marécages. Par conséquent, si les contaminants ne sont pas éliminés du milieu souterrain, leur impact sur la qualité de l'eau peut être dévastateur.

C'est pour ces raisons que la contamination des eaux souterraines est présentement considérée comme un problème environnemental majeur. En particulier, la contamination par des hydrocarbures provenant de l'industrie pétrolière est d'une grande importance, par suite de l'utilisation très répandue des carburants et des combustibles: elle sera ainsi l'objet du présent travail.

## 1.1 HISTORIQUE

### 1.1.1 Contamination par des hydrocarbures du pétrole

Présentement en Amérique du Nord, plus de 416 milliards de litres de pétrole sont utilisés chaque année comme carburant (Hoag et Marly, 1986). Chaque litre d'essence est entreposé dans le sous-sol au moins une fois avant d'être utilisé. Il est estimé qu'il y a plus de 1.4 millions de réservoirs souterrains de stockage de carburants. Environ 85% de ceux-ci sont construits avec de l'acier et n'ont aucune protection contre la corrosion.

Quoique des mesures préventives sont entreprises, il est estimé par plusieurs experts de l'industrie du pétrole qu'il peut y avoir actuellement plus de 350,000 réservoirs présentant des fuites de pétrole dans le sous-sol. De plus, le US-EPA (United

States Environmental Protection Agency) estime que les réservoirs souterrains appartenant à des stations de service peuvent libérer 42 millions de litres d'essence par année dans l'environnement souterrain (Brown et al., 1985). D'autres sources potentielles de contamination des eaux souterraines par des produits du pétrole sont: l'épandage de résidus huileux, les enfouissements, les échappements périodiques provenant des sites industriels et les déversements accidentels durant la manutention et le transport (MacKay, 1988).

Dans le milieu souterrain, les produits du pétrole peuvent exister en quatre formes distinctes (Wilson et Brown, 1989): 1) forme résiduelle; 2) forme immiscible (libre); 3) forme dissoute, et; 4) forme vapeur. La figure 1.1 illustre le cheminement d'une contamination par des produits pétroliers suite notamment à la rupture d'un réservoir souterrain de stockage. Le pétrole libéré migre verticalement, sous l'effet de la gravité, dans la zone non saturée du sol vers la nappe phréatique. Lors du passage à travers le sol, une certaine quantité de contaminant est retenue dans les pores ou adhère aux particules de sol (forme résiduelle). La quantité de pétrole retenue peut varier entre 5 et 40 litres de pétrole par mètre cube de sol (Testa et Paczkowski, 1989). Celle-ci dépend des propriétés chimiques et physiques des composantes du pétrole, ainsi que des caractéristiques hydrogéochimiques du milieu souterrain.

Lorsque la capacité maximale de rétention du contaminant par le sol est atteinte, le pétrole se rend à la nappe phréatique en

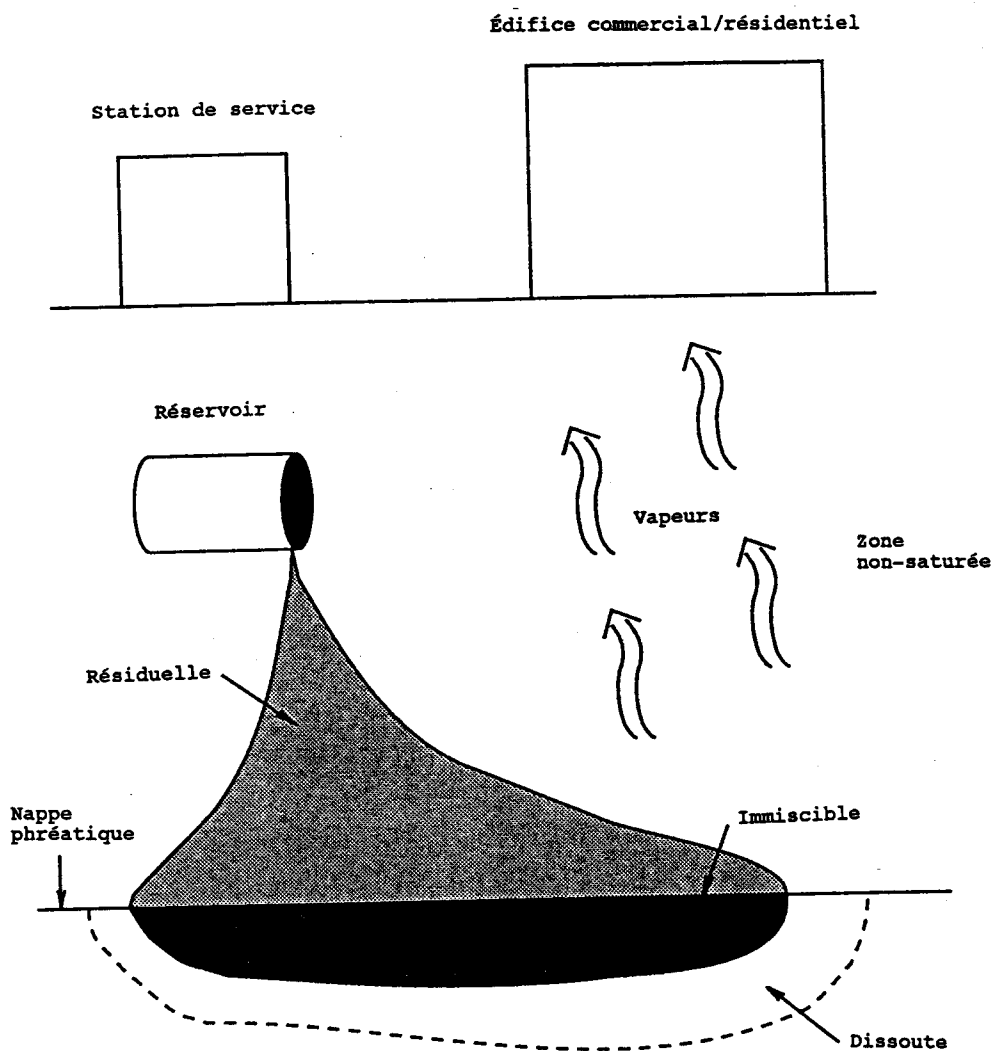


Figure 1.1

Cheminement du pétrole suite à la rupture d'un réservoir souterrain de stockage.

forme immiscible. Puisque la plupart des produits pétroliers ont une densité plus faible que celle de l'eau, le forme libre s'étale latéralement au niveau de la nappe phréatique et a tendance à se propager dans la direction de l'écoulement de l'eau souterraine. Également et par suite des fluctuations du niveau de la nappe phréatique, il est possible de constater la présence d'importantes quantités de pétrole en forme résiduelle dans les zones saturée et non saturée du sol en aval de la source de contamination.

Suite au passage dans la forme aqueuse de composés du pétrole, on observe généralement la formation d'un panache de contamination dissoute dans l'eau souterraine (forme dissoute). Simultanément et avec la distribution du pétrole dans les trois formes mentionnées ci-haut, des vapeurs de pétrole sont dégagées dans les espaces d'air de la zone non saturée du sol (forme gazeuse). La présence de vapeurs de pétrole peut amener une situation particulièrement dangereuse parce que celles-ci ont tendance à s'accumuler dans des régions confinées tels que les sous-sols des édifices, créant par la suite un risque d'explosion et d'incendie.

Le tableau 1.1 (Wilson et Brown, 1989) présente une distribution typique de l'essence dans les trois formes non gazeuses, suite à un échappement de 113,500 litres d'essence dans un aquifère sablonneux. On constate que la majorité du pétrole échappé est retrouvée en forme immiscible (62 %) et que la quantité de contaminant dissous dans l'eau souterraine est très faible (1 à 5 %) comparativement à celle qui est en forme résiduelle (33 %) ainsi qu'en forme immiscible. Cependant, le volume d'eau

Tableau 1.1 Distribution des formes suite à une fuite  
souterraine d'essence (Wilson et Brown, 1989).

Formes	Volume de l'aquifère* contaminé		Volume de l'échappement	
	m <sup>3</sup>	pourcentage	litres	pourcentage
Immiscible	9 300	1	70 400	62
Résiduelle	186 100	20	37 500	33
Dissoute	735 100	79	5 600	1-5

\* L'aquifère contient du sable moyen et la nappe phréatique se situe à une profondeur de 4.6 m.

contaminé est beaucoup plus grand que le volume de sol contaminé ainsi que le volume d'essence libre.

Lors d'une fuite de pétrole dans le sous-sol, il est important d'extraire la forme immiscible le plus rapidement possible car, par suite de sa mobilité, celle-ci est une source continue de contamination qui alimente les formes résiduelle et dissoute. La forme immiscible est généralement extraite par des méthodes de pompage.

Il est important d'éliminer la contamination en forme résiduelle parce que celle-ci est une source continue de contamination dissoute suite au lessivage des composés solubles durant les fluctuations du niveau de la nappe phréatique et durant la percolation des eaux d'infiltration. La contamination en forme dissoute pose, par ailleurs, des problèmes particulièrement sérieux. Dans un premier temps, les composés solubles du pétrole sont nocifs même à des concentrations très faibles et, dans un deuxième temps, le déplacement de l'eau souterraine peut propager la contamination sur des grandes distances. Donc, suite à l'extraction du pétrole en forme immiscible, il est impératif que les méthodes de décontamination visent d'abord la diminution de la contamination en forme résiduelle, ce qui réduit du même coup l'étendue de la contamination en forme dissoute.



1.1.2 Méthodes de décontamination des aquifères contenant du pétrole en forme résiduelle et en forme dissoute.

Lorsque le pétrole en forme immiscible est extrait du milieu souterrain, il existe plusieurs méthodes pour traiter une contamination en forme résiduelle et/ou dissoute: l'excavation et le traitement subséquent des sols contaminés; le pompage; l'installation de barrières physiques et hydrauliques; la ventilation de la zone non saturé, et; le traitement biologique in situ (Lee et al., 1987; Bouwer et al., 1988). L'excavation et le traitement subséquent des sols contaminés au-dessus de la surface de sol est fréquemment pratiqué pour éliminer une contamination ponctuelle de la zone non saturée. Cependant, l'application de cette technique est souvent limitée par la profondeur des sols contaminés, la présence d'un socle rocheux, et par la présence de structures physiques sur le site. En effet et puisque les stations de service d'essence sont souvent localisées dans des secteurs urbains, la contamination est principalement présente sous des édifices et des rues, et elle est donc inaccessible par l'excavation.

La méthode de pompage ainsi que l'installation de barrières physiques et hydrauliques sont des techniques généralement efficaces pour empêcher la propagation des contaminants dissous dans le milieu poreux. Toutefois, l'expérience pratique a montré que ces méthodes sont peu efficaces pour éliminer une contamination résiduelle, du fait de la très faible solubilité des composés

pétroliers (Brown et al., 1985).

La ventilation in situ des sols contaminés de la zone non saturée est très efficace pour enlever une contamination en forme résiduelle. Cependant, le résultat de cette technique n'est pas d'éliminer la contamination, mais de la transférer d'une forme résiduelle à une forme vapeur. En effet et pour éviter la pollution de l'air, des traitements coûteux, tels l'adsorption sur le charbon activé ou les convertisseurs catalytiques, doivent être utilisés au niveau de l'échappement du système de ventilation. De plus, cette méthode n'est pas efficace si le contaminant est peu volatil.

Depuis les 10 dernières années, la biodégradation in situ a été utilisée avec beaucoup de succès pour traiter des sols et des eaux souterraines contaminés par des hydrocarbures du pétrole (Atlas, 1981; Lee et al., 1987; Flathman et al., 1989; Staps, 1989; Lapinskas, 1989; Thomas et Ward, 1989; Morgan et Watkinson, 1989; Spain et al., 1989; Wilson et Brown, 1989; Thomas et al., 1990; Bradford et Krishnamoorthy, 1991). La méthode comprend l'injection dans le sous-sol d'éléments nutritifs inorganiques ainsi que de composés accepteurs d'électrons afin d'accroître la population de bactéries aptes à dégrader les contaminants. Parmi les éléments nutritifs apportés, on retrouve l'azote généralement sous forme de sels d'ammonium, et le phosphore sous forme d'orthophosphates et de polyphosphates (Wilson et Brown, 1989).

Lors d'une biodégradation en milieu aérobie, l'oxygène dissous est utilisé par les populations bactériennes comme accepteur

d'électrons. L'oxygène est généralement apporté dans le sous-sol contaminé en utilisant des diffuseurs d'air ou par injection d'une solution de peroxyde d'hydrogène.

Récemment, plusieurs recherches ont porté sur la biodégradation des hydrocarbures du pétrole en conditions de dénitrification (Batterman, 1983; Widdowson et al., 1988; Major et al., 1988; Morgan et Watkinson, 1989; Thomas et Ward, 1989). Dans ce processus, l'ion nitrate, au lieu de l'oxygène, est utilisé comme composé accepteur d'électrons.

Afin d'effectuer la biodégradation in situ, un système de puits d'injection et de récupération est généralement installé pour distribuer les éléments nutritifs et les composés accepteurs d'électrons dans la région contaminée. Une installation typique est illustrée à la figure 1.2 (Lee et al., 1988). Les éléments nutritifs et les composés accepteurs d'électrons sont d'abord mélangés dans un réservoir et sont ensuite introduits dans le sous-sol à l'aide des puits d'injection. Ainsi, les nutriments sont dispersés dans la zone contaminée par suite de l'écoulement de l'eau souterraine qui est, par ailleurs et dans la plupart des cas, influencé par la présence des puits d'injection et de récupération. En traversant le milieu poreux, une partie des nutriments peut être utilisée pour le métabolisme bactérien. D'autre part, une certaine quantité de ceux-ci peut être retenue (ou adsorbée) par le sol via des réactions d'échange d'ions, particulièrement dans des sols limoneux et argileux. Les composés qui ne sont ni métabolisés par les micro-organismes et ni adsorbés par le sol sont transportés

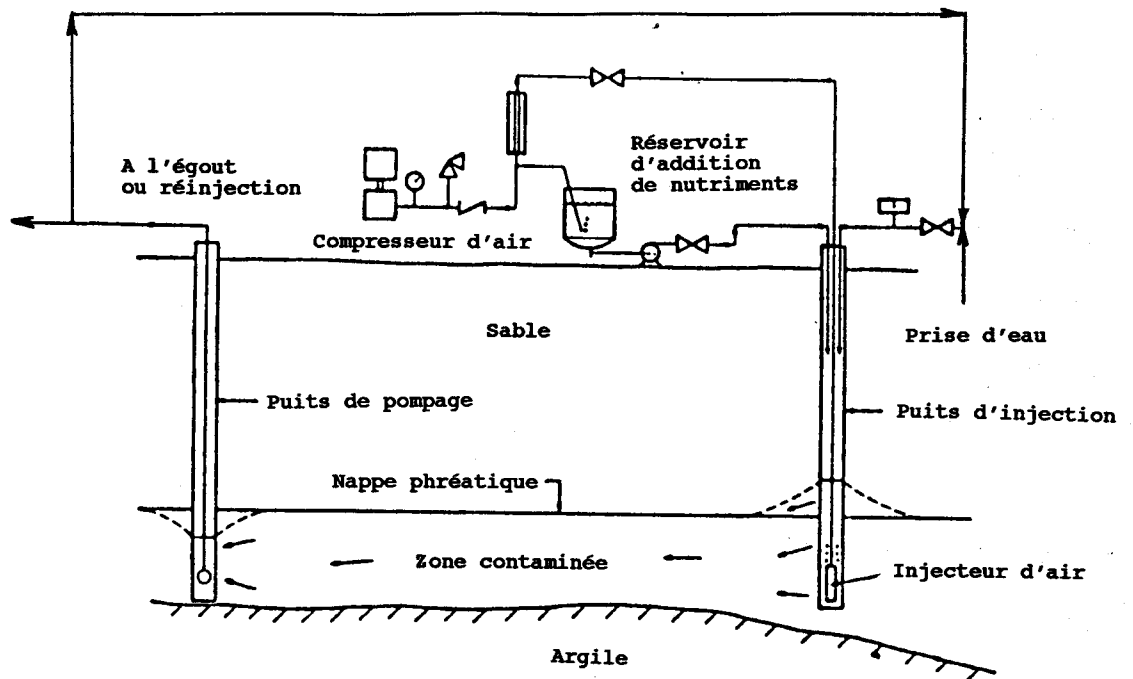


Figure 1.2

Installation typique de biodégradation in situ  
(Lee et al., 1988).

(advection et dispersion) vers les puits de pompage afin d'être récupérés et recirculés, par la suite, dans le milieu souterrain.

Cependant, l'expérience pratique a montré que l'efficacité de la biodégradation in situ, pour la diminution de la contamination par des produits pétroliers, peut être limitée par une distribution inadéquate des éléments nutritifs et des composés accepteurs d'électrons lors de l'injection de ceux-ci dans le sous-sol (Raymond et al., 1976a; Brown et al., 1985; Bouwer et al., 1988; Morgan et Watkinson, 1989; Staps, 1989; Lapinskas, 1989; Bradford et Krishnomoorthy, 1991). La distribution des solutés injectés dépend des processus qui contrôlent le transport dans le milieu souterrain, tels l'advection, la dispersion, l'adsorption, ainsi que la quantité transportée telle la biodégradation. L'intensité de ceux-ci dépend à la fois des propriétés chimiques intrinsèques des composés injectés et des caractéristiques hydrogéochimiques de l'aquifère.

Afin d'améliorer l'efficacité de la biodégradation in situ, il importe ainsi de mieux comprendre le phénomène de transport, et d'autre part la cinétique des réactions de transformation microbiologique. Si ceux-ci sont caractérisés et représentés sous forme d'équations mathématiques, le modèle résultant pourrait être utilisé, par la suite, comme aide dans la conception d'un système optimal de puits d'injection et de récupération. De plus, la diminution des concentrations en hydrocarbures pourrait être simulée, afin d'évaluer la durée d'application et l'efficacité de la méthode de biodégradation in situ pour des sites particuliers.

### 1.1.3 Modèles de biodégradation in situ

Ce n'est que depuis les quinze dernières années qu'il a été montré dans plusieurs études que des populations microbiennes diverses et actives existent dans le sous-sol, même à des grandes profondeurs (Raymond et al., 1976b; Alexander, 1981). Cette découverte a permis d'avancer la notion que l'activité microbienne peut jouer un rôle important dans la réduction des panaches de contamination par des composés organiques dissous. En conséquence, ce n'est que depuis les dix dernières années que des modèles mathématiques ont été développés pour décrire la croissance des bactéries simultanément avec le transport et le destin des nutriments et contaminants dans le milieu poreux saturé (modèles de transport-biodégradation).

Donc, il n'existe présentement que quelques modèles de ce genre et, dans la plupart des cas, ces derniers sont encore au stade de développement. Toutefois, ce domaine de recherche est en expansion très rapide. Les quelques modèles existants de transport-biodégradation sont discutés dans la présente section.

Bordent et Bedient (1986a) ont développé des équations unidimensionnelles afin de simuler simultanément la croissance, décroissance et transport des micro-organismes, ainsi que le transport et biodégradation des hydrocarbures et de l'oxygène dissous. La croissance des micro-organismes, ainsi que la biodégradation des hydrocarbures et l'utilisation de l'oxygène, ont été décrites en utilisant une modification de la fonction de Monod.

Ces expressions ont été combinées, par la suite, avec l'équation classique d'advection-dispersion-adsorption linéaire. Les équations résultantes ont été résolues par des méthodes numériques conventionnelles.

Dans une autre étude (Borden et Bedient, 1986b), ces équations ont été également appliquées pour le cas de deux dimensions et incorporées dans le modèle USGS (Konikow et Bredehoeft, 1978) de transport de solutés. Le modèle a été appliqué sur un site contaminé par des créosotes pour lequel on connaissait préalablement l'existence d'une biodégradation naturelle (Borden et Bedient, 1986b). Le modèle a simulé, avec beaucoup de succès, la forme du panache de contamination observée qui était longue et très étroite. La présence d'un panache long et étroit est vraisemblablement la conséquence directe de la biodégradation à la périphérie (côtés) du panache. Cette forme de panache n'a pu être simulée de façon satisfaisante par la version originale du modèle USGS.

Plus récemment, le modèle de Borden et Bedient (1986b) a été modifié pour tenir compte de la biodégradation stimulée qui est obtenue suite à l'injection d'oxygène à travers des puits d'injection (Wheeler et al., 1987; Riafi et Bedient, 1987). Les simulations engendrées par le modèle ont été comparées avec des données obtenues lors d'une expérience de chantier à petite échelle et pour laquelle l'oxygène dissous a été injecté dans un aquifère contaminé par des hydrocarbures en forme dissoute (Borden et al., 1989). Une bonne correspondance entre les résultats du modèle et

les résultats expérimentaux a été obtenue. Donc, il semblerait que le modèle fournit une bonne approximation du processus de biodégradation qui a eu lieu sur le chantier.

Le modèle développé par Borden et Bedient (1986a) a également été modifié par Srinivasan et Mercer (1988) pour y inclure les particularités suivantes: transport advectif-dispersif d'un composé organique et d'un accepteur d'électrons sujet à une adsorption ou bien linéaire, ou bien de type Freundlich ou bien de type Langmuir; la biodégradation par voie aérobie et/ou par voie anaérobie; et les conditions aux limites de Dirichlet, Neumann et Cauchy. La biodégradation par voie aérobie a été simulée en utilisant la fonction modifiée de Monod et la biodégradation par voie anaérobie a été représentée par l'équation de Michaelis-Menten. Les équations non-linéaires résultantes ont été résolues en utilisant une technique itérative de Newton-Raphson.

Le modèle a été testé en comparant les résultats des simulations avec des données expérimentales de la biodégradation du trichloroéthylène dans des colonnes de sol. Une bonne correspondance entre les simulations et les données expérimentales a été obtenue. Le modèle n'a pas encore été testé en utilisant des données obtenues à l'échelle de chantier.

Une autre modèle uni-dimensionnel de transport-biodégradation a été développé par Molz et al. (1986). Ce modèle simule le transport advectif-dispersif-adsorption d'un composé organique et d'un composé accepteur d'électrons (oxygène) sujet à la biodégradation. Les équations ont été développées en supposant que



les bactéries sont présentes sous forme de microcolonies attachées à la surface des particules de sol. Il a également été supposé que la croissance des micro-organismes est limitée par un manque de source d'énergie (composé organique), de source d'oxygène, ou des deux simultanément. La croissance/décroissance des bactéries a été décrite par la fonction modifiée de Monod. Les équations non-linéaires résultantes ont été résolues par la méthode numérique Eulerienne-Lagrangienne. Récemment, ce modèle a été appliqué pour le cas de deux dimensions (Widdowson et al., 1987).

Dans une version encore plus récente de ce modèle, il est supposé que la croissance des micro-organismes est limitée, non seulement par un manque de source d'énergie et/ou d'oxygène, mais également par un manque d'un autre composé accepteur d'électrons (nitrate) et/ou d'un élément nutritif (ammonium) (Widdowson et al., 1988). La vérification de ce modèle avec des données expérimentales obtenues au laboratoire ou sur le chantier n'a pas encore été effectuée.

Dans un travail effectué par Kindred et Celia (1989), les modèles proposés par Borden et Bedient (1986a) et par Molz et al. (1986) ont été élargis pour y inclure les processus suivants: 1) la biodégradation par voie aérobie avec utilisation de plusieurs substrats organiques comme source d'énergie; 2) le cométabolisme; 3) la biodégradation avec dénitrification, et; 4) la fermentation réalisée par des groupes de plusieurs espèces bactériennes. Selon Kindred et Celia (1989), les processus mentionnés ci-dessus peuvent se produire dans différentes régions d'un panache de contamination

de composés organiques dissous qui subit une biodégradation naturelle (non-stimulée). Les équations résultantes ont été résolues en utilisant une technique numérique récemment développée ('Optimal Test Function'). Le modèle n'a pas encore été vérifié par des données engendrées par des expériences de laboratoire ou de chantier.

Dans un autre travail, effectué récemment par MacQuarrie et al. (1990), les équations semblables à celles développées par Borden et Bedient (1986a) et par Molz et al. (1986) ont été résolues par une technique numérique plus précise et plus efficace ('Principal Direction Finite Element') que celles utilisées dans les études mentionnées ci-haut. Des simulations obtenues avec le modèle ont été comparées avec des données provenant de colonnes de sol et une bonne concordance a été obtenue. Le modèle n'a pas encore été vérifié avec des données obtenues sur le chantier.

Suite à cette revue de la littérature, il est évident que les modèles de transport-biodégradation n'ont été proposés que très récemment. Bien qu'il y ait eu des progrès significatifs dans ce domaine, ces modèles sont encore à l'état de développement et, dans la plupart des cas, nécessitent des applications et une validation à l'échelle du chantier.

## 1.2 OBJECTIF GLOBAL

Tel que mentionné précédemment (section 1.1.2), la méthode de

biodégradation in situ est une technologie très prometteuse pour le traitement des sites contaminés par un forme résiduelle et dissoute de pétrole. Cependant, la présence d'un hydrocarbure dans les pores du sol et autour des particules de sol peut affecter le transport (et donc l'accessibilité aux populations microbiennes) des éléments nutritifs et des composés accepteurs d'électrons intervenant dans le processus de biodégradation. La disponibilité de ces éléments est essentielle pour obtenir une décontamination efficace.

Les modèles de transport-biodégradation discutés dans la section précédente ne tiennent pas compte d'une présence de contamination en forme résiduelle qui serait susceptible d'affecter le transport d'éléments nutritifs et des composés accepteurs d'électrons. Étant donné que ces modèles sont encore au stade de développement, il importe alors d'étudier, dès maintenant, l'effet d'une contamination en forme résiduelle sur le transport des composés nutritifs avant d'appliquer, dans les meilleures conditions, la simulation mathématique à l'étude de la biodégradation in situ.

Ainsi, le but de cette étude est de quantifier l'effet d'une contamination en forme résiduelle par un produit du pétrole (kérosène) sur le transport d'un composé accepteur d'électrons (nitrate) et d'un élément nutritif (l'ion ammonium) dans un sol saturé en eau. Le kérosène a été utilisé comme composé pétrolier à cause de sa volatilité relativement faible et de son utilisation courante comme carburant. L'ion nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) a été sélectionné

puisque celui-ci est susceptible d'être utilisé comme composé accepteur d'électrons en conditions de dénitrification, tel que décrit à la section 1.1.2. L'ion ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) a été choisi par suite de son utilisation fréquente dans les traitements biologiques in situ.

### 1.3 RÉALISATION

Des modèles de transport uni-dimensionnel de solutés en milieu poreux sont souvent utilisés par des chercheurs comme outils afin d'étudier le devenir des contaminants dans le sous-sol. De tels modèles peuvent être vérifiés en comparant les résultats des simulations avec ceux obtenus à partir d'expériences en laboratoire effectuées sur colonnes de sol. De plus, les modèles de transport uni-dimensionnel sont souvent utilisés pour effectuer des analyses de sensibilité afin de déterminer l'impact d'un phénomène ou d'un processus sur le transport des solutés en milieu poreux (Villeneuve et al., 1988).

Ainsi, le modèle classique de transport uni-dimensionnel des solutés a été utilisé dans cette étude pour simuler les courbes de fuite de nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ) et de l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) engendrées par des expériences de transport en colonnes de sol non-contaminé et contaminé par le kérosène. Les paramètres du modèle ont été déterminés tel que décrit ci-après: Pour le composé  $\text{NO}_3^-$  la porosité ( $\theta$ ), la densité apparente du sol sec ( $\rho_b$ ), et la vitesse moyenne de

pore ( $v$ ) ont été déterminées de façon indépendante en laboratoire, tandis que la valeur du coefficient de dispersion ( $D$ ), ainsi que celle du facteur retard ( $R$ ) ont été obtenues par calage avec le modèle de transport. Pour le composé  $\text{NH}_4^+$ , les valeurs de  $\theta$ ,  $\rho_b$ ,  $v$ , et le coefficient de distribution ( $K_d$ ) ont été déterminées de façon indépendante en laboratoire. La valeur de  $D$  a également été déterminée de façon indépendante en utilisant la valeur de  $D$  calculée pour l'ion  $\text{NO}_3^-$ . La valeur de  $R$  a été obtenue en utilisant l'équation (17) présentée à la section 2.2.

L'effet d'une contamination en forme résiduelle sur les paramètres de l'adsorption et du transport en colonne de sol a également été étudié. Les résultats prédictifs du modèle de transport ont été confrontés, par la suite, avec des données expérimentales provenant du transport en colonnes de sol non contaminé et contaminé.

Par suite de la courte durée des expériences en laboratoire, la perte en  $\text{NO}_3^-$  et en  $\text{NH}_4^+$  par le processus de biodégradation est considérée comme étant négligeable. En conséquence, le processus de biodégradation ne sera pas inclus dans le modèle de transport uni-dimensionnel utilisé dans cette étude, et seuls les processus d'advection, de dispersion, et d'adsorption seront considérés.

Si les résultats indiquent que la présence d'une contamination en forme résiduelle influence le transport des ces composés, il sera nécessaire d'intégrer cet effet dans les modèles plus complexes de transport-biodégradation décrits précédemment.



**SECTION 2**  
**THÉORIE**

Dans la section suivante, les processus gouvernant le transport des ions en milieu poreux tels l'advection, la dispersion, et les réactions d'échange d'ions, sont d'abord décrits. Deuxièmement, l'équation de transport uni-dimensionnel pour composés réactifs et non-réactifs sera présentée, suivie par les conditions aux limites pertinentes. Troisièmement, la solution analytique de l'équation du transport pour un soluté soumis à une adsorption à l'équilibre et linéaire sera présentée, suivie par une discussion de la signification physique de l'équation du transport. En dernier lieu, l'application possible d'autres modèles de transport considérant une adsorption non-linéaire et des conditions d'équilibre seront discutés.

## 2.1 PROCESSUS DE TRANSPORT

### 2.1.1. Advection

L'advection est le processus par lequel des solutés sont transportés par l'écoulement global de l'eau souterraine. L'écoulement de l'eau souterraine est généralement créé par un gradient hydraulique soit: le passage d'eau d'une région où le niveau d'eau est haut à une région où le niveau d'eau est bas. La vitesse de l'écoulement de l'eau est donnée par la loi de Darcy qui est:



$$v_d = - K \frac{dh}{dl} \quad (1)$$

où  $v_d$  est la vitesse de Darcy (cm/h),  $dh/dl$  est le gradient hydraulique (sans dimension) et  $K$  est la conductivité hydraulique (cm/h) qui est une mesure de la capacité inhérente du médium à transmettre l'eau (Freeze et Cherry, 1979).

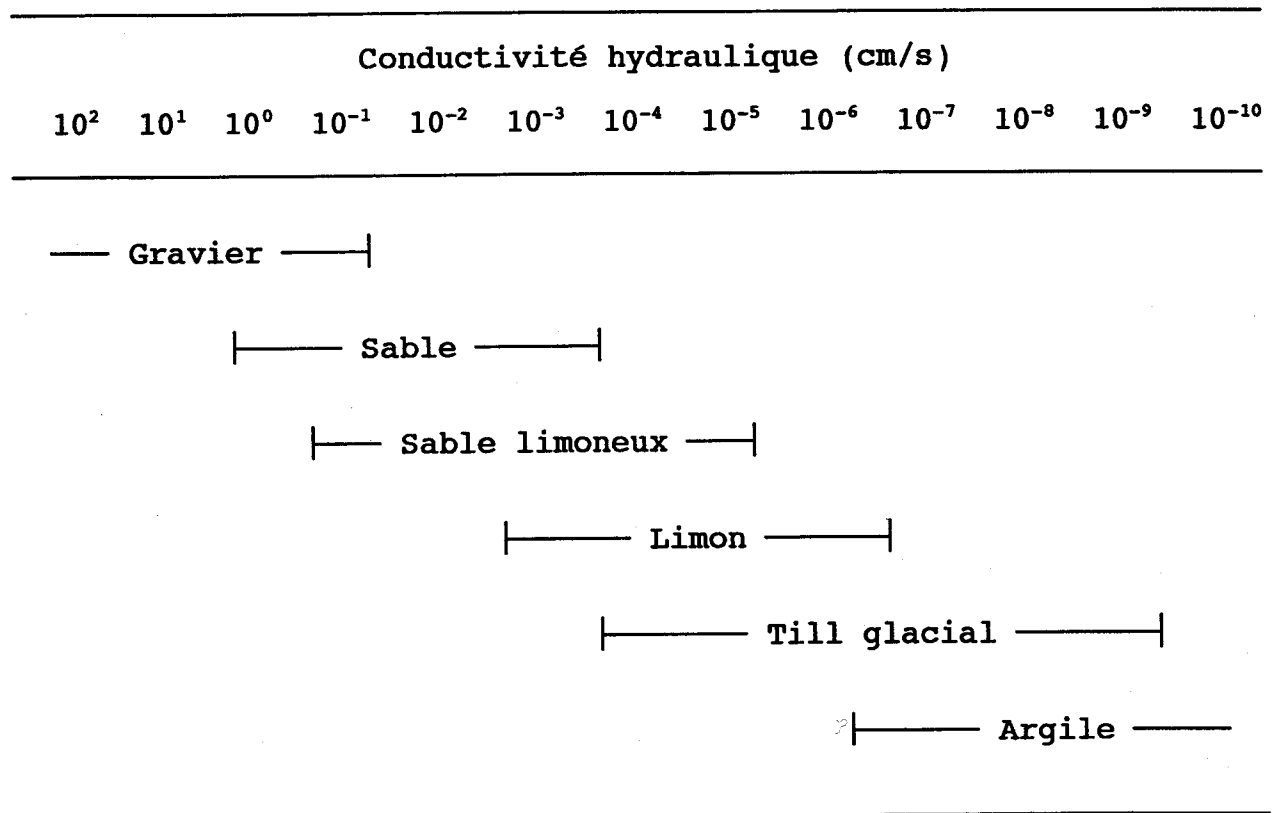
La vitesse de Darcy est un concept macroscopique. Au niveau microscopique, le milieu poreux n'est pas un milieu continu homogène et l'eau n'occupe que les pores. La vitesse réelle moyenne de l'eau est donc plus grande et elle est égale au rapport de la vitesse de Darcy sur la porosité du milieu (Villeneuve et al., 1984):

$$v = \frac{v_d}{\theta} \quad (2)$$

où  $v$  est la vitesse moyenne de pore (cm/h) et  $\theta$  est la porosité ou contenu en eau à saturation ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ ).

La conductivité hydraulique peut varier considérablement en fonction du type de matériau géologique, tel qu'illustré au tableau 2.1 (Freeze et Cherry, 1979). En conséquence, la vitesse des eaux souterraines est également très variable. Celle-ci varie généralement entre 10 à 100 mètres par année, mais des vitesses aussi faibles qu'un mètre par année et aussi élevées que 1000 mètres par année peuvent être observées (Mackay et al., 1985).

Tableau 2.1 Domaines des valeurs de la conductivité hydraulique en fonction du type de matériau géologique (Freeze et Cherry, 1979).



### 2.1.2 Dispersion hydrodynamique

Dans un milieu poreux, l'eau souterraine ainsi que les composés dissous dans celle-ci ont tendance à se disperser à l'extérieur du chemin imposé uniquement par l'advection. Ce phénomène de répartition, nommé la dispersion hydrodynamique, impose à un soluté injecté de s'étaler et de diminuer sa concentration. Une représentation de ce phénomène est montrée à la figure 2.1 (Freeze et Cherry, 1979). Outre un effet de dilution, la dispersion hydrodynamique peut avancer (ou retarder) le temps d'arrivée d'un soluté à un endroit spécifique comparativement au temps d'arrivée prévu uniquement par l'advection.

Le phénomène de dispersion hydrodynamique est un processus de mélange qui est causé par deux processus fondamentaux: la diffusion moléculaire et l'agitation mécanique (Bonazountas, 1988). Il est généralement impossible de distinguer la contribution due à chaque phénomène. Toutefois, la diffusion moléculaire est le processus par lequel les constituants ioniques ou moléculaires se propagent, sous l'influence de leurs activités cinétiques, dans la direction de leurs gradients de concentration.

La dispersion due à l'agitation mécanique est causée par trois phénomènes microscopiques, tel qu'illustré à la figure 2.2 (Fried et Combarous, 1971). Le premier a lieu dans les canaux de pores où la vitesse varie par suite des forces de friction causées par la rugosité des surfaces des pores (figure 2.2a). Le deuxième est causé par des variations dans la largeur des pores, créant ainsi

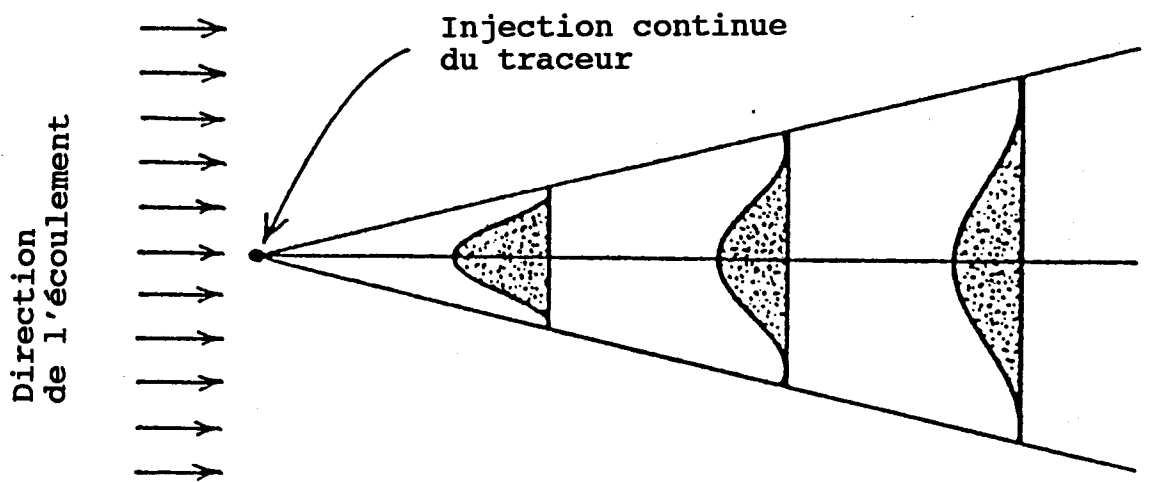


Figure 2.1

Représentation schématique des processus de l'étalement et de dilution causés par la dispersion (Freeze et Cherry, 1979).

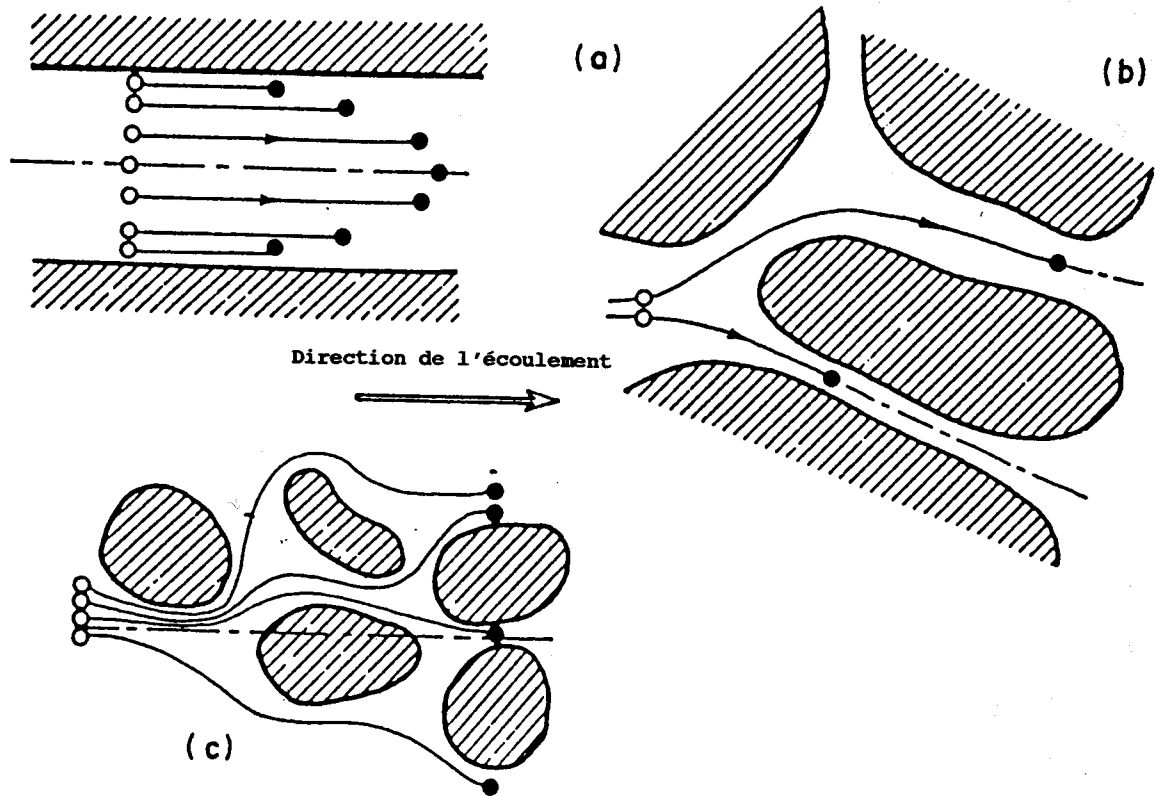


Figure 2.2

Représentation schématique des processus de dispersion mécanique sur une échelle microscopique (Fried et Combarous, 1971): a) mélange causé par la rugosité des surfaces de pores; b) mélange causé par des variations dans la largeur des pores; c) mélange du à la tortuosité et au branchement des systèmes de canaux de pores.

des différences de vitesse dans les pores, tel qu'illustré à la figure 2.2b. Le troisième mécanisme est lié à la tortuosité et la subdivision ou ramification des systèmes de canaux de pores (figure 2.2c).

La dispersion hydrodynamique longitudinale (l'étalement d'un soluté dans la direction de l'écoulement de l'eau souterraine) peut être exprimée par l'équation suivante:

$$D = \alpha v + D_d^* \quad (3)$$

où  $D$  est le coefficient de dispersion hydrodynamique ( $\text{cm}^2/\text{h}$ ),  $\alpha$  est la dispersivité longitudinale ( $\text{cm}$ ), qui est une propriété caractéristique du milieu poreux,  $v$  est la vitesse moyenne de pore ( $\text{cm}/\text{h}$ ) et  $D_d^*$  est le coefficient apparent de diffusion moléculaire d'un soluté en milieu poreux ( $\text{cm}^2/\text{h}$ ) (Freeze et Cherry, 1979).

Dans le milieu poreux, le coefficient apparent de diffusion moléculaire est beaucoup plus faible que celui mesuré dans l'eau parce que la diffusion moléculaire est diminuée par la largeur et la tortuosité des systèmes de canaux de pore (Freeze et Cherry, 1979). Le coefficient apparent de diffusion moléculaire peut donc être représenté par la relation:

$$D_d^* = \omega D_d \quad (4)$$

où  $D_d$  est le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau ( $\text{cm}^2/\text{h}$ ) et  $\omega$  (sans dimension) est un coefficient empirique qui tient compte

de l'effet de la forme solide du milieu poreux. Selon Freeze et Cherry (1979), la valeur de  $\omega$  varie généralement entre 0.01 et 0.5.

Il a été observé dans plusieurs études, notamment celles de Nielsen et Biggar (1961), Biggar et Nielsen (1962) et van Genuchten et Wierenga (1976), que la contribution du processus de diffusion à la dispersion est importante seulement dans les conditions suivantes: 1) la vitesse de l'eau est très faible; 2) le sol est agrégé, et/ou; 3) le sol n'est pas saturé. En effet, quand ces conditions sont absentes, le processus de diffusion moléculaire est négligeable et  $D$  peut donc être représenté par l'équation:

$$D = \alpha v \quad (5)$$

Quoique la dispersion hydrodynamique a lieu à l'échelle microscopique, il est seulement possible de mesurer celle-ci à l'échelle macroscopique en effectuant des expériences de traçage dans des colonnes de sol (ou sur le chantier), tel que décrit à la section 2.4.

### 2.1.3 Réactions d'échange d'ions

Outre les processus physiques comme l'advection et la dispersion, le transport d'un soluté en milieu poreux peut également être influencé par des réactions telles que: l'échange d'ions, la biotransformation, la chimisorption, la précipitation et

la dissolution, la co-précipitation, l'oxydation et la réduction, et la complexation (Anderson, 1979).

Tel que spécifié à la section 1.2, cette étude examine le transport des ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ . Les principales réactions affectant ces ions sont l'échange d'ions et la biotransformation. Cependant et tel que mentionné à la section 1.3, la participation des ions  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$  à des réactions de biotransformation est considérée comme peu probable dans ce travail, puisque la durée des expériences conduites dans cette étude est courte. Par conséquent, seulement les réactions d'échange d'ions seront ici considérées. Signalons, par ailleurs, que  $\text{NH}_4^+$  est un ion fortement retenu (échangeable) dans les sols, donc sujet à des réactions d'échange cationique, alors que le  $\text{NO}_3^-$  n'est que très faiblement retenu (liens électrostatiques), donc considéré comme un ion non-échangeable (traceur).

La réaction d'échange d'ions est un processus par lequel des composés chargés présents en forme dissoute sont échangés avec des ions adsorbés principalement sur des colloïdes. Les colloïdes sont des particules de sol ayant des diamètres variant entre  $10^{-3}$  et  $10^{-6}$  mm. Typiquement, les colloïdes portent des charges électriques négatives qui sont causées par: 1) des imperfections ou des substitutions ioniques dans le réseau cristallin, et/ou; 2) des réactions chimiques de dissociation qui se produisent à la surface de la particule. Une explication plus détaillée de ces deux phénomènes est présentée par Sposito (1984).

Les charges électriques négatives présentes sur les particules



colloïdales sont compensées par une accumulation de contre-ions ayant une charge positive. Les contre-ions forment une couche d'ions adsorbés qui peuvent être échangés pour d'autres ions en solution.

On peut visualiser la réaction d'échange d'ions à la figure 2.3 (Valocchi, 1981). Quand une particule de sol portant uniquement des cations adsorbés (A) est placée dans une solution contenant des cations B, l'ion A se déplace de la particule de sol vers la solution et l'ion B se propage de la solution vers la particule de sol. Après un certain temps, un état d'équilibre est atteint pour lequel il y a une redistribution constante des contre-ions entre la forme dissoute et la forme adsorbée. La figure 2.3 montre le caractère stoechiométrique de la réaction d'échange d'ions: chaque cation enlevé de la solution est remplacé par une charge équivalente d'une autre espèce de cation provenant de la particule de sol. Au niveau microscopique, cette réaction d'échange d'ions est le résultat de plusieurs phénomènes physico-chimiques très complexes tels (Sparks, 1986):

- 1) La diffusion des ions B, à travers un film de solution présent autour de la particule, et vers la surface de la particule. Ceci est une diffusion simple.
- 2) La diffusion des ions B de la surface de la particule vers les espaces internes de la particule de sol. Ceci est une diffusion "compliquée" par la tortuosité et le branchements des pores présents dans la particule de sol.

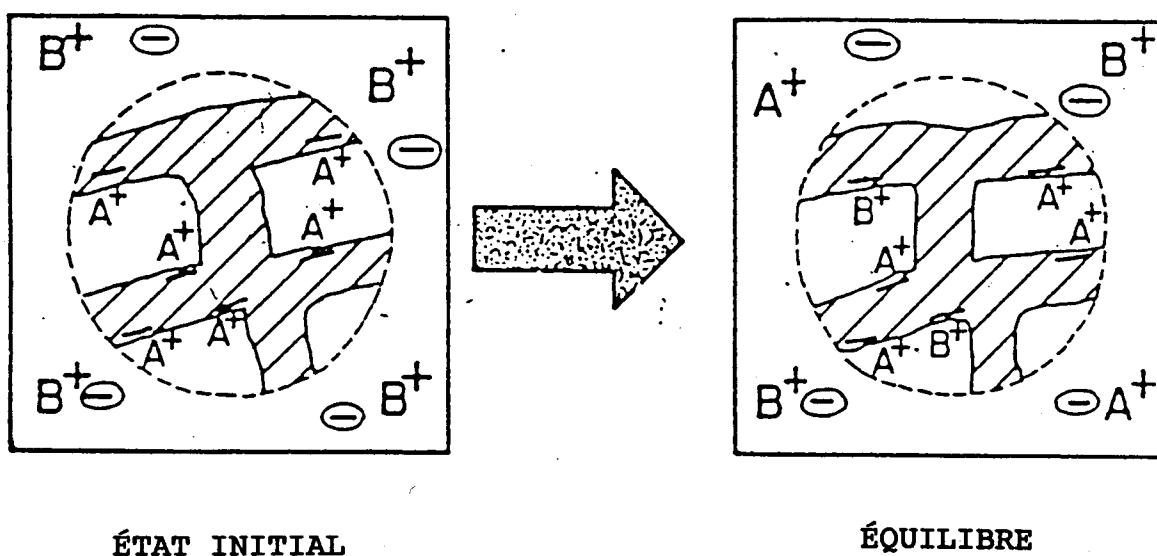


Figure 2.3 Représentation de la réaction d'échange d'ions (Valocchi, 1981).

- 3) La réaction d'échange entre les ions B et les ions A présents sur les sites d'adsorption.
- 4) La diffusion des ions A (qui ont été échangés) à travers les espaces internes de la particule de sol, et vers la surface de la particule (diffusion "compliquée")
- 5) La diffusion des ions A (qui ont été échangés) à travers le film de solution présent autour de la particule de sol et vers la solution libre (diffusion simple).

Chacune de ces étapes du processus d'échange d'ions peut avoir un effet limitant sur le taux de la réaction d'échange d'ions. Une discussion détaillée et complète de ces processus est présentée par Helfferich (1962).

Les processus d'échange d'ions ont lieu principalement sur la forme organique solide et sur des minéraux argileux. Ceux-ci peuvent être classés en cinq groupes différents, tels: les kaolinites, les montmorillonites, les illites, les vermiculites et les chlorites. Une description détaillée de la structure de ces différents minéraux argileux est présentée par Sposito (1984). De plus, les processus d'échange d'ions peuvent se présenter sur des oxyhydroxides de métal et/ou sur les groupes fonctionnels des composés de la matière organique dissoute.

Il est très connu dans la littérature que le transport d'un ion échangeable dans des sols saturés en eau est influencé par le taux de la réaction d'échange entre la forme dissoute et la forme solide. Le taux de cette réaction dépend des processus de

diffusion mentionnés ci-haut (qui sont également liés aux propriétés du milieu poreux) ainsi que des caractéristiques chimiques des solutés impliqués dans la réaction. Il est généralement supposé que si la réaction est très rapide par rapport à l'écoulement de l'eau souterraine, celle-ci peut être considérée comme étant à l'équilibre (Rubin, 1983). D'autre part, si la réaction d'échange d'ions est lente comparativement à la vitesse de l'eau souterraine, celle-ci est contrôlée par une cinétique d'adsorption.

Afin de caractériser une réaction d'échange d'ions qui détermine un équilibre de l'adsorption, il est nécessaire d'établir la relation entre la quantité de composé adsorbé sur le sol et la concentration de composé en solution, à l'équilibre. Cette relation s'appelle une isotherme d'adsorption. Plusieurs équations ont été développées afin de décrire les isothermes d'adsorption. Les équations les plus couramment utilisées proviennent de modèles empiriques tels le modèle linéaire, le modèle de Freundlich et le modèle de Langmuir (Travis et Etnier, 1981; Murali et Aylmore, 1983). L'équation de l'isotherme linéaire est la suivante:

$$S = K_d C \quad (6)$$

où  $S$  est la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$  de sol),  $C$  est la concentration à l'équilibre du soluté en forme dissoute ( $\text{mg/L}$ ) et  $K_d$  est le coefficient de distribution sol/eau ( $\text{L/g sol}$ ) qui est une mesure de la capacité du sol à retenir le composé.

Les modèles de Freundlich et de Langmuir sont respectivement représentés par les équations (7) et (8):

$$S = K_F C^N \quad (7)$$

$$S = \frac{K_L Q C}{1 + K_L C} \quad (8)$$

où  $K_F$  ( $\text{mg}^{1-n} \text{L}^n/\text{g sol}$ ),  $K_L$  ( $\text{L}/\text{mg}$ ), et  $N$  (sans dimensions) sont des paramètres constants pour un système d'adsorption donné, et  $Q$  ( $\text{mg}/\text{g sol}$ ) est la capacité d'adsorption maximale.

Tel que mentionné ci-haut, quand la réaction d'échange d'ions est lente, celle-ci est contrôlée par une cinétique d'adsorption: une équation cinétique doit alors être utilisée afin de décrire la réaction. L'équation cinétique la plus fréquemment utilisée est le modèle linéaire, réversible et du premier ordre (Amacher et al., 1988):

$$\frac{dC_t}{dt} = k (C_\infty - C_t) \quad (9)$$

où  $C_t$  est la concentration du soluté en solution ( $\text{mg}/\text{L}$ ) au temps  $t$ ,  $C_\infty$  est la concentration du soluté en solution ( $\text{mg}/\text{L}$ ) à l'équilibre et  $k$  est la constante de vitesse de la réaction ( $\text{h}^{-1}$ ). L'équation (9) peut être intégrée afin de donner:

$$\ln\left(1 - \frac{C_t}{C_\infty}\right) = k'_a t \quad (10)$$

où  $k'_a$  est la constante apparente de vitesse de la réaction ( $h^{-1}$ ).

Une deuxième équation souvent utilisée afin de décrire la cinétique de la réaction d'échange d'ions est le modèle Elovich (Sparks, 1986; Sparks, 1989):

$$(S_o - S_t) = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (11)$$

où  $\alpha$  (mg/g sol) et  $\beta$  (g sol/mg) sont des paramètres constants pour un système d'adsorption donné et  $(S_o - S_t)$  est la quantité de soluté adsorbé (mg/g sol) à temps  $t$ .

Un autre modèle cinétique couramment utilisé dans la description de la réaction d'adsorption est l'équation de diffusion parabolique qui s'écrit (Sparks et Jardine, 1984):

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{D_d t}{a^2}\right)^{1/2} - \frac{D_d t}{a^2} \quad (12)$$

où  $C_t$  et  $C_\infty$  sont tels que défini ci-haut,  $a$  est le rayon de la particule de sol (cm) et  $D_d$  est le coefficient de diffusion moléculaire ( $cm^2/h$ ).

Tel que mentionné précédemment, le transport des ions dans le sous-sol est très influencé par les réactions d'échange d'ions. Donc, afin de modéliser le transport des ions réactifs dans des

sols saturés en eau, il importe de sélectionner l'équation qui décrit, de la façon la plus précise, la réaction d'échange d'ions.

Ainsi, des expériences de cinétique d'adsorption doivent être conduites afin de déterminer si la réaction est contrôlée par une cinétique lente ou rapide (équilibre instantané). Si la réaction d'échange d'ions est contrôlée par la cinétique (i.e., s'effectue lentement au cours du temps), les équations (9), (11) et (12) peuvent être appliquées aux données expérimentales afin de déterminer les valeurs des paramètres. L'équation qui traduit le mieux les résultats expérimentaux permet de sélectionner le modèle qui représente le mieux la réaction d'échange d'ions.

D'autre part, si la réaction est très rapide (équilibre de l'adsorption), des expériences doivent être effectuées afin de déterminer l'isotherme d'adsorption. Les équations (6) à (8) peuvent être appliquées, par la suite, aux données expérimentales afin de déterminer les valeurs des paramètres. L'équation qui donne le meilleur accord entre les résultats expérimentaux et le modèle est ainsi choisie comme étant celle qui décrit le mieux l'isotherme d'adsorption.

Par ailleurs, il existe dans la littérature des résultats contradictoires provenant de différentes méthodes expérimentales de détermination des isothermes d'adsorption. Ce sujet sera discuté en détail au chapitre 3.

## 2.2 ÉQUATION DU TRANSPORT UNI-DIMENSIONNEL

L'équation de transport uni-dimensionnel d'un soluté influencé par les processus d'advection, de dispersion et d'échange d'ions peut être dérivée en effectuant une balance de masse sur un volume élémentaire fixé qui fait partie d'un milieu poreux homogène. La balance de masse est la suivante (Freeze et Cherry, 1979):

$$\left[ \begin{array}{l} \text{Le taux net de} \\ \text{variation de masse} \\ \text{du soluté à} \\ \text{l'intérieur du volume} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{l} \text{le flux du} \\ \text{soluté vers} \\ \text{l'extérieur} \\ \text{du volume} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{l} \text{le flux du} \\ \text{soluté vers} \\ \text{l'intérieur} \\ \text{du volume} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{l} \text{la perte ou gain de} \\ \text{masse du soluté dû} \\ \text{aux réactions de} \\ \text{transformation} \end{array} \right] \quad (13)$$

L'entrée et la sortie du soluté du volume élémentaire fixé sont contrôlées par les processus physiques tels l'advection et la dispersion. Cependant, la perte ou gain de masse dans le volume élémentaire est le résultat des réactions chimiques ou biochimiques de transformation. Le développement théorique de l'équation de transport à partir du bilan de masse (13) est donné par Freeze et Cherry (1979).

L'équation classique de transport uni-dimensionnel d'un soluté non réactif dans un milieu poreux est alors la suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (14)$$

où C est la concentration du soluté en solution (mg/L), v est la



vitesse moyenne de pore (cm/h),  $x$  est la distance (cm),  $t$  est le temps (h) et  $D$  est le coefficient de dispersion hydrodynamique longitudinal (cm<sup>2</sup>/h). L'équation (14) considère les hypothèses suivantes: 1) le milieu poreux est saturé, homogène, et isotrope; 2) le débit d'eau dans le sol est au régime stationnaire, et; 3) la loi de Darcy est applicable.

Lorsqu'un soluté échangeable est considéré, il est nécessaire d'inclure un terme additionnel dans l'équation de transport pour tenir compte de l'interaction entre le composé dissous et le sol. Si  $S$  est la quantité de soluté adsorbé par gramme de sol (mg g<sup>-1</sup> de sol), l'équation du transport d'un soluté échangeable s'écrit (Freeze et Cherry, 1979):

$$\frac{\rho_b}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (15)$$

où  $\rho_b$  est la densité apparente sèche du sol (g/cm<sup>3</sup>),  $\theta$  est le contenu en eau (cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>), et le terme  $\partial S/\partial t$  est le taux d'adsorption du soluté.

Lorsque la réaction d'échange d'ions est contrôlée par un équilibre d'adsorption et que la relation entre les concentrations en forme adsorbée et en forme dissoute (l'isotherme d'adsorption) est linéaire, l'équation (6) (modèle linéaire) peut être substituée dans l'équation (15) afin de donner (Goltz et Roberts, 1986):

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (16)$$

où  $R$  est le facteur de retard, défini par:

Le facteur de retard est une mesure de la rétention (et donc de la

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta} K_d \quad (17)$$

vitesse de transport) d'un soluté échangeable par rapport à celle d'un composé non échangeable.

Afin d'illustrer la signification physique de l'équation (16), considérons, en premier lieu, l'expérience classique de transport d'un soluté non réactif ( $R = 1$ ) à travers une colonne de sol. Celle-ci est présentée à la figure 2.4 (Freeze et Cherry, 1979). À  $t = t_0$ , un soluté est introduit en continu à une concentration  $C_0$  en tête de la colonne (figure 2.4a). Donc, l'apport du soluté peut être représenté par un échelon ("step function"), tel qu'illustré à la figure 2.4b. L'écoulement dans la colonne est au régime stationnaire et la concentration du soluté dans la colonne avant le début de l'injection est nulle.

La courbe de fuite (CDF), qui est l'évolution de la concentration relative du soluté à l'effluent de la colonne en fonction du temps, est illustrée à la figure 2.4c. La concentration relative est définie par  $C/C_0$ , où  $C$  est la concentration du soluté dans l'effluent et  $C_0$  est la concentration de la solution injectée. Si on fait l'hypothèse que le soluté passe à travers la colonne sans être soumis au processus de dispersion hydrodynamique, le front de la concentration de celui-ci passerait à travers la colonne en piston et sortirait de celle-ci sous forme d'un échelon ("step function"), tel qu'illustré par la ligne verticale pointillée de la figure 2.4c. Cependant, dans les situations réelles, le processus de dispersion hydrodynamique est

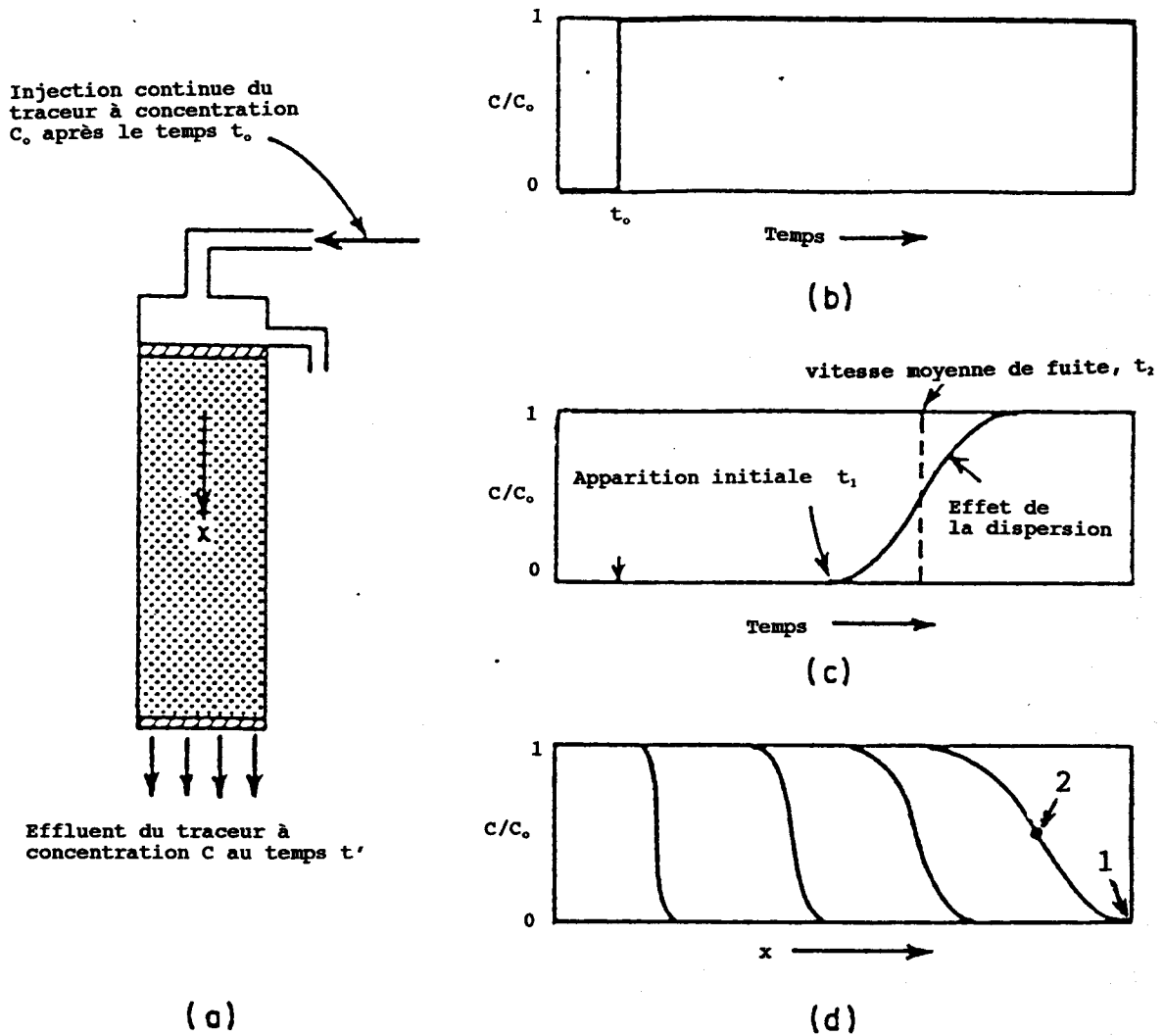


Figure 2.4

Dispersion hydrodynamique d'un traceur migrant en colonne de sol (Freeze et Cherry, 1979):

a) colonne de sol dont l'écoulement de la solution est au régime stationnaire; b) l'apport du soluté injecté est en échelon à  $t=t_0$ ; c) courbe de fuite du soluté: (----) écoulement en piston; (—) écoulement influencé par le processus de dispersion; d) profils de la concentration du soluté dans la colonne pour différents temps.

présent et ceci cause un étalement de la courbe de fuite, tel qu'illustré par la ligne solide de la figure 2.4c.

La figure 2.4d présente les profils de concentration du soluté dans la colonne pour différents temps. Les positions représentées par les points 1 et 2 de la figure 2.4d correspondent aux temps  $t_1$  et  $t_2$  de la figure 2.4c. Donc, la dispersion hydrodynamique impose à une certaine proportion des molécules du soluté de se déplacer plus rapidement que la vitesse moyenne de pore,  $v$  (et à d'autres de se déplacer plus lentement), tel qu'expliqué précédemment à la section 2.1.2.

Pour un composé réactif ( $R > 1$ ), on considère encore une fois l'expérience de transport en colonne illustrée à la figure 2.4a. Cette fois-ci (figure 2.5), deux solutés sont introduits: l'un est un composé non échangeable et l'autre est un composé échangeable. Au cours de l'expérience, une certaine quantité du soluté échangeable est adsorbée sur le sol. Ceci cause une rétention (ou retard) de ce composé comparativement au soluté non réactif, tel qu'illustré par les profils de concentration présentés à la figure 2.5.

### 2.3 CONDITIONS AUX LIMITES

Tel que mentionné à la section 1.3, l'expérience de transport de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$  conduite dans la présente étude a été effectuée en utilisant des colonnes de sol. Par conséquent, il est

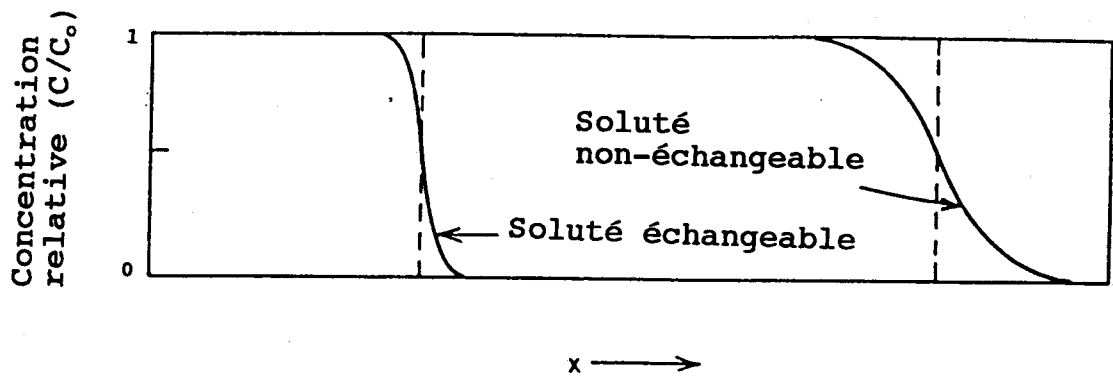


Figure 2.5 Passage de solutés échangeable et non échangeable à travers une colonne de sol (Freeze et Cherry, 1979).

nécessaire de formuler des conditions aux limites applicables au transport d'un soluté à travers une colonne de sol. La formulation adéquate des conditions limites est très importante lors de l'interprétation des données provenant des expériences en colonne de sol, ainsi que lors de l'extrapolation subséquente à des cas de contamination sur le terrain.

Plusieurs études ont examiné la signification physique et mathématique des différentes conditions aux limites applicables aux expériences en colonnes de sol (Brigham, 1974; Baker, 1977; Kreft et Zuber, 1978; Kreft, 1981; Nauman, 1981a, 1981b; van Genuchten et Parker, 1984). Selon les recommandations de van Genuchten et Parker (1984), les conditions aux limites suivantes ont été utilisées:

$$C(x, 0) = 0 \quad (18)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x}(L, t) = 0 \quad (19)$$

$$C(0, t) = C_0 \quad (20)$$

Ces équations ont été établies en supposant que la solution mobile est introduite en échelon ("step function"), que celle-ci se déplace dans la colonne selon une vitesse et une concentration constantes au cours du temps, et que la concentration du soluté dans la colonne avant l'application de la solution mobile est nulle.

## 2.4 SOLUTION ANALYTIQUE

La solution analytique de l'équation (16), sujette aux conditions aux limites présentées ci-haut (équations (18) à (20)), est donnée par (Lapidus et Amundson, 1952):

$$\frac{C(x, t)}{C_o} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{Rx - vt}{2(DRt)^{1/2}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{vX}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[ \frac{Rx + vt}{2(DRt)^{1/2}} \right] \quad (21)$$

L'équation (21) considère les hypothèses suivantes:

- le sol est saturé en eau, homogène et isotrope;
- l'écoulement de l'eau est au régime stationnaire.

De plus, si le soluté est un composé échangeable, les hypothèses suivantes s'appliquent:

- la réaction d'échange d'ions présente un équilibre de l'adsorption;
- l'isotherme d'adsorption est linéaire.

L'équation (21) peut être utilisée afin de calculer les courbes de fuite et les profils de concentration illustrés aux figures 2.4c et 2.5. Généralement, la valeur du coefficient de dispersion (D) est déterminée en accordant (par calage) l'équation (21) aux CDF expérimentales engendrées par un soluté non réactif. La valeur de D qui donne le meilleur accord pour la représentation des CDF expérimentales est considérée comme la valeur exacte de D. Ainsi, la valeur de D est mesurée à l'échelle macroscopique, même si la dispersion est un processus qui a lieu à l'échelle microscopique, tel que décrit à la section 2.1.2. La valeur de R

dans l'équation (21) est généralement calculée en utilisant l'équation (17), si l'on connaît la valeur du coefficient de distribution sol/eau,  $K_d$ . Sinon, la valeur de  $R$  correspond au nombre de volumes de pore requis pour obtenir, à la sortie de la colonne saturée en eau, la valeur  $C/C_0 = 0.5$  (le nombre de volume de pore requis pour obtenir  $C/C_0 = 0.5$  dans le cas d'un traceur non réactif étant égal à 1).

Les courbes de fuite calculées à partir de l'équation (21) peuvent être comparées, par la suite, à celles qui ont été déterminées expérimentalement afin de vérifier l'exactitude du modèle. Si le modèle est exact dans sa description du transport d'un soluté particulier, celui-ci peut être appliqué à deux ou à trois dimensions afin de prévoir le transport du soluté à l'échelle du terrain.

## 2.5 AUTRES MODÈLES DE TRANSPORT

Tel que mentionné précédemment, l'équation (16) est applicable pour un soluté réactif seulement lorsque la réaction d'échange d'ions présente un équilibre de l'adsorption et lorsque l'isotherme d'adsorption est linéaire. Tel qu'illustré aux figures 2.4c et 2.5, les courbes de fuites résultantes sont typiquement symétriques.

Cependant, quand l'isotherme d'adsorption est non linéaire, les modèles de Freundlich ou de Langmuir (équations (7) et (8))



doivent être utilisés. Quand ceux-ci sont incorporés dans le modèle de transport (équation (15)), le résultat est une équation non linéaire qui doit être résolue par des méthodes numériques. Des études de sensibilité conduites par Lai et Jurinak (1972) et par van Genuchten et Cleary (1979) ont montrées que les CDF résultantes peuvent avoir des formes asymétriques.

Également, si la réaction d'échange d'ions est une réaction lente par rapport à l'écoulement de l'eau, des modèles d'adsorption contrôlée par la cinétique, tels les équations (9), (11) et (12), doivent être utilisés. Quand ces équations sont incorporées dans l'équation du transport, les CDF résultantes ont des formes asymétriques avec une traînée de la queue de la CDF. De plus, celles-ci apparaissent plus rapidement que celles prévues par les modèles qui considèrent un équilibre de l'adsorption. Des telles CDF expérimentales ont déjà été observées dans plusieurs études, notamment celles effectuées par Mansell et al. (1977), Rao et al. (1979), Nkedi-Kizza et al. (1984), Jardine et al. (1985) et Gamerdinger et al. (1990), parmi plusieurs autres.

Il s'avère donc que le type de comportement de l'adsorption qui a lieu dans le sol a une influence importante sur la forme de la CDF, et ainsi sur le comportement du transport des solutés en milieu poreux. Par conséquent, il importe de caractériser, d'une façon précise, la réaction d'échange d'ions avant de sélectionner, dans les meilleures conditions, le modèle de transport approprié.



SECTION 3

DÉTERMINATION DE L'ISOTHERME D'ADSORPTION

Tel que mentionné aux sections 2.1.3 et 2.5, le transport des ions dans le sous-sol est très influencé par des réactions d'échange d'ions. Donc, afin de modéliser le transport des ions réactifs dans des sols saturés en eau, il importe de caractériser, de façon la plus exacte, la réaction d'échange d'ions.

A cette fin, des expériences sur la cinétique de l'adsorption doivent être conduites afin d'établir si la réaction est contrôlée par une cinétique lente ou rapide (équilibre instantané). Si la réaction est rapide (équilibre de l'adsorption), d'autres expériences doivent être effectuées afin de déterminer l'isotherme d'adsorption.

La détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption est généralement obtenue en système statique. Dans cette méthode effectuée en réacteur discontinu, des quantités constantes de sol sont d'abord mises en contact avec des solutions contenant différentes concentrations en soluté. Ensuite, le système est agité jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption est atteint, et la concentration du composé dans la solution à l'équilibre avec le sol est alors mesurée. Connaissant la concentration initiale, on en déduit la quantité de soluté adsorbée. La méthode en système statique est décrite avec plus de détails à la section 5.5.1.

Des résultats contradictoires ont déjà été observés en ce qui concerne la détermination des isothermes d'adsorption par la méthode en système statique. Des études conduites par Grove et Wood (1979), Valocchi et al. (1981), Selim et al. (1987) et Ceazan et al. (1989) ont montré que les isothermes d'adsorption

déterminées en système statique ont décrit, avec beaucoup de succès, le processus d'échange d'ions lors du transport des solutés en milieu poreux. Par contre, dans d'autres études (Schweich et al., 1983; Jensen, 1984; Starr et al., 1985; Jardine et al., 1988; et Celorie et al., 1989), le résultat inverse a été obtenu: l'isotherme d'adsorption mesuré en système statique a décrit inexactement la réaction d'échange d'ions qui a eu lieu lors du transport dans un milieu poreux. Plusieurs raisons ont été proposées afin d'expliquer ce désaccord. Celles-ci sont discutées dans les paragraphes suivants.

Premièrement, il est possible que l'agitation prolongée effectuée en système statique peut causer une certaine abrasion des particules de sol. Celle-ci peut augmenter la surface de contact des particules et, en conséquence, peut mener à une adsorption plus élevée. Cette explication a été considérée dans une étude conduite par Barrow et Shaw (1975).

Une deuxième raison peut être attribuée à l'absence probable du processus de diffusion à travers un film de solution présent autour des particules de sol, par suite de l'agitation effectuée en système statique. Tels que mentionné à la section 2.1.3, ce type de diffusion peut ralentir la vitesse de la réaction d'échange d'ions en prolongeant, par la suite, le temps requis pour obtenir les conditions d'équilibre. Ainsi, un équilibre d'adsorption observé en système statique peut devenir une adsorption contrôlée par une cinétique lente dans des conditions de terrain où ce film de solution n'est pas perturbé. Cette hypothèse est soutenue

par une étude conduite par Ogwada et Sparks (1986). Dans cette étude, il a été montré que le taux d'adsorption du potassium sur la kaolinite, ainsi que le temps requis pour atteindre l'équilibre, a été beaucoup plus rapide dans un système agité que dans un système non agité.

Une troisième explication peut être attribuée à un phénomène qui s'appelle l'effet des solides ("solids effect"). Dans un système où l'effet des solides est important, la valeur du coefficient de distribution ( $K_d$ ) n'est pas constante: celle-ci augmente quand la concentration d'adsorbant (sol) diminue (O'Connor et Connolly, 1980; Voice et Weber, 1985). Par suite de la dépendance de  $K_d$  sur la concentration de l'adsorbant, la valeur de  $K_d$  pourrait être beaucoup plus élevée en système statique qu'en conditions de terrain (Celorie et al., 1989). En conséquence, si la valeur de  $K_d$  obtenue en système statique est incorporée dans un modèle de transport, la rétention du soluté dans un système de sol en colonne ou sur le terrain pourrait être sur-estimée. La cause exacte du phénomène de l'effet des solides n'est pas bien connue. Cependant, ceci a déjà été attribué à la complexation du soluté avec la matière organique présente en phase liquide (Voice et Weber, 1985).

Par suite de l'incertitude quant à la validité de l'isotherme d'adsorption obtenue en système statique, des méthodes alternatives pour la détermination de celle-ci ont été récemment proposées. Ces méthodes alternatives utilisent des colonnes de sol parce que les conditions présentes dans celles-ci approchent celles qui sont

rencontrées sur le terrain. Les méthodes sont discutées dans les paragraphes suivants.

Dans une méthode de détermination de l'isotherme d'adsorption proposée par Schweich et al. (1983), Celorie et al. (1989) et Kool et al. (1989), des simulations obtenues avec un modèle de transport ont été accordées aux CDF expérimentales engendrées par des expériences en colonnes de sol (calage), afin de déterminer les valeurs des paramètres d'adsorption et, donc, l'isotherme de l'adsorption. Cependant, un bon accord entre la simulation et les résultats expérimentaux ne constitue pas nécessairement un critère absolu pour l'évaluation de l'exactitude des paramètres d'adsorption. Dans certains cas, les valeurs des paramètres d'adsorption peuvent être erronées même si un bon accord est obtenu, particulièrement lorsque plusieurs paramètres sont impliqués. Par exemple, si les valeurs initiales des paramètres sont très différentes des valeurs réelles, on peut obtenir, lors de l'optimisation, un optimum local et non pas l'optimum réel du système.

Une autre méthode de détermination de l'isotherme d'adsorption a été suggérée par Lai et al. (1978). Récemment, celle-ci a été améliorée par Bond et Philips (1990). Dans cette méthode, une colonne est installée verticalement et une solution contenant un soluté est pompée du bas vers le haut. Après l'infiltration d'une certaine quantité de solution, le débit est arrêté et la colonne est échantillonnée sur toute sa longueur. Des analyses sont effectuées, par la suite, afin de déterminer la concentration des

ions en forme dissoute et en forme adsorbée. Bien qu'il semble que cette méthode produit des résultats précis, celle-ci requiert une instrumentation ainsi qu'un protocole expérimental élaborés.

Une troisième méthode, très prometteuse pour la détermination de l'isotherme d'adsorption, a été proposée récemment par Jardine et al. (1988). La méthode comprend le passage de solutions contenant différentes concentrations d'un soluté à travers autant de colonnes de sol. Pour chacune de ces concentrations, la courbe de fuite du composé est mesurée jusqu'à ce que la concentration de soluté dans l'effluent soit égale à celle de l'affluent. L'aire au-dessus de la courbe de fuite est alors proportionnelle à la quantité de soluté adsorbé. Donc, la quantité de soluté adsorbé pour chacune des concentrations initiales des solutions injectées peut être calculée.

L'avantage de cette méthode, comparativement aux autres méthodes décrites ci-haut, est que les paramètres d'adsorption ne sont pas déterminés par calage. De plus, l'instrumentation ainsi que le protocole de l'expérience sont relativement simples. Le protocole expérimental de cette technique est décrit avec plus de détails à la section 5.5.2.

Puisqu'il existe des résultats contradictoires en ce qui concerne la validité des paramètres d'adsorption obtenus en système statique, un objectif secondaire de cette étude est de mesurer les isothermes d'adsorption par la méthode en système dynamique (Jardine et al., 1988), et ensuite les comparer avec celles obtenues par la méthode en système statique. Une telle comparaison



aura pour but de vérifier si les conditions présentes en système statique, telles l'agitation, l'absence possible de diffusion à travers un film et l'effet des solides, sont importantes dans le système de sol utilisé dans cette étude.



SECTION 4

ÉTAPES ET RÉALISATIONS DE LA PRÉSENTE ÉTUDE

Tel que mentionné à la section 1.2, l'objet de cette étude est de déterminer l'effet d'une contamination par le pétrole en forme résiduelle sur le transport de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$  dans un sol saturé en eau. A cette fin, les étapes suivantes ont été effectuées en série:

- 1) Un sol sablonneux et homogène, représentatif de plusieurs aquifères du Québec, a été sélectionné.
- 2) Les propriétés physiques, minéralogiques et chimiques du sol ont été déterminées.
- 3) Une expérience de la cinétique d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  a été conduite afin de déterminer le taux de la réaction d'échange d'ions.
- 4) L'isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  a été déterminée par la méthode en système statique pour un sol non contaminé. L'isotherme d'adsorption de  $\text{NO}_3^-$  n'a pas été déterminée parce que celui-ci est un composé qui ne participe pas à des réactions d'échange d'ions (Everts et al., 1989).
- 5) Puisqu'il y a une incertitude en ce qui concerne la validité de la méthode en système statique (voir section 3), l'isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  a également été mesurée par la méthode en système dynamique. Celle-ci a été comparée, par la

suite, avec l'isotherme obtenue par la méthode en système statique.

- 6) L'isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  a également été déterminée en système dynamique sur un sol contaminé, afin de vérifier si une présence de pétrole en forme résiduelle a un effet sur la réaction d'échange d'ions.
- 7) Les modèles assumant un équilibre d'adsorption, c'est-à-dire, les équations (6) à (8), ont été appliqués aux résultats expérimentaux obtenus aux étapes 4 à 6, afin de déterminer lequel de ces modèles donne la meilleure description des isothermes d'adsorption et pour évaluer les paramètres de l'adsorption.
- 8) En tenant compte des résultats obtenus aux étapes 3 à 7, le modèle de transport vertical approprié a été sélectionné en fonction de sa représentation mathématique du processus de l'adsorption.
- 9) Afin de mesurer l'effet d'une contamination en forme résiduelle sur le transport uni-dimensionnel de  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ , deux colonnes de sol ont été montées: l'une contenait un sol non contaminé et l'autre contenait un sol contaminé par le kérosène. Les valeurs des paramètres du modèle (i.e.,  $D$ ,  $R$ ,  $v$ ,  $\rho_b$ ,  $\theta$ , etc.) pour les deux systèmes de sol ont été

déterminées et l'effet d'une contamination par le kérosène en forme résiduelle sur ces paramètres a donc été évalué. Après avoir équilibré au départ les colonnes de sol avec une solution de  $\text{CaCl}_2$ , une solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CaCl}_2$  a été introduite en continu du bas vers le haut pour chaque colonne. Les CDF résultantes de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$  ont été déterminées en mesurant la concentration de ces deux ions dans l'effluent, en fonction du temps.

- 10) Afin de prévoir l'effet d'une contamination en forme résiduelle sur le transport de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$ , les CDF ont été calculées en utilisant le modèle sélectionné à l'étape 8. Les paramètres du modèle ont été déterminés comme suit: Pour le composé  $\text{NO}_3^-$  les valeurs de la porosité ( $\theta$ ), la densité apparent du sol sec ( $\rho_b$ ), et la vitesse de pore moyenne ( $v$ ) ont été déterminées de façon indépendante en laboratoire. La valeur du coefficient de dispersion ( $D$ ), ainsi que celle du facteur retard ( $R$ ) ont été obtenues par calage avec le modèle de transport. Pour le composé  $\text{NH}_4^+$ , les valeurs de  $\theta$ ,  $\rho_b$ ,  $v$ , et le coefficient de distribution  $K_d$  ont été déterminées de façon indépendante en laboratoire. La valeur de  $D$  a également été déterminée de façon indépendante en utilisant la valeur de  $D$  calculée pour l'ion  $\text{NO}_3^-$ . La valeur de  $R$  a été obtenue en utilisant l'équation (17) présentée à la section 2.2. Les CDF simulées ont été comparées avec les CDF expérimentales et la capacité du modèle à prévoir le transport de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$  a

été évaluée.

- 11) En dernier lieu, l'importance des résultats obtenus dans cette étude a été discutée et des recommandations pour des travaux futurs ont été suggérées.





**SECTION 5**  
**MATÉRIEL ET MÉTHODES**

Le nom et la provenance de tous les produits et appareils utilisés sont donnés par ordre alphabétique au tableau 5.1.

### 5.1 EXPÉRIENCES PRÉLIMINAIRES

Au début de la phase expérimentale de cette étude, des expériences préliminaires ont été effectuées sur un sol de la série Achigan (système de classification des séries de sols du Canada). Ce type de sol a été choisi par suite de sa texture sablonneuse et homogène, et parce que celui-ci est retrouvé à plusieurs endroits au Québec.

Un sol sablonneux a été utilisé parce que ce type de sol peut remplir une colonne de manière homogène beaucoup plus facilement qu'un sol limoneux ou argileux. De plus, les sols sablonneux sont généralement plus perméables et présentent une capacité d'échange d'ions plus faible que d'autres types de sols. Ceci nous permettra d'obtenir un temps de résidence raisonnable des ions dans la colonne de sol, lors des essais du transport.

Le but des expériences préliminaires était de quantifier la capacité d'échange cationique (CEC) du sol et de déterminer, de façon approximative, la quantité de  $\text{NH}_4^+$  qui sera adsorbée sur 2 g de sol en contact jusqu'à l'équilibre avec une solution 0.01 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (180 mg/l  $\text{NH}_4^+$ ). Les résultats ont montré que la CEC était très faible: 0.356 cmol(+)/kg de sol. En tenant compte du pH peu élevé du sol (4.8), cette valeur de la CEC n'était pas inattendue,

Tableau 5.1 Identification du matériel de laboratoire.

Nom	Provenance
Agitateur à 60 osc/min	Eberbach corp., Michigan, USA
Agitateur à 80 osc/min à température constante, # SS40-2	Grant Instruments, Cambridge, Eng.
Centrifugeuse à 15x1000 RPM, Sorvall RC-5B, Refrigerated Supersweep Centrifuge	Dupont Instruments, USA.
Chlorure de calcium (CaCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O) Spéc. ACS	Baker Chemical Co., Phillipsburg, N.J., USA.
Collecteur de fractions I, # FC-203 Gilson	Gilson Medical Electronics Inc., Middleton, WI, USA.
Collecteur de fractions II, # 2110 Bio-Rad	Bio-Rad Laboratories Canada Inc., Mississauga, Ont., Can.
Colonne à chromatographie #25	IBF Biotechnics, France.
Échantillon de sol: série Achigan	St. Marcel, comté Richelieu, Qué., Can.
Échantillon de sol: série St. Joseph	St. Aimé, comté Richelieu Qué., Can.
Filtre Millipore Sep-Pak Light C18	Waters, Chromatography division, Millipore Corporation, Milford, MA., USA.
Filtre Whatman 42	Whatman International Ltd., Maidstone, Eng.
Fioles en plastique, fioles à Scintillation (20 ml)	Fisher Scientifique, Montréal, Qué., Can.
Fioles en verre (20 ml)	Fisher Scientifique, Montréal, Qué., Can.

Tableau 5.1 Identification du matériel de laboratoire (suite).

Nom	Provenance
Kérosène, grade Baker	Baker Chemical Co., Phillipsburg, N.J., USA.
Nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) Spéc. ACS	Produits chimiques ACP, Montréal, Qué., Can.
pH mètre, Orion Research Microprocessor Ionanalyser/901	Fisher Scientifique, Montréal, Qué., Can.
Pompe péristaltique, AAI Technicon Proportional Pump	Technicon, Montréal, Qué., Can.
Système de chromatographie ionique en phase liquide # 4000	Dionex Corp., Montréal, Qué., Can.
Tubes à centrifuger Nalgène (50 ml)	Nalgene Company, Rochester, N.Y. USA.
Unité d'absorption atomique # 505	Perkin/Elmer, Montreal, Qué., Can.

puisque la CEC est directement proportionnelle au pH du sol (Simard et al., 1988). En conséquence de la faible CEC du sol, la quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbée sur 2 g de sol était également faible (< 3 % de la quantité initiale en  $\text{NH}_4^+$ ), tellement que celle-ci demeurait dans la gamme de l'erreur expérimentale de dosage qui était de 3 %.

Une deuxième expérience préliminaire a été réalisée avec un sol de la série Joseph (système de classification des séries de sols du Canada). Ce type de sol a également été choisi pour sa texture sablonneuse et homogène, pour les mêmes raisons que mentionnées ci-haut. Cette fois-ci, la CEC était de 1.56 cmol(+)/kg de sol, le pH du sol était de 6.6, et la quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbée à partir d'une solution 0.01 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  était bien supérieure (15 %) à l'erreur expérimentale de dosage de 3%. Donc, ce type de sol a été utilisé dans les expériences effectuées dans cette étude.

Au cours des expériences préliminaires, on a noté beaucoup de variabilité dans les résultats de dosage de  $\text{NH}_4^+$ . Cette variabilité était probablement causée par la méthode de conservation des échantillons qui consistait à placer ceux-ci dans des contenants en plastique, puis de les congeler jusqu'au moment de l'analyse. Afin de minimiser cette variabilité, les échantillons ont été dans cette étude prélevés dans des fioles en verre et analysés immédiatement à la fin des expériences décrites ci-après.

## 5.2 PROPRIÉTÉS DU SOL

L'échantillon de sol de la série Joseph utilisé dans cette

étude a été prélevé à un mètre de profondeur dans une région agricole du comté de Richelieu, située à 50 km au sud-est de Montréal. Le sol est de type gléysol humique. Les propriétés du sol, tels la classification taxonomique, la distribution des tailles des particules, le pH, le contenu en matière organique et le contenu en oxyhydroxides de métal, ont été déterminées par les méthodes proposées par Simard et al. (1989).

La CEC du sol a été déterminée en utilisant un protocole semblable à celui décrit par Hendershot et Duquette (1986), à l'exception suivante: les solutions de  $\text{BaCl}_2$  et de  $\text{MgCl}_2$  ont été remplacées par des solutions de  $\text{CaCl}_2$  et de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Cette modification a été effectuée afin de mesurer la CEC sous des conditions semblables à celles présentes dans les autres expériences conduites dans cette étude.

Afin de mettre le sol en état homo-ionique, les sites d'échange d'ions ont été saturés avec  $\text{Ca}^{2+}$  selon une procédure semblable à celle décrite par Jardine et al. (1988). D'abord, le sol a été mis en contact avec une solution 0.2 M  $\text{CaCl}_2$  (rapport solution/sol de 4:1). Le mélange  $\text{CaCl}_2$ /sol a été agité pendant 24 h à 60 oscillations/min et le sol a ensuite été rincé trois fois avec une solution 0.0033 M  $\text{CaCl}_2$  ayant ainsi une force ionique (I) de 0.01 M, tout ceci pendant une période totale de 24 h. Enfin, le sol a été séché à l'air, mélangé pour être homogénéisé, et tamisé à 2 mm.

### 5.3 MÉTHODES ANALYTIQUES

La mesure des concentrations en  $\text{NO}_3^-$  et en  $\text{NH}_4^+$  dans les solutions provenant des expériences décrites ci-après a été effectuée à l'aide d'un système de chromatographie ionique en forme liquide (Dionex #4000i) utilisant un détecteur à conductivité. Les concentrations des ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  en solution ont été dosées par spectroscopie d'absorption atomique (Perkin/Elmer #505).

### 5.4 CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION DE $\text{NH}_4^+$

Le but de cette expérience était de caractériser la cinétique de la réaction d'échange d'ions entre  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , et de déterminer si la réaction peut être considérée comme rapide (équilibre instantané de l'adsorption).

D'abord, des échantillons de sol ont été mis en équilibre avec une solution 0.0033 M  $\text{CaCl}_2$  ( $I = 0.01$  M), comme décrit ci-après. Des séries de six échantillons de 2 g de sol sec et saturé en  $\text{Ca}^{2+}$  ont été placées dans des tubes à centrifuger de polypropylène pré-pesés de 50 ml. Un volume de 20 ml d'une solution 0.0033 M  $\text{CaCl}_2$  a été ajouté aux tubes. Ensuite, ceux-ci ont été placés horizontalement dans un bain à température constante ( $22^\circ\text{C}$ ) et agités à 80 oscillations/min pour une période de 24 h. Les échantillons ont été par la suite centrifugés pendant 6 min à 15000 révolutions par minute (RPM), et le surnageant filtré à travers un

filtre Whatman 42. Un échantillon du surnageant a été conservé pour l'analyse avec d'autres échantillons à la fin de l'expérience.

L'expérience cinétique a été réalisée selon une procédure semblable à celle décrite par Mansell et al. (1977), Selim et al. (1987) et Amacher et al. (1988). Un volume de 20 ml d'une solution 0.01 M  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ( $I = 0.01$  M), représentant 180 mg/l en  $\text{NH}_4^+$ , a été ajouté aux tubes à centrifuger contenant l'échantillon de sol et le surnageant résiduel de 0.0033 M  $\text{CaCl}_2$ . Encore une fois, les tubes ont été placés horizontalement dans un bain à température constante de 22°C et agités à 80 oscillations/min. Les temps de contact étaient de 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0, 8.0, 16.0, 32.0 et 64.0 h. À la suite de chaque période de contact, les échantillons ont été centrifugés à 15000 RPM pendant 6 min. Le surnageant a été filtré à travers un filtre Whatman 42 et conservé dans des fioles en verre. Celui-ci, de même que la solution de départ, ainsi que le surnageant de  $\text{CaCl}_2$  récupéré précédemment, ont été analysés par la suite afin de mesurer les concentrations en  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ . En tenant compte de la concentration en  $\text{NH}_4^+$  dans la solution de départ (180 mg/l  $\text{NH}_4^+$ ) et de la concentration résiduelle en  $\text{NH}_4^+$  dans la solution au temps  $t$ , la quantité adsorbée de  $\text{NH}_4^+$ , en  $\mu\text{g/g}$  de sol, a été calculée en fonction du temps. Des corrections ont été effectuées pour tenir compte du surnageant résiduel de 0.0033 M  $\text{CaCl}_2$  présent au début de l'expérience. Les calculs sont présentés à l'annexe A.



## 5.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION POUR $\text{NH}_4^+$

### 5.5.1 Isotherme d'adsorption en système statique: sol non contaminé

Le but de cette expérience était de déterminer, à l'équilibre, la relation entre la concentration de  $\text{NH}_4^+$  en solution et la concentration de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé par le sol.

D'abord, des séries de trois échantillons de 2 g de sol sec et saturé en  $\text{Ca}^{2+}$  ont été mises en équilibre avec une solution 0.0033 M  $\text{CaCl}_2$  dans des tubes à centrifuger de 50 ml, tel que décrit à la section 5.4. Ceux-ci ont été centrifugés et un échantillon du surnageant a été filtré et conservé pour analyse avec les autres échantillons à la fin de l'expérience.

La détermination de l'isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  par la méthode en système statique a été effectuée selon une procédure semblable à celle décrite par Mansell et al. (1977), Selim et al. (1987), et Gaston et Selim (1990). Les échantillons de 2 g de sol contenant le surnageant résiduel de  $\text{CaCl}_2$  ont été mis en équilibre avec 20 ml d'une solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CaCl}_2$  contenant des proportions variables en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Ceci était effectué afin d'avoir des concentrations initiales variables en  $\text{NH}_4^+$ , tout en conservant la force ionique constante à 0.01 M. Les proportions en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  étaient de 0.0, 12.5, 25.0, 37.5, 50.0, 67.5, 75.0, et 100 %, sur la base de la molarité.

Les tubes à centrifuger contenant le sol et les solutions de

$\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CaCl}_2$  ont été placés dans un bain à température constante de  $22^\circ\text{C}$  et agités à 80 oscillation/min pendant une période de 16 h (suffisant pour l'équilibre). Ensuite, les échantillons ont été centrifugés à 15000 RPM pendant 6 minutes, puis décantés et filtrés à travers un filtre Whatman 42. Les surnageants ont été conservés dans des fioles en verre et analysés immédiatement, avec les solutions de départ et le surnageant de  $\text{CaCl}_2$  prélevé en début de l'essai, afin de mesurer les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  et en  $\text{Ca}^{2+}$ .

En tenant compte de la concentration en  $\text{NH}_4^+$  dans chaque solution de départ et de la concentration en  $\text{NH}_4^+$  dans les solutions à l'équilibre avec le sol, la quantité adsorbée de  $\text{NH}_4^+$  (en  $\mu\text{g/g}$  de sol) a été calculée. Des corrections ont été effectuées pour tenir compte du surnageant résiduel de 0.0033 M  $\text{CaCl}_2$  présent au départ dans les échantillons de 2 g de sol. La quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  libérée par le sol, calculée en fonction de la concentration de  $\text{Ca}^{2+}$  en solution à l'équilibre avec le sol, a été déterminée de la même manière. Les calculs sont présentés à l'annexe A.

#### 5.5.2 Isotherme d'adsorption en système dynamique: sol non contaminé

Tel que discuté à la section 3, il existe une incertitude concernant la validité de l'isotherme d'adsorption obtenue par la méthode en système statique. En conséquence, l'isotherme d'adsorption a également été déterminée en utilisant la méthode en

système dynamique. Cette méthode permet d'atteindre des conditions expérimentales plus représentatives de celles retrouvées sur le terrain. L'expérience a été réalisée tel que décrit ci-après.

#### Instrumentation de laboratoire

Une colonne à chromatographie (modèle #25 de IBF Biotechnics), mesurant 2.5 cm de diamètre et 5 cm de hauteur, a été utilisée. L'affluent a été pompé du bas vers le haut de la colonne à l'aide d'une pompe péristaltique. L'effluent de la colonne a été récolté à l'aide d'un collecteur automatique de fractions (modèle #FC-203 de Gilson). Une photographie de l'installation est présentée à la figure 5.1.

#### Expérience

L'expérience a été réalisée selon des procédures semblables à celles décrites par Jardine et al. (1988). Comme dans le cas du système statique, des solutions de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CaCl}_2$  contenant des proportions variables en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ont été utilisées, afin d'avoir des concentrations variables en  $\text{NH}_4^+$  en contact avec le sol, tout en conservant la force ionique constante ( $I = 0.01 \text{ M}$ ). Les proportions en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  étaient de 0.0, 20.0, 26.7, 33.3, 46.6, 60.0, 66.7 et 73.0 % sur la base de la molarité.

Pour chaque solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , les étapes suivantes ont été effectuées. D'abord, la colonne a été remplie d'une manière uniforme avec 39 g de sol sec et saturé en  $\text{Ca}^{2+}$ . Afin d'équilibrer le sol, 7 volumes de pore d'une solution 0.0033 M  $\text{CaCl}_2$  ( $I=0.01 \text{ M}$ )

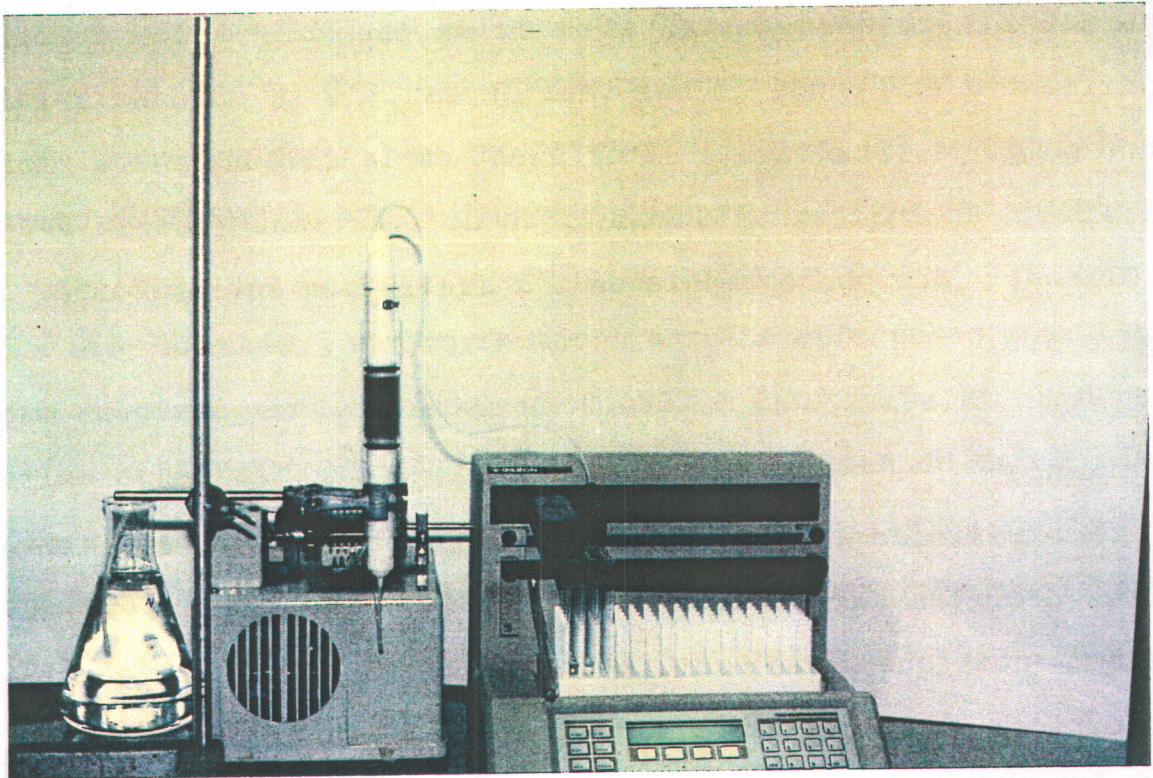


Figure 5.1

Photographie de l'installation pour la détermination de l'isotherme d'adsorption en système dynamique.

ont été pompés à travers la colonne du bas vers le haut à un débit moyen constant ( $Q$ ) de  $2.64 \text{ cm}^3/\text{h}$ .

Ensuite, les caractéristique physiques de la colonne ont été mesurées. La densité apparente du sol sec a été déterminée en divisant le poids sec par le volume occupé dans la colonne. La vitesse de pore moyenne ( $v$ ) a été calculée en divisant  $Q$  par l'aire de la colonne ainsi que par le contenu en eau du sol à saturation ( $\theta$ ) ou porosité totale. La valeur de  $\theta$  a été déterminée par la méthode décrite à l'annexe A. Les caractéristiques physiques de la colonne, pour chaque solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CaCl}_2$ , sont présentées au tableau 5.2.

Suite à la saturation du sol avec 7 volumes de pore de  $\text{CaCl}_2$ , la solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a été introduite du bas vers le haut à un débit moyen constant ( $Q$ ) de  $2.64 \text{ cm}^3/\text{h}$ . Une injection continue de la solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a été maintenue jusqu'à ce que la concentration dans l'effluent soit égale à celle de l'affluent. L'effluent a été recueilli à l'aide d'un collecteur de fraction automatique. Les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  et en  $\text{NO}_3^-$  dans les fractions récoltées ainsi que dans l'affluent ont été mesurées selon les méthodes analytiques décrites à la section 5.3, afin d'obtenir les courbes de fuites (CDF).

Puisqu'une CDF complète a été obtenue pour chaque concentration initiale en  $\text{NH}_4^+$ , l'aire au-dessus de celle-ci est proportionnelle à la quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé dans la colonne. Donc, il est possible de calculer la quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbée pour chaque solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  introduite dans la colonne de sol, ce qui

Tableau 5.2 Caractéristiques physiques des colonnes de sol utilisées pour la détermination de l'isotherme d'adsorption en système dynamique.

	[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] mg/l	ρ <sub>b</sub> g/cm <sup>3</sup>	v̇ cm/h	θ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	L* cm	D** cm
Sol non-contaminé	35.0	1.59	1.43	0.38	5.0	2.5
	45.6	1.59	1.29	0.40	5.0	2.5
	59.0	1.59	1.48	0.36	5.0	2.5
	82.1	1.59	1.48	0.37	5.0	2.5
	102.2	1.59	1.51	0.36	5.0	2.5
	117.0	1.59	1.51	0.36	5.0	2.5
	128.5	1.59	1.46	0.37	5.0	2.5
Sol contaminé	32.3	1.59	1.63	0.33	5.0	2.5
	58.5	1.59	1.68	0.33	5.0	2.5
	82.1	1.59	1.78	0.30	5.0	2.5
	106.4	1.59	1.75	0.31	5.0	2.5

\* L = Longueur de la colonne

\*\* D = Diamètre de la colonne



permet de tracer une isotherme d'adsorption. Les calculs sont présentés à l'annexe A.

### 5.5.3 Isotherme d'adsorption en système dynamique: sol contaminé

En ayant établi l'isotherme d'adsorption pour  $\text{NH}_4^+$  sur le sol non-contaminé, le but de cette expérience était de déterminer si cette isotherme est affectée par la présence de kérosène en forme résiduelle dans le sol. L'isotherme d'adsorption a été déterminée en système dynamique plutôt qu'en système statique, parce que c'est en effet la seule méthode pouvant être représentative des conditions de terrain lorsqu'une contamination en forme résiduelle est présente.

L'expérience a donc été menée de la même manière que celle décrite à la section 5.5.2, avec les étapes additionnelles suivantes:

- 1) Après avoir saturé la colonne avec 7 volumes de pore d'une solution de  $\text{CaCl}_2$ , une colonne de 20 cm de kérosène a été placée au-dessus de la colonne de sol et reliée avec celle-ci à l'aide d'une burette de 25 ml. Une photographie de cette installation est présentée à la figure 5.2. Afin de minimiser l'évaporation du kérosène durant l'application de celui-ci, un tube en tygon garni d'un morceau de laine de verre



Figure 5.2

Photographie de la méthode utilisée pour la contamination de la colonne de sol par le kérosène (détermination de l'isotherme d'adsorption sur un sol contaminé).



a été connecté au-dessus de la burette. Le kérosène a été appliqué à travers la colonne jusqu'à ce que celui-ci ne déplace plus d'eau interstitielle du sol.

- 2) Le kérosène en forme immiscible (libre) a été par la suite éliminé en pompant du bas vers le haut 7 volumes de pore d'une solution de  $\text{CaCl}_2$ . Donc, seule la forme résiduelle du kérosène est demeurée dans la colonne.
- 3) Les proportions suivantes de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (en mélange avec  $\text{CaCl}_2$ ,  $I = 0.01 \text{ M}$ ) ont été appliquées: 0.0, 20.0, 33.3, 46.7 et 60.0 % sur la base de la molarité.
- 4) Avant d'effectuer le dosage, les échantillons de l'effluent de la colonne de sol ont été filtrés à travers des filtres millipores d'octadécyl (de type Sep-Pak Light C18), afin d'éliminer les traces de kérosène et ainsi protéger la colonne d'analyse chromatographique.

Les caractéristiques physiques de chaque colonne de sol contaminé sont présentées au tableau 5.2.

## 5.6 TRANSPORT DE NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ET DE NH<sub>4</sub><sup>+</sup> DANS UN SOL NON CONTAMINÉ ET CONTAMINÉ

Le but de cette expérience était d'étudier le transport des ions NH<sub>4</sub><sup>+</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dans le sol de la série Joseph, et de déterminer l'effet d'une présence de kérosène en forme résiduelle sur la mobilité de ces deux ions.

### Instrumentation

Deux colonnes de sol, l'une non contaminée (colonne A) et l'autre contaminée (colonne B), d'un diamètre de 5.1 cm et d'une longueur de 21.3 cm, ont été utilisées dans cette étude. Elles ont été opérées d'une manière simultanée, tel qu'illustré à la photographie de la figure 5.3. Une solution a été pompée du bas vers le haut à l'aide d'une pompe péristaltique et l'effluent de chaque colonne a été recueilli par un collecteur automatique de fractions.

### Expérience

Les deux colonnes ont été remplies d'une manière homogène en ajoutant des portions de 100 g de sol sec et saturé en Ca<sup>2+</sup>. Un total de 686.71 g de sol a été placé dans chaque colonne. Afin d'équilibrer le sol, les colonnes ont été saturées avec 7 volumes de pore d'une solution 0.0033 M CaCl<sub>2</sub> à un débit moyen constant (Q) de 21 cm<sup>3</sup>/h.

Les caractéristiques physiques des deux colonnes, telles la

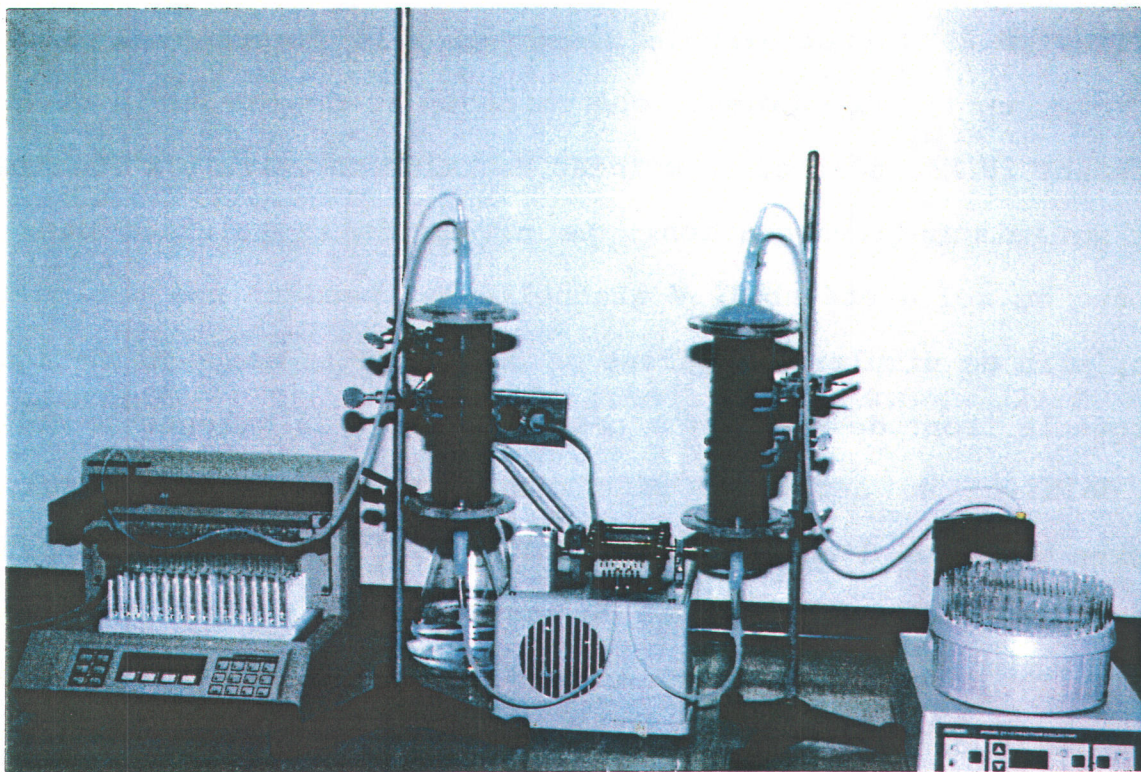


Figure 5.3 Photographie de l'installation pour l'étude du transport de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$ .

densité apparente sèche du sol ( $\rho_b$ ), la vitesse de pore moyenne ( $v$ ) et le contenu en eau ( $\theta$ ) du sol à saturation, ont été mesurées de la même manière que décrit à la section 5.5.2. Celles-ci sont présentées au tableau 5.3.

Après avoir saturé les colonnes avec 7 volumes de pore d'une solution de  $\text{CaCl}_2$ , une burette de 300 ml contenant une colonne de 20 cm de kérosène a été placée au-dessus de la colonne de sol, tel qu'illustré à la photographie présentée à la figure 5.4. Encore une fois, un tube en tygon a été connecté au-dessus de la burette contenant le kérosène et un morceau de laine en verre y a été placé pour minimiser l'évaporation. Le niveau de la solution dans la colonne de sol a été abaissé graduellement pendant une période de 12 h, afin de simuler une baisse de niveau de la nappe phréatique. Lorsque le front de kérosène a passé à travers la colonne de sol et que celui-ci ne déplaçait plus d'eau interstitielle du sol, 7 volumes de pore d'une solution 0.0033 M  $\text{CaCl}_2$  ont été pompés à travers la colonne du bas vers le haut. Donc, la forme immiscible (libre) de kérosène a été éliminée, laissant ainsi uniquement la forme résiduelle.

Ensuite, une solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CaCl}_2$ , d'une force ionique de 0.01 M et d'une concentration en  $\text{NH}_4^+$  de 84 mg/l, a été introduite en continu dans les deux colonnes en pompant du bas vers le haut à un débit moyen constant ( $Q$ ) de 21  $\text{cm}^3/\text{h}$ . Une concentration en  $\text{NH}_4^+$  de 84 mg/l a été sélectionnée parce que celle-ci est voisine de celle utilisée pour l'injection dans le sous-sol lors de l'application de la biodégradation in situ. De plus, 84 mg/l en

Tableau 5.3 Caractéristiques physiques des colonnes de sol utilisées pour le transport de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$ .

	$[\text{NO}_3^-]$ mg/l	$[\text{NH}_4^+]$ mg/l	$\rho_b$ g/cm <sup>3</sup>	v cm/h	$\theta$ cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup>	L* cm	D** cm
Sol non-contaminé	270.3	80.9	1.55	2.74	0.39	21.3	5.1
Sol contaminé	280.6	82.5	1.55	3.16	0.35	21.3	5.1

\* L = Longueur de la colonne

\*\* D = Diamètre de la colonne





Figure 5.4

Photographie de la méthode utilisée pour la contamination de la colonne de sol par le kérosène (transport de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$ ).

$\text{NH}_4^+$  est environ à mi-chemin entre 0 et 180 mg/l, qui est la gamme des concentrations en  $\text{NH}_4^+$  étudiées dans les expériences d'isotherme d'adsorption. Une injection continue a été maintenue jusqu'à ce que la concentration en  $\text{NH}_4^+$  dans l'effluent soit égale à celle de l'affluent.

Les échantillons de l'effluent, ainsi que ceux de l'affluent, ont été analysés pour les concentrations en  $\text{NO}_3^-$  et en  $\text{NH}_4^+$ , afin d'obtenir leurs CDF. Les échantillons ont d'abord été filtrés à travers des filtres millipores (octadécyl C-18) pour éliminer les traces de kérosène et ainsi protéger la colonne d'analyse chromatographique. Les CDF de  $\text{NO}_3^-$  ont été utilisées pour décrire le transport d'un composé non-réactif, tandis que celles de  $\text{NH}_4^+$  ont été utilisées pour caractériser le transport d'un composé réactif.

### **5.7 SIMULATION MATHÉMATIQUE DES COURBES DE FUITE**

Les CDF simulées ont été obtenues à l'aide du logiciel SOLUTE (Beljin, 1985) qui contient le modèle de transport décrit par l'équation (16) et la solution analytique de l'équation (21). Un listing de SOLUTE est présenté à l'annexe B.

Les paramètres du modèle ont été déterminés tel que décrit ci-après. La densité apparente du sol sec ( $\rho_b$ ), la vitesse de pore moyenne ( $v$ ) et le contenu en eau dans le sol ( $\theta$ ) ont été mesurés tel que discuté à la section 5.6. Pour les CDF de  $\text{NO}_3^-$ , les valeurs des coefficients de dispersion ( $D$ ) et des facteurs de retard ( $R$ )

ont été obtenues par calage entre les CDF simulées et les résultats expérimentaux. Cependant, et pour les CDF de  $\text{NH}_4^+$ , les valeurs de D et de R ont été déterminées indépendamment tel que décrit ci-après: Les valeurs de D ont été obtenues à partir d'un composé non réactif ( $\text{NO}_3^-$ ). Les valeurs de R (sol non contaminé et sol contaminé) ont été déterminées à partir de l'équation (17). Dans cette équation, la valeur de  $K_d$  était celle obtenue à partir de la pente de l'isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  déterminée en système dynamique, pour un sol non contaminé. La valeur de  $K_d$  obtenue pour le sol contaminé n'a pas été utilisée pour les raisons données à la section 6.5.



**SECTION 6**  
**RÉSULTATS ET DISCUSSION**

## 6.1 PROPRIÉTÉS DU SOL

Les propriétés physiques, minéralogiques et chimiques du sol sont présentées au tableau 6.1. Le sol est composé principalement de sable, et la fraction argileuse est dominée par la vermiculite avec des quantités plus faibles de chlorite, mica et des minéraux interstratifiés. On note également les concentrations relativement faibles en matière organique et en oxyhydroxides de métal. Bien que ces substances peuvent contribuer à la CEC du sol, celles-ci n'auront probablement pas d'effet significatif sur l'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  mesurée dans cette étude, par suite de leurs concentrations trop faibles. Donc, il est supposé que la rétention de  $\text{NH}_4^+$  observée dans les résultats expérimentaux présentés ci-après est causée principalement par une réaction d'échange d'ions entre le  $\text{NH}_4^+$  et les sites d'adsorption présents sur la vermiculite, ainsi que sur les micas et les minéraux interstratifiés. Ces derniers montrent un mécanisme d'échange avec le  $\text{NH}_4^+$  qui est semblable à celle de la vermiculite.

## 6.2 CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION

### 6.2.1 Taux d'adsorption de $\text{NH}_4^+$ et de désorption de $\text{Ca}^{2+}$

Les résultats expérimentaux de l'adsorption du  $\text{NH}_4^+$  et de la désorption du  $\text{Ca}^{2+}$  en fonction du temps sont présentés aux figures

Tableau 6.1 Caractéristiques physiques, minéralogiques et chimiques du sol.

---

Caractéristiques physique

Sable	956 g/kg
Limon	20 g/kg
Argile	24 g/kg

Caractéristiques minéralogiques

Limon (50-2 $\mu\text{m}$ )	*FHQInM
Argile (< 2 $\mu\text{m}$ )	*VCMIn

Caractéristiques chimiques

pH	6.7
Matière organique	0.6 g/kg
Fe <sub>ox</sub>	1.9 g/kg
Al <sub>ox</sub>	0.5 g/kg
CEC	1.6 cmol(+)/kg

---

\* C, chlorite; F, feldspar; H, hornblende; In, minéraux interstratifiés; M, mica; Q, quartz; V, vermiculite

6.1 et 6.2, respectivement. Les résultats indiquent que le taux d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  est initialement rapide, suivi par un taux beaucoup plus faible après un temps de contact de 1.5 h. Une tendance similaire est observée pour la cinétique de désorption de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Le modèle cinétique du premier ordre (équation (9)) a été appliqué aux résultats de cette expérience. Les représentations graphiques de  $\ln[1-(C_t/C_\infty)]$  versus  $t$ , pour les ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , sont illustrées aux figures 6.3 et 6.4, respectivement. Si la réaction suit une cinétique d'adsorption du premier ordre, la représentation devait produire une ligne droite avec une pente égale à la valeur négative de la constante apparente de vitesse de la réaction ( $k'_a$ ). Cependant et pour chaque ion étudié, deux droites ont été obtenues, avec chacune une pente différente et donc une valeur de  $k'_a$  différente (voir tableau 6.2). La valeur de  $k'_a$  à  $t < 1.5$  h était, pour les deux ions, beaucoup plus élevée que celle à  $t > 1.5$  h.

La tendance d'obtenir un taux de réaction initialement rapide, suivi par un taux de réaction beaucoup plus lent, a déjà été observée dans plusieurs études, en particulier celles qui considèrent des sols dont la fraction d'argile consiste principalement en vermiculite (Barshad, 1954; Keay et Wild, 1961; Sawhney, 1966; Sparks et al., 1980; Jardine et Sparks, 1984). Sawhney (1966) a fait l'hypothèse que cette tendance est probablement causée par la présence de deux types de sites d'échange d'ions: d'une part ceux qui sont situés sur les surfaces

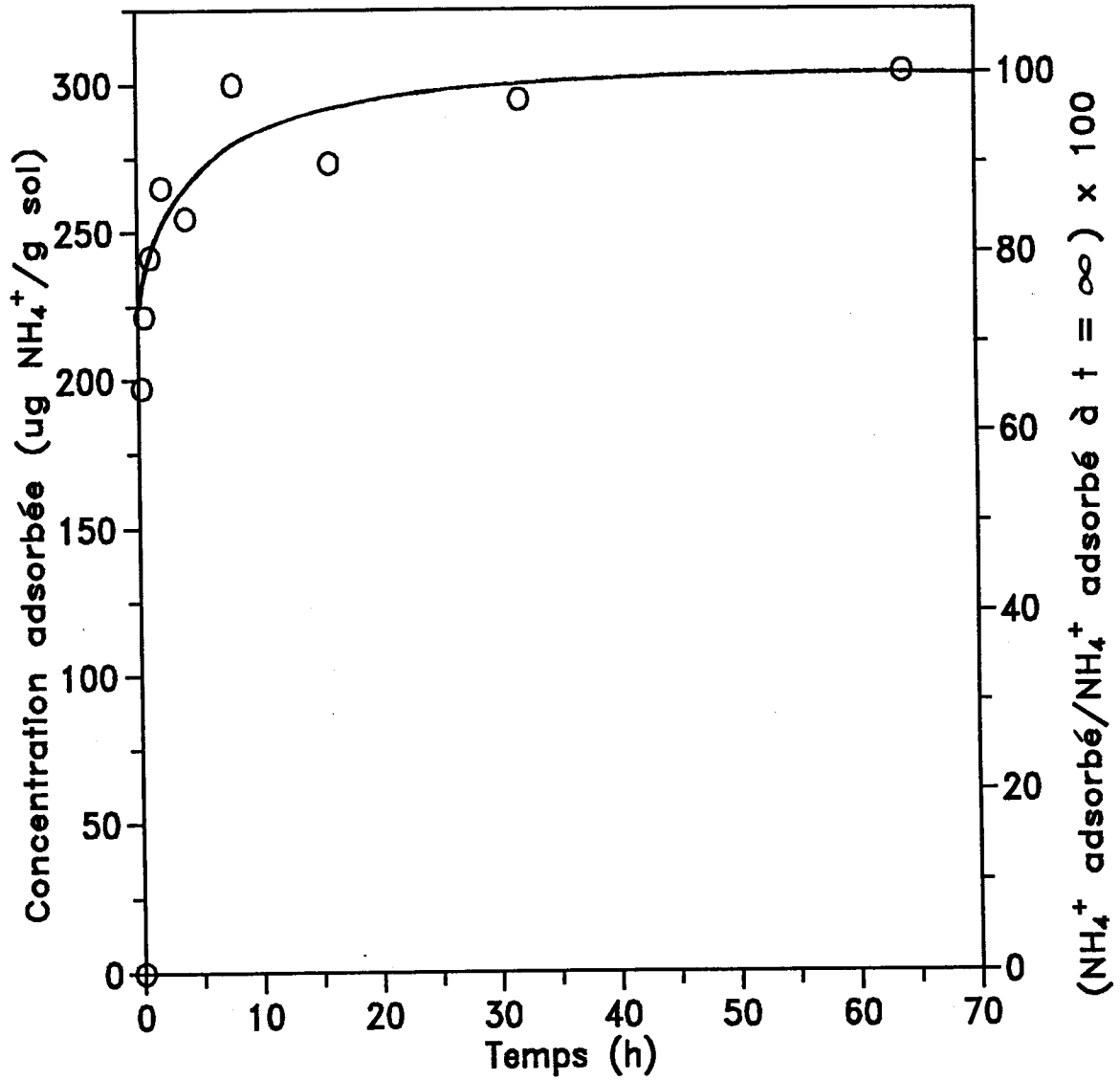


Figure 6.1 Cinétique d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$

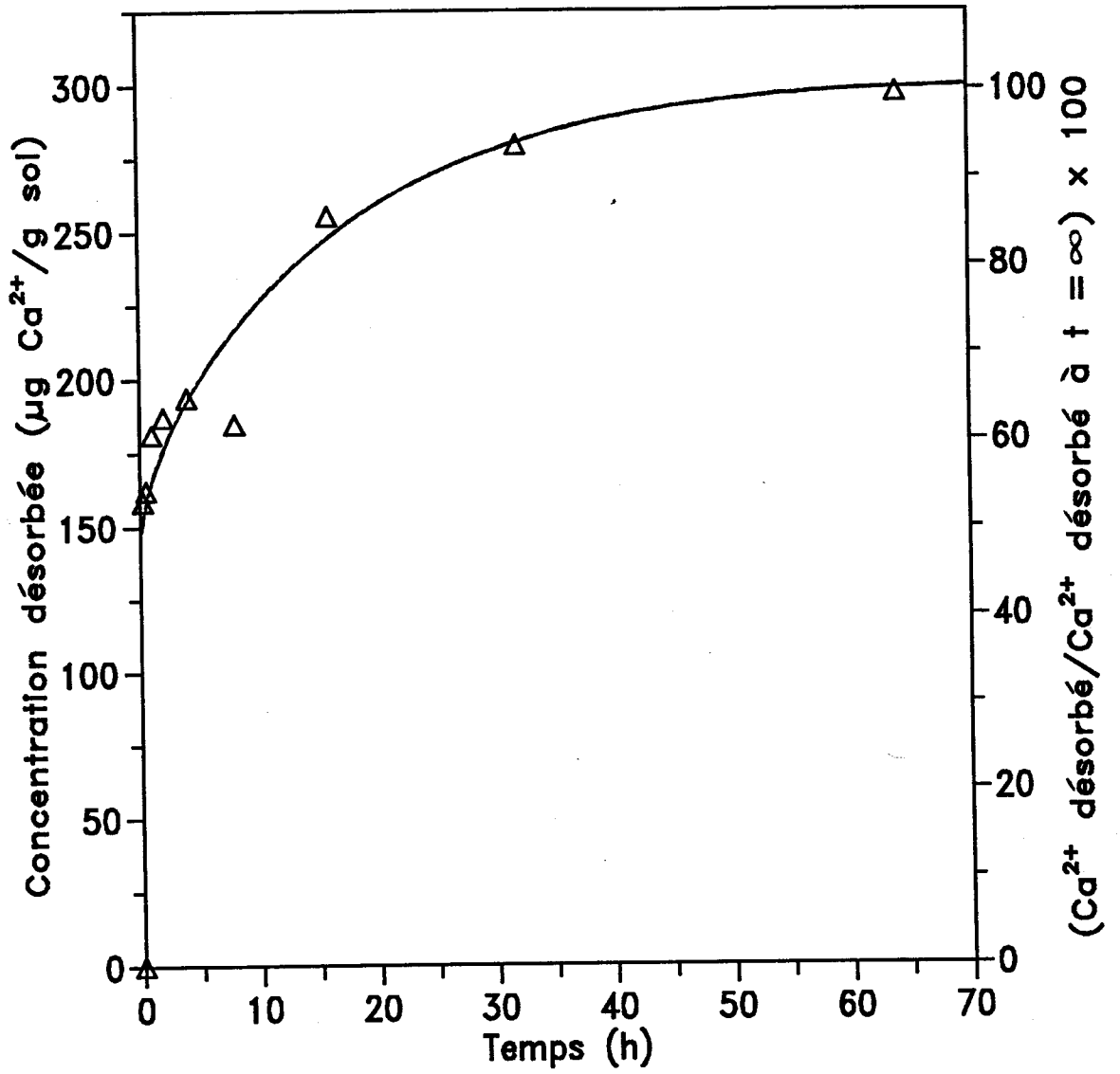


Figure 6.2 Cinétique de désorption de  $\text{Ca}^{2+}$

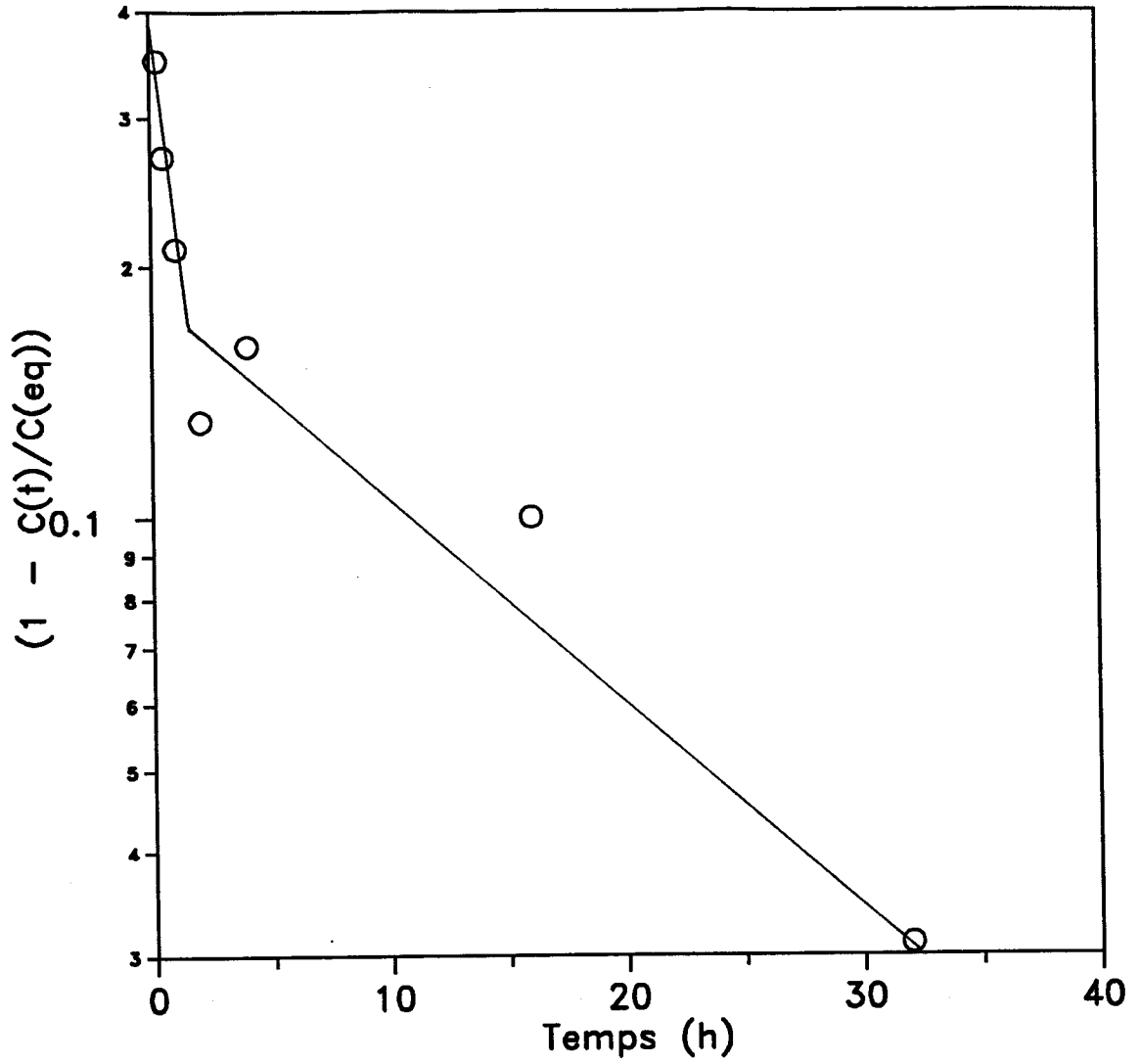


Figure 6.3

Représentation de l'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  dans une réaction d'ordre 1.

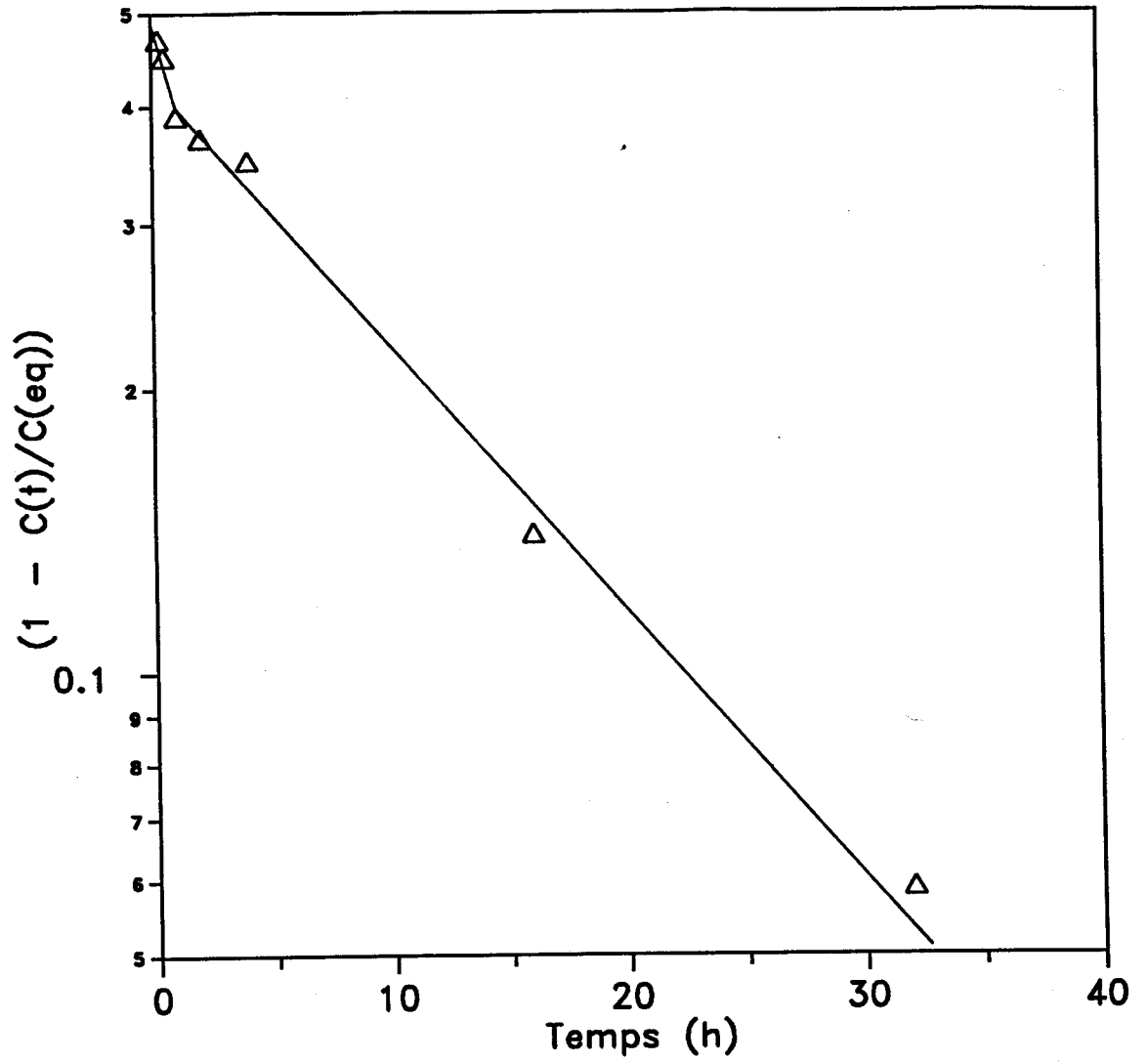


Figure 6.4 Représentation de la désorption de  $Ca^{2+}$  dans une réaction d'ordre 1.



Tableau 6.2 Taux de réaction d'échange d'ions entre  $\text{NH}_4^+$  en solution et  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbé sur le sol.

	$k'_a \text{ (h}^{-1}\text{)}$	
	$t < 1.5 \text{ h}$	$1.5 \text{ h} < t < 64 \text{ h}$
Adsorption de $\text{NH}_4^+$	0.72	0.056
Désorption de $\text{Ca}^{2+}$	0.25	0.062

externes des feuillets ainsi que sur les surfaces externes des interfeuillets, et d'autre part ceux qui sont situés sur les surfaces internes (interfeuillets) du colloïde. Il est supposé que la réaction d'échange d'ions qui a lieu sur le premier type de site est très rapide puisque ces sites sont facilement accessibles. D'autre part, la réaction d'adsorption qui a lieu sur le deuxième type de site serait plutôt contrôlée par le processus de diffusion à l'intérieur du colloïde et serait ainsi beaucoup plus lente.

La diffusion des ions à l'intérieur et à l'extérieur des interfeuillets peut être limitée davantage par un phénomène d'effondrement de la structure des feuillets du colloïde (Barshad, 1954; Sawhney, 1966; Hill et al., 1980; Sparks, 1980; Nommick et Vahtras, 1982; Ogwata et Sparks, 1986). Ce phénomène est expliqué comme suit: aussitôt qu'une certaine quantité de  $\text{NH}_4^+$  est adsorbée sur les sites présents sur les surfaces des interfeuillets, les forces coulombiques entre les ions  $\text{NH}_4^+$  et les surfaces internes d'argile sont plus fortes que les forces d'hydratation des ions  $\text{NH}_4^+$ , causant ainsi un effondrement de la structure de l'argile. Ce phénomène est susceptible de se produire dans des sols contenant de la vermiculite qui présente une structure moléculaire favorable à ce phénomène. Puisque le contenu en argile du sol utilisé dans cette étude consiste principalement en vermiculite (tableau 6.1), il est supposé que le brusque changement de la valeur de  $k'_a$  observé à  $t \approx 1.5$  h est causé par ce phénomène d'effondrement de la structure de l'argile.

La présence de deux types de sites d'échange d'ions a été

récemment considérée dans des études de modélisation conduites par Selim et al. (1976), Cameron et Klute (1977), Rao et al. (1979), Jardine et al. (1985), Jardine et al. (1988) et Gamedainger et al. (1990). Dans ces études, il est supposé que la réaction qui se produit sur l'un des deux types de sites est un équilibre instantané d'adsorption, alors que celle qui a lieu sur l'autre type de site est contrôlée par une cinétique lente d'adsorption. Cependant, lorsque des tels modèles d'adsorption sont incorporés dans l'équation de transport d'advection-dispersion, la solution mathématique résultante est complexe. De plus, certains des paramètres du modèle sont difficilement mesurables (i.e. la fraction de sites contrôlée par un équilibre instantané, les constantes de vitesse d'adsorption-désorption sur les deux types de sites) et doivent être évalués en accordant les simulations du modèle aux CDF expérimentales (calage). Tel que mentionné à la section 3, l'évaluation des paramètres d'un modèle par cette méthode de calage ne fait pas nécessairement la preuve que les hypothèses du modèle sont vérifiées. Par ailleurs et lorsque la réaction est soit un équilibre instantané d'adsorption, soit une cinétique lente d'adsorption, des simplifications conceptuelles et mathématiques sont adoptées lors de l'incorporation du modèle d'adsorption dans l'équation du transport. Dans ces conditions, les paramètres du modèle peuvent alors être déterminés par des expériences de laboratoire simples.

A la lumière de la discussion précédente, l'hypothèse d'un équilibre rapide de l'adsorption est considérée dans cette étude.

La justification de celle-ci est présentée à la section suivante.

### 6.2.2 Justification de l'hypothèse d'un équilibre de l'adsorption

Considérons de nouveau la cinétique d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  (figure 6.1). À  $t = 0.5, 2.0$  et  $16$  h, le rapport de la quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbée sur la quantité adsorbée à  $t = \infty$  (à l'équilibre) était respectivement 73 %, 87 %, et 90 %. Donc, à  $t = 2$  h, l'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  représentait 87 % de l'adsorption à l'équilibre. Puisque deux heures est une période de temps beaucoup plus courte que le temps de résidence de  $\text{NH}_4^+$  dans l'expérience du transport en colonne de sol, il s'avère donc que la réaction d'échange d'ions a le temps d'atteindre l'équilibre à l'intérieur de cette colonne. La réaction d'adsorption est alors considérée en état de pseudo-équilibre (cinétique rapide importante suivie d'une cinétique lente).

Dans une étude effectuée récemment par Selim et al. (1987), on a observé un taux d'adsorption de  $\text{Mg}^{2+}$  semblable à celui obtenu dans le présent travail (ie., la quantité adsorbée de  $\text{Mg}^{2+}$  représentait 87 % de la quantité adsorbée à l'équilibre, ceci en moins de deux heures). Un modèle de transport qui considère un équilibre d'adsorption a été dans ce cas utilisé avec beaucoup de succès afin de prévoir les CDF de  $\text{Mg}^{2+}$  obtenues à partir des expériences de colonnes de sol. D'autres études basées sur

l'hypothèse d'un équilibre d'adsorption ont également simulé avec beaucoup de succès le transport de solutés échangeables dans un milieu poreux (Lai et Jurinak, 1972; Hill et al., 1980; Grove et Wood, 1979; Valocchi et al., 1981).

Cependant, il est important de noter que dans le cas où l'hypothèse d'un équilibre d'adsorption n'est pas justifiée, un modèle de transport qui considère une telle hypothèse serait inexact dans la description des CDF expérimentales: ces dernières apparaîtront plus rapidement que prévu par le modèle et seront caractérisées par une importante trainée dans la queue de la CDF, tel que discuté à la section 2.5.

Quoique l'hypothèse d'un équilibre de l'adsorption est considérée dans cette étude, il est prévu que quelques effets de non-équilibre vont se produire dans les résultats expérimentaux parce que environ 13 % des sites d'adsorption ne réagissent pas rapidement avec  $\text{NH}_4^+$ . Toutefois, quelques déviations entre les résultats du modèle et les résultats expérimentaux seront ici tolérées puisque le but premier de cette étude est de déterminer l'effet d'une contamination par le pétrole en forme résiduelle sur le transport des solutés, et non pas de simuler avec une exactitude absolue l'ensemble des processus affectant le transport des solutés.

6.2.3 Comparaison entre les équivalents de  $\text{NH}_4^+$  adsorbés et ceux de  $\text{Ca}^{2+}$  désorbés

Les équivalents en millimoles (les millimoles stoechiométriques en termes de charge) de  $\text{NH}_4^+$  adsorbés et de  $\text{Ca}^{2+}$  désorbés en fonction du temps sont comparés à la figure 6.5. La figure démontre que la courbe d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  atteint un plateau plus rapidement que celle de la désorption de  $\text{Ca}^{2+}$ . De plus, l'équivalent en millimoles (ÉQM) de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé à un temps donné est plus élevé que celui de  $\text{Ca}^{2+}$  désorbé, mais cet écart diminue au cours du temps. Plusieurs possibilités ont été considérées afin d'expliquer cette inégalité:

- 1) **Processus de nitrification de  $\text{NH}_4^+$ .** Pour chaque période de temps étudiée, la quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé a été déterminée en calculant la différence entre la quantité de  $\text{NH}_4^+$  présente dans la solution de départ et la quantité de  $\text{NH}_4^+$  présente dans la solution à la fin de la période de contact. Il a alors été supposé que la perte en  $\text{NH}_4^+$  de la solution était causée par l'adsorption de celui-ci sur les sites d'échange d'ions présents dans le sol. Mais, il serait possible qu'une certaine fraction de cette perte soit due au processus de nitrification. Cependant, cette possibilité est considérée comme peu probable parce que la durée de l'expérience était trop courte pour mener à une perte significative de  $\text{NH}_4^+$  par ce processus. De plus, l'écart entre les équivalents de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé et les équivalents

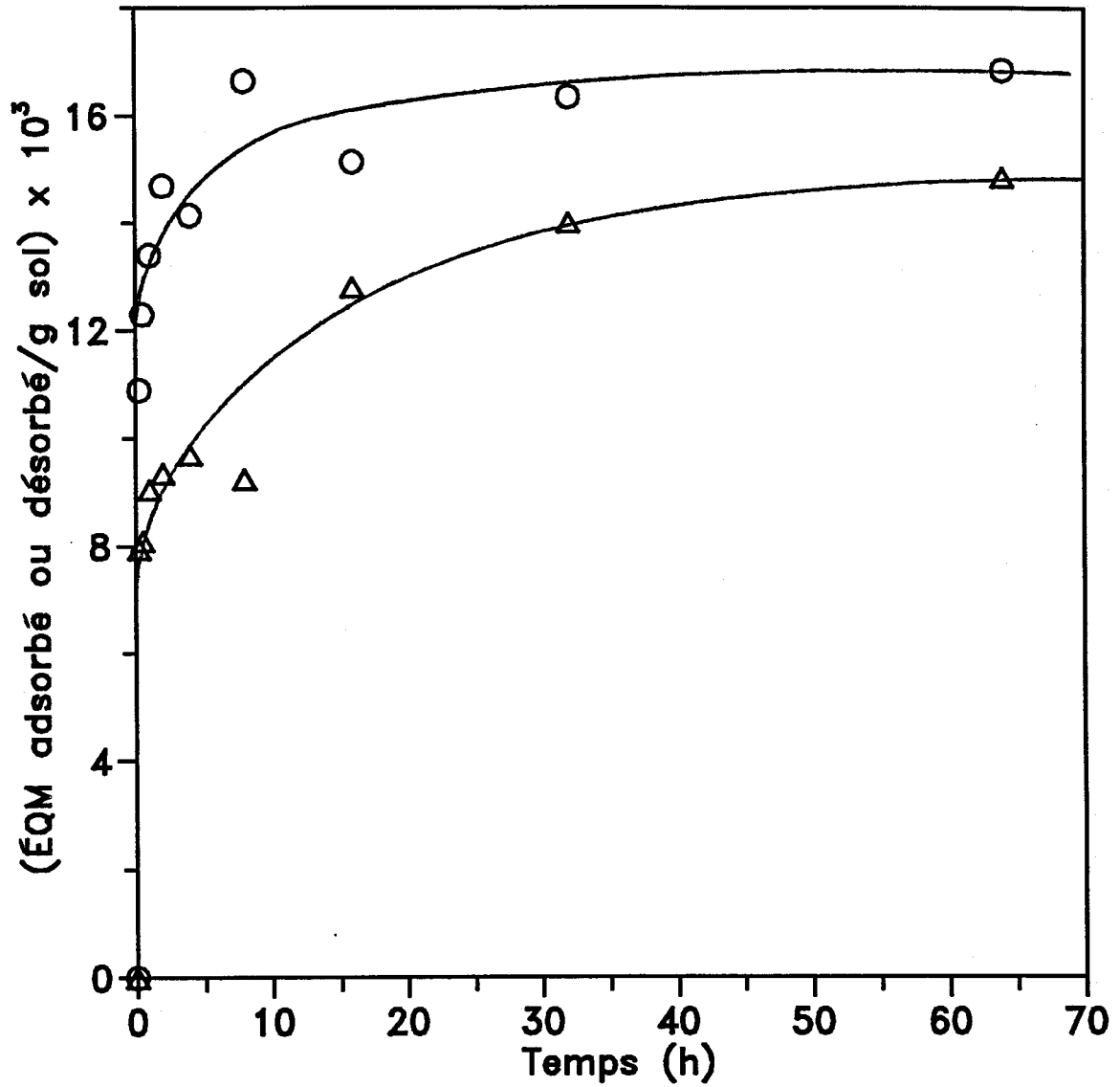


Figure 6.5 Comparaison entre les équivalents de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbés (○) et ceux de Ca<sup>2+</sup> désorbé (△).

de  $\text{Ca}^{2+}$  désorbé diminue au cours du temps. Si le processus de nitrification était important, cet écart aurait augmenté en fonction du temps puisque davantage de  $\text{NH}_4^+$  aurait disparu de la solution. Afin de confirmer l'absence de nitrification, chacun de six échantillons de 2 g de sol saturé en  $\text{Ca}^{2+}$  a été mis en contact avec 20 mL d'une solution de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  pour une période de 24 h. A la fin de cette période, ceux-ci ont été centrifugés puis filtrés et la solution a été analysée pour la concentration en  $\text{NO}_3^-$ . Les résultats indiquent que, à l'exception d'un échantillon qui contenait 11 mg/L  $\text{NO}_3^-$ , la concentration en  $\text{NO}_3^-$  était nulle. On peut donc conclure que la nitrification est négligeable pour les expériences effectuées dans la présente étude.

2) Échange de  $\text{NH}_4^+$  avec des ions autres que l'ion  $\text{Ca}^{2+}$ . Cette possibilité est également considérée comme peu probable parce que le sol a été présaturé avec  $\text{Ca}^{2+}$  et, ainsi, des ions autres que le  $\text{Ca}^{2+}$  seraient absents ou présents seulement à des concentrations très faibles. Cette possibilité a été vérifiée en mesurant les concentrations des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$  en solution à la fin de chaque période de contact. Les résultats ont montré que les concentrations de ceux-ci étaient très faibles, de 0.5 à 2 mg/L (résultats non montrés), et, ainsi, la présence de ces ions ne peut expliquer le déficit de l'ÉQM de  $\text{Ca}^{2+}$  désorbé, comparativement à l'ÉMQ de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé.



- 3) **Méthode de dosage.** La méthode de dosage utilisée pour mesurer la concentration de  $\text{NH}_4^+$  en solution (chromatographie ionique en phase liquide) était différente de celle utilisée dans la détermination de la concentration dissoute de  $\text{Ca}^{2+}$  (absorption atomique). Ainsi, il serait possible que l'écart entre les ÉQM de  $\text{NH}_4^+$  adsorbés et les ÉQM de  $\text{Ca}^{2+}$  désorbés soit due à une erreur systématique de dosage, plutôt qu'à un processus chimique ou biologique quelconque. Cependant, cette hypothèse n'explique pas la diminution de l'écart observée entre les résultats expérimentaux au cours du temps.
- 4) **Différence de vitesse de diffusion pour  $\text{NH}_4^+$  à l'intérieur et pour  $\text{Ca}^{2+}$  à l'extérieur de la particule colloïdale.** Par suite de la différence de valence entre  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$ , l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  a une affinité d'adsorption plus forte que celle de l'ion  $\text{NH}_4^+$  (Freeze et Cherry, 1979). En conséquence, la diffusion de  $\text{Ca}^{2+}$  dans les espaces internes de la particule de sol et vers l'extérieur de la particule colloïdale peut vraisemblablement avoir lieu à une vitesse plus faible que la diffusion de  $\text{NH}_4^+$  dans les espaces internes de la particule de sol et vers l'intérieur de la particule. Dans ce cas et pour les premiers temps de la réaction d'échange, l'écart entre l'ÉQM de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé et l'ÉQM de  $\text{Ca}^{2+}$  désorbé serait élevé. Pour un temps de contact plus long, lorsque l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  a eu le temps de diffuser à l'extérieur de la particule colloïdale, cet écart serait plus petit. Tel que mentionné précédemment, une telle tendance a été

ici observée. Cette possibilité est donc considérée comme la plus plausible parmi les quatre hypothèses. La vérification de cette hypothèse nécessiterait notamment d'autres données prises à  $t > 64$  h ainsi que des expériences plus détaillées sur l'échange  $\text{NH}_4^+/\text{Ca}^{2+}$ . Puisque ceci ne fait pas partie des objectifs de cette étude, d'autres expériences n'ont pas été effectuées à ce sujet.

### **6.3 ISOTHERME D'ADSORPTION DE $\text{NH}_4^+$ SUR UN SOL NON CONTAMINÉ:** **COMPARAISON ENTRE LES MÉTHODES STATIQUE ET DYNAMIQUE**

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  obtenues par les méthodes en système statique et dynamique sont respectivement illustrés aux figures 6.6 et 6.7. Puisqu'on a fait l'hypothèse que la réaction d'échange d'ions observée dans cette étude est à l'équilibre d'adsorption (voir section 6.2), les équations (6) à (8) ont été utilisées afin de décrire les isothermes d'adsorption.

Les valeurs des paramètres qui ont donné le meilleur accord entre les modèles d'adsorption et les données expérimentales ont été déterminées à l'aide du logiciel STATGRAPHICS (version 3.0). Celles-ci sont présentées au tableau 6.3, de même que les coefficients de régression ( $r$ ) et les variances ( $s^2$ ), pour chaque régression effectuée. La correspondance entre les modèles d'adsorption et les résultats expérimentaux (fonction de

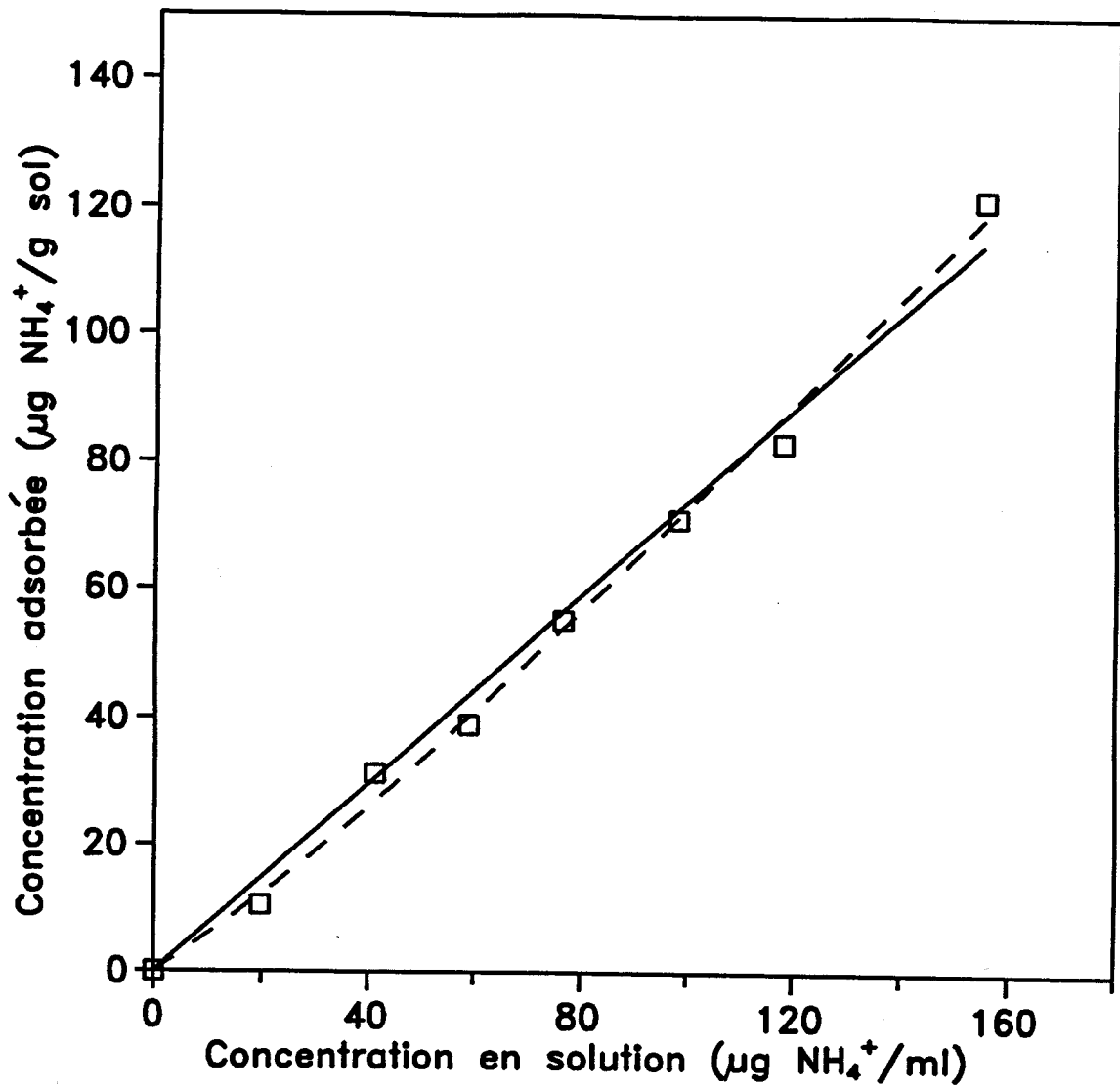


Figure 6.6

Isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  en système statique:  
(—) modèle linéaire; (- - -) modèle Freundlich;  
( $\square$ ) résultats expérimentaux.

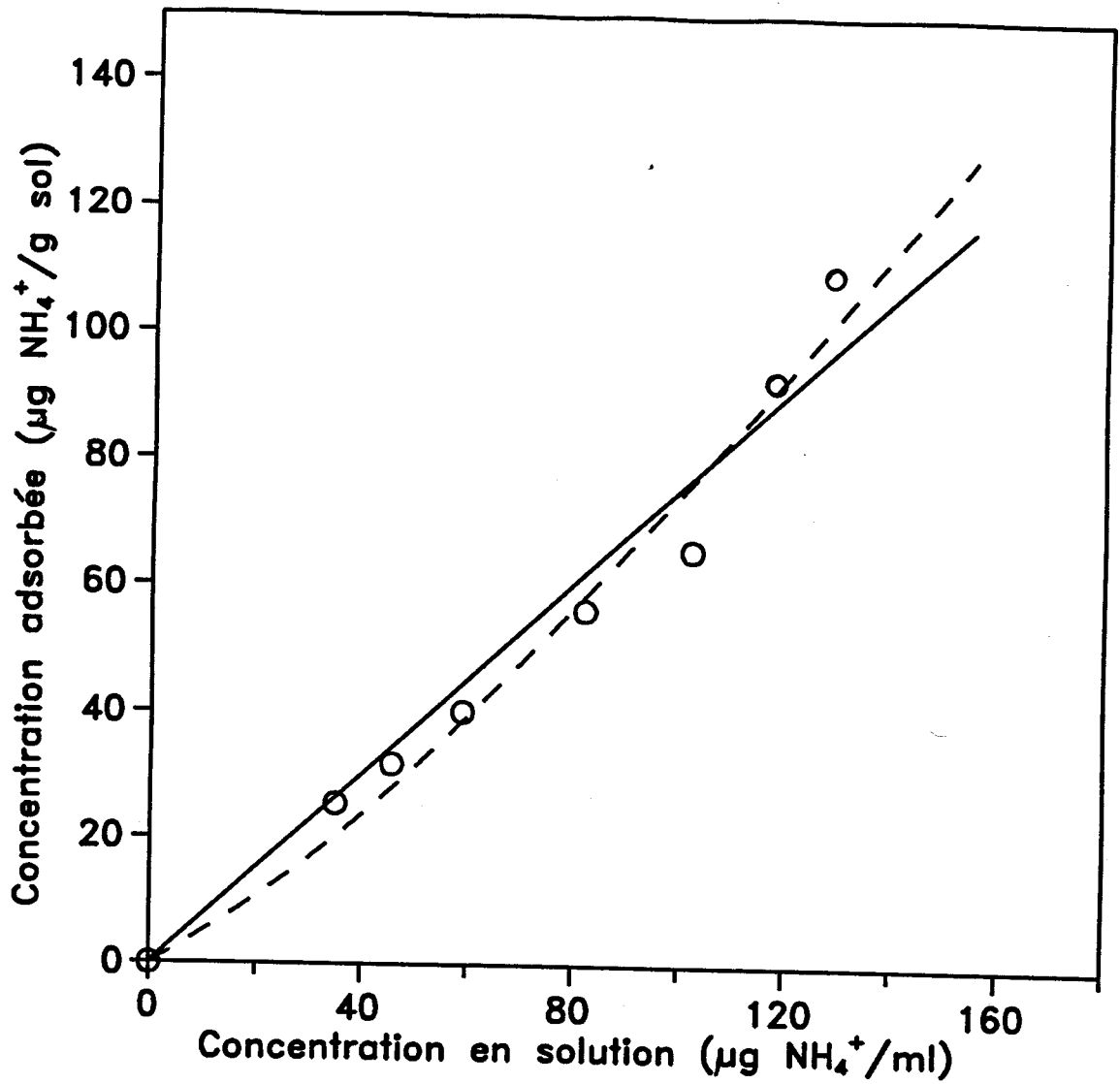


Figure 6.7

Isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  en système dynamique;  
— modèle linéaire; - - - modèle Freundlich;  
(O) résultats expérimentaux.

Tableau 6.3 Résultats des régressions effectuées sur les données expérimentales des isothermes d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  et de désorption de  $\text{Ca}^{2+}$ .

Équation	Valeurs des paramètres	r	s <sup>2</sup>	d <sub>1</sub>
Isotherme statique (6) 0 < [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] < 160 mg/l	K <sub>d</sub> = 0.74	0.9953	15.06	7
sol non-contaminé (7)	K <sub>p</sub> = 0.42 N = 1.12	0.9978	7.98	6
(8)	K <sub>L</sub> = -0.001 Q = -551.78	0.9983	6.48	6
Isotherme dynamique (6) 0 < [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] < 160 mg/l	K <sub>d</sub> = 0.76	0.9794	53.20	7
sol non-contaminé (7)	K <sub>p</sub> = 0.25 N = 1.24	0.9872	38.67	6
(8)	K <sub>L</sub> = -0.003 Q = -198.7	0.9910	27.27	6
Isotherme statique (6) 0 < [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] < 110 mg/l	K <sub>d</sub> = 0.71	0.9962	5.39	5
sol non-contaminé (7)	K <sub>p</sub> = 0.51 N = 1.08	0.9971	5.12	4
Isotherme dynamique (6) 0 < [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] < 110 mg/l	K <sub>d</sub> = 0.67	0.9972	3.06	5
sol non-contaminé (7)	K <sub>p</sub> = 1.04 N = 0.90	0.9993	0.892	4

Tableau 6.3 Résultats des régressions effectuées sur les données expérimentales des isothermes d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  et de désorption de  $\text{Ca}^{2+}$  (suite).

	Équation	Valeurs des paramètres	r	s <sup>2</sup>	d <sub>1</sub>
Isotherme statique 0 < [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] < 160 mg/l désorption de Ca <sup>2+</sup> en ÉQM x 10 <sup>3</sup> sol non-contaminé	(6)	K <sub>d</sub> =0.67	0.9342	0.691	7
Isotherme statique 0 < [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] < 160 mg/l adsorption NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> en ÉQM x 10 <sup>3</sup> sol non-contaminé	(6)	K <sub>d</sub> =0.74	0.9953	0.0466	7
Isotherme dynamique 0 < [NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] < 110 mg/l sol contaminé	(6)	K <sub>d</sub> =0.71	0.9982	3.00	4

r = coefficient de régression

s<sup>2</sup> = variance

d<sub>1</sub> = degrés de liberté

Niveau de signification: 95 %

régression) est également illustrée aux figures 6.6 et 6.7. La ligne solide représente le modèle linéaire et la ligne pointillée représente le modèle de Freundlich ( $N \neq 1$ ). Le modèle de Langmuir n'est pas illustré.

Pour chaque isotherme, la meilleure conformité entre modèle et résultats expérimentaux a été obtenue avec l'équation de Langmuir, mise en évidence par la valeur de  $r$  la plus élevée et par la valeur de  $s^2$  la plus faible (tableau 6.3). Mais, par suite de la forme légèrement convexe de l'isotherme d'adsorption, les paramètres de cette équation sont négatifs, illustrant l'impossibilité d'utiliser cette équation. Généralement, l'équation de Langmuir est utilisée avec beaucoup de succès dans la description des isothermes qui tendent vers la capacité maximale d'adsorption (saturation) du sol pour un soluté donné (Belter, 1988). Dans la présente étude, la capacité maximale d'adsorption du sol pour  $\text{NH}_4^+$  est de  $288 \mu\text{g/g sol}$  ( $1.6 \text{ cmol}(+)/\text{kg}$ , voir tableau 6.1). Cette valeur est beaucoup plus grande que celles obtenues pour les isothermes ( $< 120 \mu\text{g/g sol}$ ).

Pour les deux autres modèles d'adsorption (linéaire et Freundlich) les résultats statistiques indiquent que le meilleur accord entre modèle et données expérimentales est obtenu avec l'équation de Freundlich (valeur de  $r$  plus élevée et valeur de  $s^2$  plus faible que celles obtenues avec l'équation de l'adsorption linéaire). Mais, pour chaque isotherme, un test d'égalité des variances (test  $F$ ) à 95 % de confiance a révélé que l'accord entre le modèle de Freundlich et les résultats expérimentaux n'est pas significativement différent que celui obtenu avec l'équation de

l'adsorption linéaire. Donc, il est conclu que les isothermes d'adsorption peuvent être caractérisées adéquatement par un modèle d'adsorption linéaire.

Tel que mentionné à la section 3, il existe une incertitude concernant la validité de l'isotherme d'adsorption obtenue par la méthode statique. Donc, une comparaison entre l'isotherme obtenue par cette méthode et celle obtenue par la méthode en système dynamique (sol non contaminé) a été effectuée en utilisant un test statistique. Puisque le modèle de Freundlich ne fournit pas une meilleure description des isothermes d'adsorption que le modèle linéaire, seules les équations d'adsorption linéaire ont été utilisées lors de la comparaison entre les deux systèmes.

Ainsi, l'équation d'adsorption linéaire obtenue pour l'isotherme en système statique :

$$S = 0.740 C \quad (22)$$

a été comparée avec celle obtenue pour l'isotherme en système dynamique:

$$S = 0.756 C \quad (23)$$

en utilisant le test de Student (t) à 95 % de confiance.

Le test a démontré qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux équations. Par conséquent, les isothermes obtenues par les deux méthodes sont équivalentes.

Donc, il peut être conclu ici que les phénomènes qui pourraient se présenter en système statique, et qui causeraient une adsorption plus élevée que celle survenant sur le terrain, ne sont pas importants. Tel que discuté à la section 3, ces phénomènes



sont: une surface des colloïdes plus élevée, l'absence possible de diffusion à travers un film présent autour des particules colloïdales, et l'effet des solides.

Cependant, il est important de noter que cette conclusion est valable seulement pour les conditions présentes dans cette expérience. D'autres conditions expérimentales, telles une gamme de concentration plus large, un débit plus élevé, un autre type de sol et/ou une colonne de sol non perturbé, pourraient peut-être contribuer à un écart entre les isothermes obtenues dans les deux systèmes, tel qu'observé dans une étude conduite par Jardine et al. (1988). Cependant, et puisque ceci ne fait pas partie des objectifs de la présente étude, des expériences reliées à ce sujet n'ont pas été effectuées.

Malgré l'évidence statistique que les deux isothermes sont linéaires et équivalentes, un examen visuel des résultats indique qu'à des concentrations en  $\text{NH}_4^+$  supérieures à 110 mg/L, les isothermes ont tendance à être non linéaires et à se distinguer l'une de l'autre (figure 6.8). Des résultats similaires ont été obtenus dans une étude récente conduite par Jardine et al. (1988). Par suite de cette observation et puisque la concentration en  $\text{NH}_4^+$  observée sur des sites de biodégradation in situ excède rarement la valeur de 110 mg/L, une nouvelle fonction de régression a été appliquée pour des concentrations en  $\text{NH}_4^+$  inférieures à 110 mg/L. Celle-ci a été effectuée afin d'obtenir une description plus exacte du phénomène d'adsorption qui a lieu dans cette gamme de concentration: les résultats sont présentés à la figure 6.8.

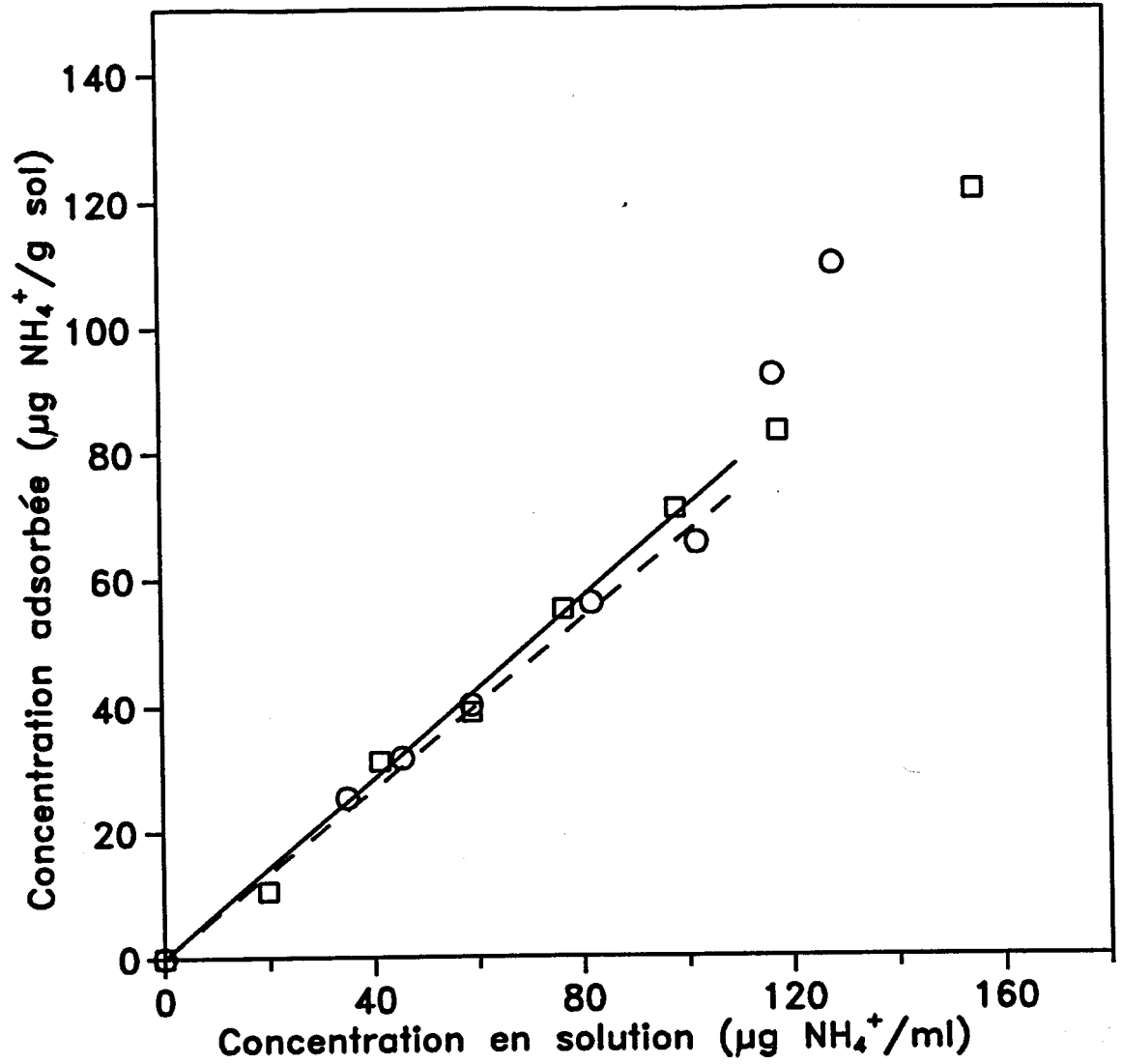


Figure 6.8

Comparaison entre les isothermes d'adsorption de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> obtenues en systèmes statique (□) et dynamique (○): — modèle linéaire, système statique; - - - modèle linéaire, système dynamique.

La nouvelle valeur du coefficient de distribution sol/eau ( $K_d$ ) pour chaque isotherme est présentée au tableau 6.3, ainsi que les coefficients de régression et les variances. La correspondance entre le modèle linéaire et les résultats expérimentaux est dans ce cas légèrement supérieure à celle obtenue lorsque des concentrations supérieures à 110 mg/L ont été considérées. Ceci est mis en évidence par les valeurs de  $r$  plus élevées et de  $s^2$  plus faibles (voir tableau 6.3), ainsi que par la figure 6.8. Tel que prévu, un test de student ( $t$ ) à 95% de confiance a confirmé qu'il n'y a pas de différence significative entre les isothermes dans cette gamme de concentrations en  $\text{NH}_4^+$ .

#### **6.4 COMPARAISON ENTRE L'ISOTHERME D'ADSORPTION DE $\text{NH}_4^+$ ET CELLE DE DÉSORPTION DE $\text{Ca}^{2+}$**

Les isothermes d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  et de désorption de  $\text{Ca}^{2+}$  obtenues par la méthode en système statique ont été comparées pour la gamme de concentration de  $\text{NH}_4^+$  entre 0 et 160 mg/L (figure 6.9). La valeur de  $K_d$  (modèle linéaire) pour l'isotherme de désorption de  $\text{Ca}^{2+}$  a été obtenue à l'aide d'une fonction de régression linéaire (logiciel STATGRAPHICS 3.0) et est présentée au tableau 6.3, avec les valeurs de  $r$  et de  $s^2$ .

Bien qu'il y ait davantage de dispersion dans les résultats de l'isotherme de désorption de  $\text{Ca}^{2+}$ , et que la valeur de  $r$  était plus faible, un test de Student ( $t$ ) à 95% de confiance a indiqué qu'il

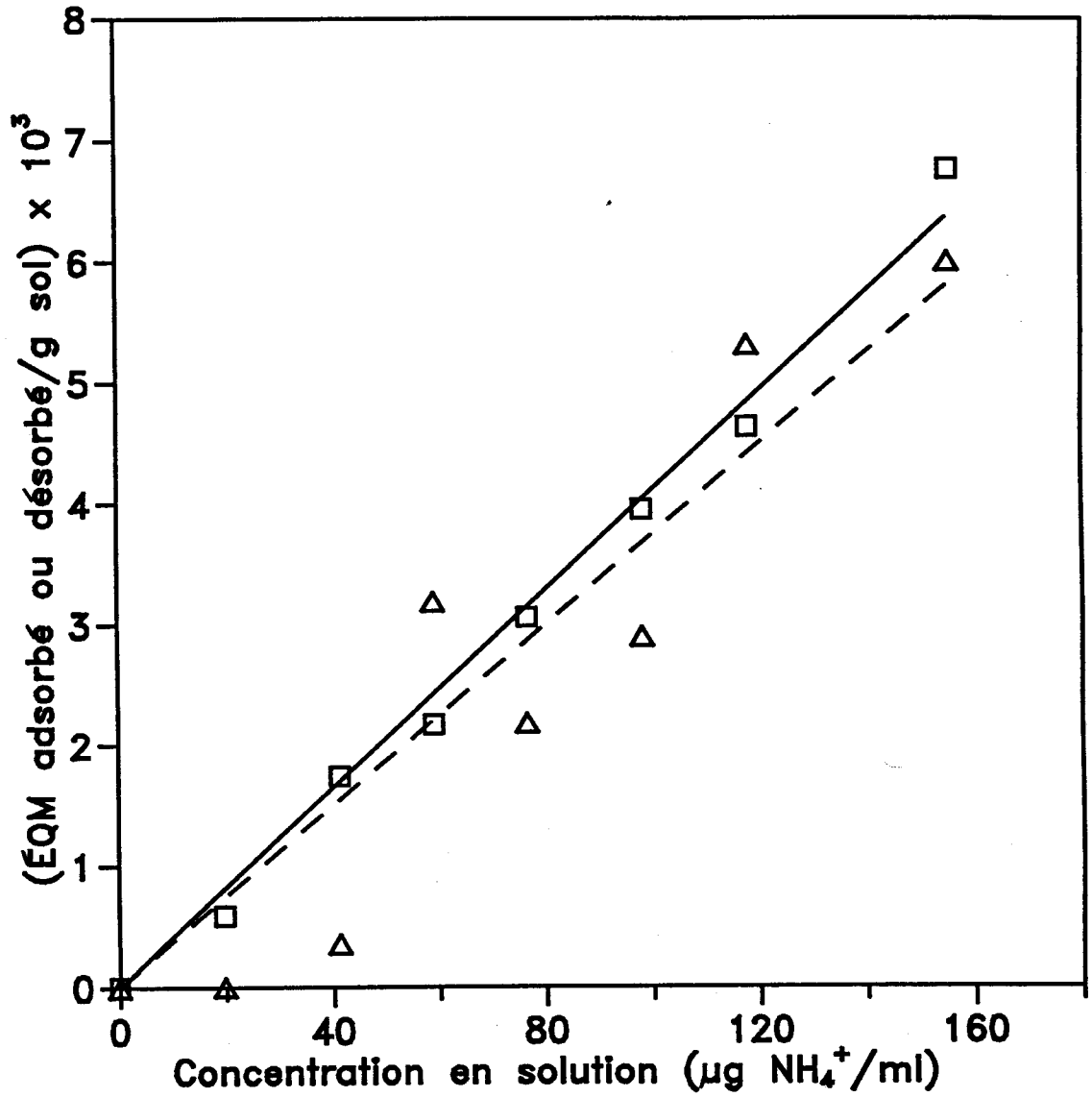


Figure 6.9

Comparaison entre l'isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  (observé ( $\square$ ), régression linéaire (—)) et l'isotherme de désorption de  $\text{Ca}^{2+}$  (observé ( $\Delta$ ), régression linéaire (- - -)) obtenues en système statique.

n'y a pas de différence significative entre les deux isothermes. Ce résultat n'était pas inattendu puisque le temps de contact utilisé dans la présente expérience était de 16 h (voir section 5.5.1.). Tel qu'illustré dans les résultats présentés à la section 6.2.3, l'écart entre la quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé et celle de  $\text{Ca}^{2+}$  désorbé est beaucoup plus faible à des temps de contact supérieurs à 16 h. Suite à des contraintes de temps, et puisque la désorption de  $\text{Ca}^{2+}$  ne fait pas partie des objectifs de cette étude, d'autres suivis de la désorption de  $\text{Ca}^{2+}$  n'ont pas été effectués.

**6.5 ISOTHERME D'ADSORPTION DE  $\text{NH}_4^+$  SUR UN SOL CONTAMINÉ:**  
**COMPARAISON AVEC CELLE OBTENUE SUR UN SOL NON CONTAMINÉ**

Les résultats expérimentaux de l'isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  sur un sol contaminé sont illustrés par les symboles pleins présentés à la figure 6.10. Seules les concentrations en  $\text{NH}_4^+$  inférieures à 110 mg/L ont été considérées, pour les raisons données à la section 6.3. L'isotherme d'adsorption a été obtenue par la méthode en système dynamique au lieu de la méthode en système statique, puisque c'est en effet la seule méthode qui permet de simuler une contamination en forme résiduelle telle qu'elle se présente sur le terrain.

La concordance entre le modèle linéaire et les résultats expérimentaux a été évaluée: la valeur de  $K_d$ , de même que les valeurs de  $r$  et  $s^2$ , sont présentées au tableau 6.3. Une bonne

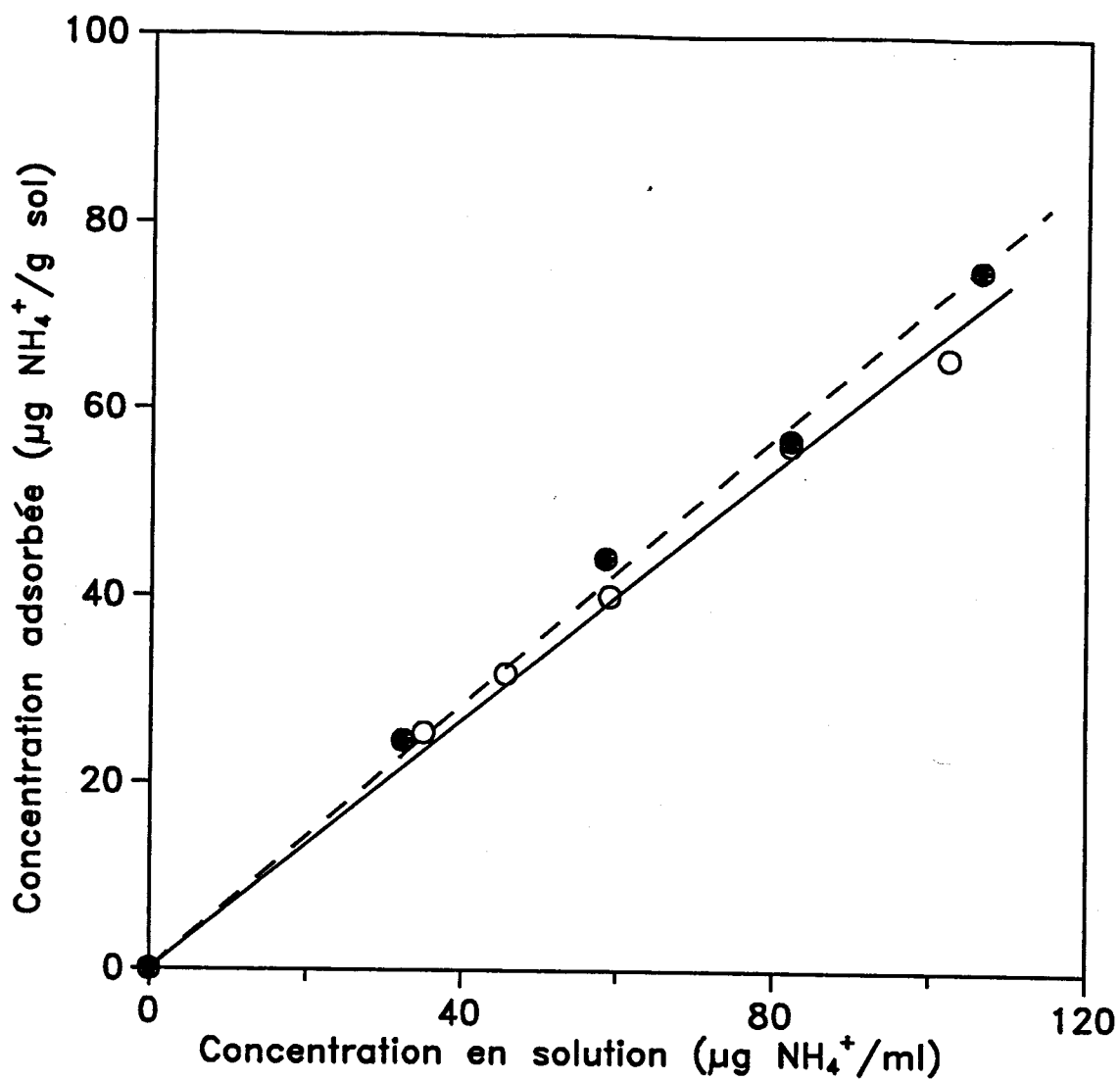


Figure 6.10

Comparaison entre l'isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  obtenue sur un sol non-contaminé (-o-o-) et celle obtenue dans un sol contaminé (--●-●--). Système dynamique.

correspondance entre le modèle et les résultats expérimentaux a été obtenue. Ceci est mis en évidence par la valeur de  $r$  élevée (et une valeur de  $s^2$  relativement faible), ainsi que par la figure 6.10.

Pour fins de comparaison, l'isotherme d'adsorption obtenue par la méthode dynamique sur un sol non contaminé est également présentée à la figure 6.10. Un test de student ( $t$ ) à 95% de confiance a confirmé qu'il n'y a pas de différence significative entre les deux isothermes. En conséquence, on peut conclure que la présence d'une contamination de kérosène en forme résiduelle n'a pas d'effet significatif sur l'équilibre de l'adsorption de  $\text{NH}_4^+$ . Cette conclusion a été quelque peu inattendue, puisqu'il était vraisemblable que la forme résiduelle de kérosène enroberait une partie des particules colloïdales et/ou obstruerait une partie des pores du sol, ce qui empêcherait une partie des sites d'adsorption de participer à la réaction d'échange d'ions. Bien qu'il sera montré à la section 6.6.2 qu'effectivement, il y a présence de kérosène dans une partie des pores du sol, celle-ci n'apparaît pas avoir d'effet significatif sur le processus d'adsorption à l'équilibre.

Puisqu'il n'y a pas de différence significative entre les deux isothermes d'adsorption, la valeur de  $K_d$  obtenue pour le sol non contaminé et pour des concentrations en  $\text{NH}_4^+$  inférieures à 110 mg/L ( $K_d = 0.67 \text{ mL/g sol}$ ) a été utilisée dans les simulations du modèle de transport de  $\text{NH}_4^+$ . Une valeur semblable à celle-ci a été obtenue dans une étude conduite par Caegan et al. (1989) qui examinait

l'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  sur un sol sablonneux.

## 6.6 TRANSPORT DE $\text{NO}_3^-$ ET DE $\text{NH}_4^+$ DANS UN SOL SABLONNEUX: EFFET D'UNE CONTAMINATION PAR LE KÉROSÈNE

### 6.6.1 Justification des hypothèses du modèle

Dans la présente étude, le modèle de transport donné par l'équation (16) a été sélectionné afin de simuler les CDF expérimentales de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$ . Tel que stipulé à la section 2.4, ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes:

- 1) le sol est homogène et isotrope;
- 2) l'écoulement de l'eau est au régime stationnaire;
- 3) la réaction d'échange d'ions est un équilibre d'adsorption, et;
- 4) l'isotherme d'adsorption est linéaire.

Les hypothèses 1 et 2 sont valables parce que le sol a été placé dans la colonne d'une manière homogène et parce que le débit d'eau passant à travers la colonne saturée est constant (voir section 5.0). L'hypothèse 3 a été justifiée à la section 6.2.2 et l'hypothèse 4 a été vérifiée à la section 6.3.

Une cinquième hypothèse concerne le coefficient de dispersion (D). Le logiciel SOLUTE, qui contient la solution de l'équation



(16) (i.e., l'équation (21)) et qui a été utilisé dans cette étude afin de calculer les CDF, repose sur l'hypothèse que le coefficient de dispersion (D) peut être représenté par la relation:  $D = \alpha v$  (équation (5)). Tel que mentionné à la section 2.1.2, ceci est valable seulement lorsque la diffusion moléculaire peut être considérée comme négligeable. La justification de cette hypothèse est présentée à la section suivante.

#### 6.6.2 Transport de $\text{NO}_3^-$

Les courbes de fuite (CDF) de  $\text{NO}_3^-$  obtenues à partir des colonnes de sol non contaminé et contaminé sont respectivement présentées aux figures 6.11 et 6.12. Les figures représentent l'évolution à l'effluent de la concentration relative,  $C/C_0$ , versus le nombre de volumes de pore passant à travers la colonne,  $V/V_0$ , où V est le volume total de solution qui a passé à travers la colonne et  $V_0$  est le volume d'eau présent dans le sol à saturation. Les données expérimentales sont représentées par les symboles, et les lignes solide et pointillé sont les CDF calculées en utilisant l'équation (21).

Une comparaison visuelle entre les données expérimentales et les CDF calculées démontre que le modèle de transport a décrit avec beaucoup de succès les CDF expérimentales. Les valeurs de la dispersivité longitudinale ( $\alpha$ ) ainsi que du facteur de retard (R) qui ont donné le meilleur accord entre le modèle et les données

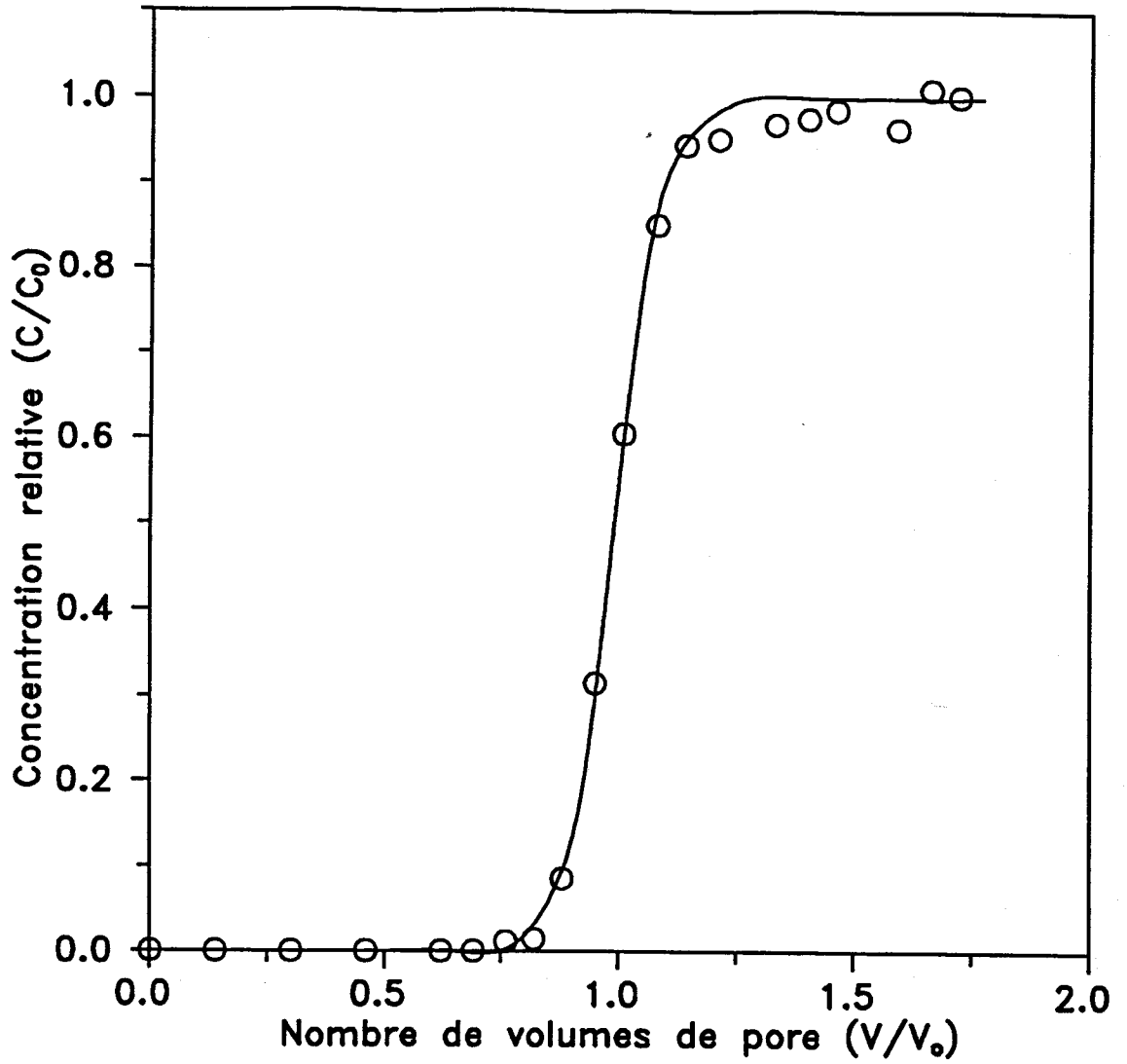


Figure 6.11 Courbe de fuite de  $\text{NO}_3^-$  sur un sol non contaminé: (○) observé; (—) calculé.

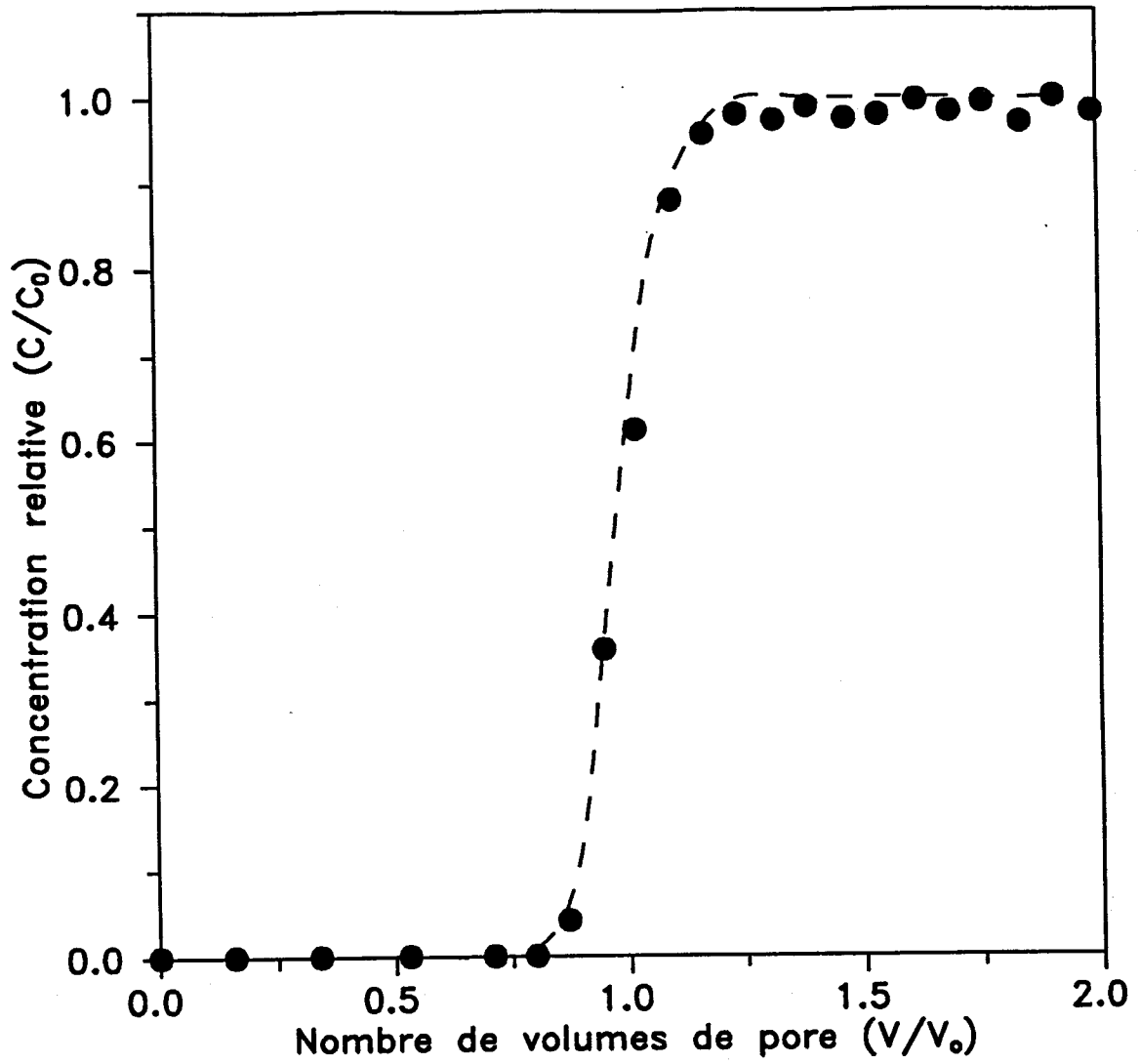


Figure 6.12

Courbe de fuite de  $\text{NO}_3^-$  sur un sol contaminé:  
(●) observé; (---) calculé.

expérimentales sont présentées au tableau 6.4 pour les deux courbes.

Pour les deux types de sol, les valeurs de R sont très près de l'unité, tel que prévu pour un ion non réactif. Cependant, l'ion  $\text{NO}_3^-$  migre très légèrement plus vite que l'eau, ce qui implique la possibilité d'un mécanisme "d'adsorption négative" qui est défini comme suit: lorsqu'une surface solide ayant une charge négative est en contact avec des ions négatifs en milieu aqueux, les ions sont repoussés de la surface par des forces coulombiques (Sposito, 1984). Par ailleurs la vitesse de pore, qui est fonction du débit et de la porosité mesurée, pourrait être ici soumise à l'erreur expérimentale normale du système.

La valeur de la dispersivité longitudinale ( $\alpha$ ) a été la même pour les deux sols: ceci indique que la présence d'une contamination par le kérosène en forme résiduelle n'a pas d'effet sur celle-ci. La valeur de  $\alpha$  est voisine de celle obtenue dans d'autres études semblables à celle-ci, notamment celles conduites par Lai et Jurinak (1972), Nkeddi-Kizza (1983), Selim et al. (1987), Selim et al. (1989), et Gaston et Selim (1990).

Tel qu'expliqué à la section 2.1.2, la dispersion est causée par deux processus: la diffusion moléculaire et l'agitation mécanique causée par la structure microscopique du sol.

Malgré qu'il soit très difficile de déterminer quantitativement la contribution due à chaque processus, un examen de la forme de la CDF peut conduire à des indices. Considérons, comme exemple, les CDF expérimentales de  $\text{Cl}^-$  mesurées par Nielsen

Tableau 6.4 Valeurs des paramètres du modèle de transport utilisées lors des simulations des courbes de fuite de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$ .

	Sol non-contaminé	Sol contaminé
$L^*$ (cm)	21.3	21.3
$D^{**}$ (cm)	5.1	5.1
$C_o\{\text{NO}_3^-\}$ (mg/l)	270.3	280.6
$C_o\{\text{NH}_4^+\}$ (mg/l)	80.9	82.5
$v$ (cm/h)	2.74	3.16
$\theta$ ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )	0.39	0.35
$\rho_b$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1.55	1.55
$V_o$ (ml)	169.9	153.0
$\alpha$ (cm)	0.08	0.08
$D$ ( $\text{cm}^2/\text{h}$ )	0.219	0.253
$K_d$ (mL/g sol)	0.67	0.67
$R\{\text{NO}_3^-\}$	0.985	0.980
$R\{\text{NH}_4^+\}^{***}$	3.66	3.97

\*  $L$  = Longueur de la colonne

\*\*  $D$  = Diamètre de la colonne

\*\*\* Déterminé à partir de l'équation (17)

et Biggar (1961) à deux vitesses d'écoulement sur un sol Yolo (figure 6.13). La CDF obtenue à vitesse élevée présente une forte pente qui contraste avec celle obtenue à faible vitesse. Cette dernière CDF a une forme plus aplatie et est pivotée vers la droite (sens des aiguilles d'une montre) comparativement à la CDF obtenue à vitesse élevée. Selon les auteurs, la faible pente des CDF à faible vitesse de pore indique la présence d'un processus de diffusion moléculaire.

En examinant de nouveau la forme de la CDF de  $\text{NO}_3^-$  (figure 6.11), il semble que le processus de diffusion moléculaire contribue peu à la dispersion observée dans cette expérience. De plus, les conditions qui peuvent contribuer à un processus de diffusion moléculaire, telles une vitesse de pore très faible, un sol agrégé et/ou un sol non saturé (voir section 2.1.2), sont absentes. Donc, le coefficient de dispersion hydrodynamique peut être décrit par la relation  $D = \alpha v$  (équation (5)), tel que stipulé à la section précédente. Les valeurs de  $D$  pour le sol non contaminé et contaminé sont présentées au tableau 6.4. Une valeur un peu plus élevée pour  $D$  a été obtenue dans le cas du sol contaminé, par suite d'une vitesse de pore un peu plus élevée, tel qu'expliqué ci-après.

Les CDF de  $\text{NO}_3^-$  en fonction du temps pour les sols non contaminé et contaminé sont comparées à la figure 6.14. La CDF obtenue pour le sol contaminé apparaît en sortie de colonne avant celle obtenue pour le sol non contaminé.

Une CDF avec un temps de résidence plus faible est obtenue

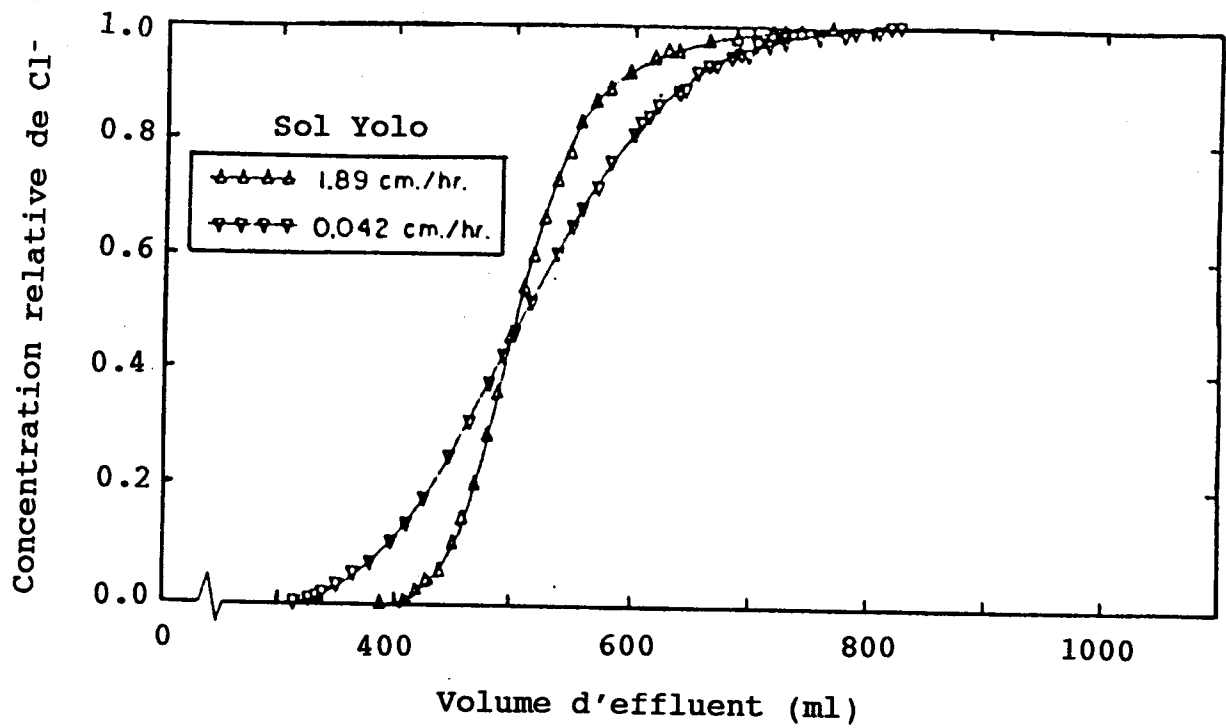


Figure 6.13 Effet de la diffusion moléculaire sur la courbe de fuite de  $\text{Cl}^-$  (Nielsen et Biggar, 1961).

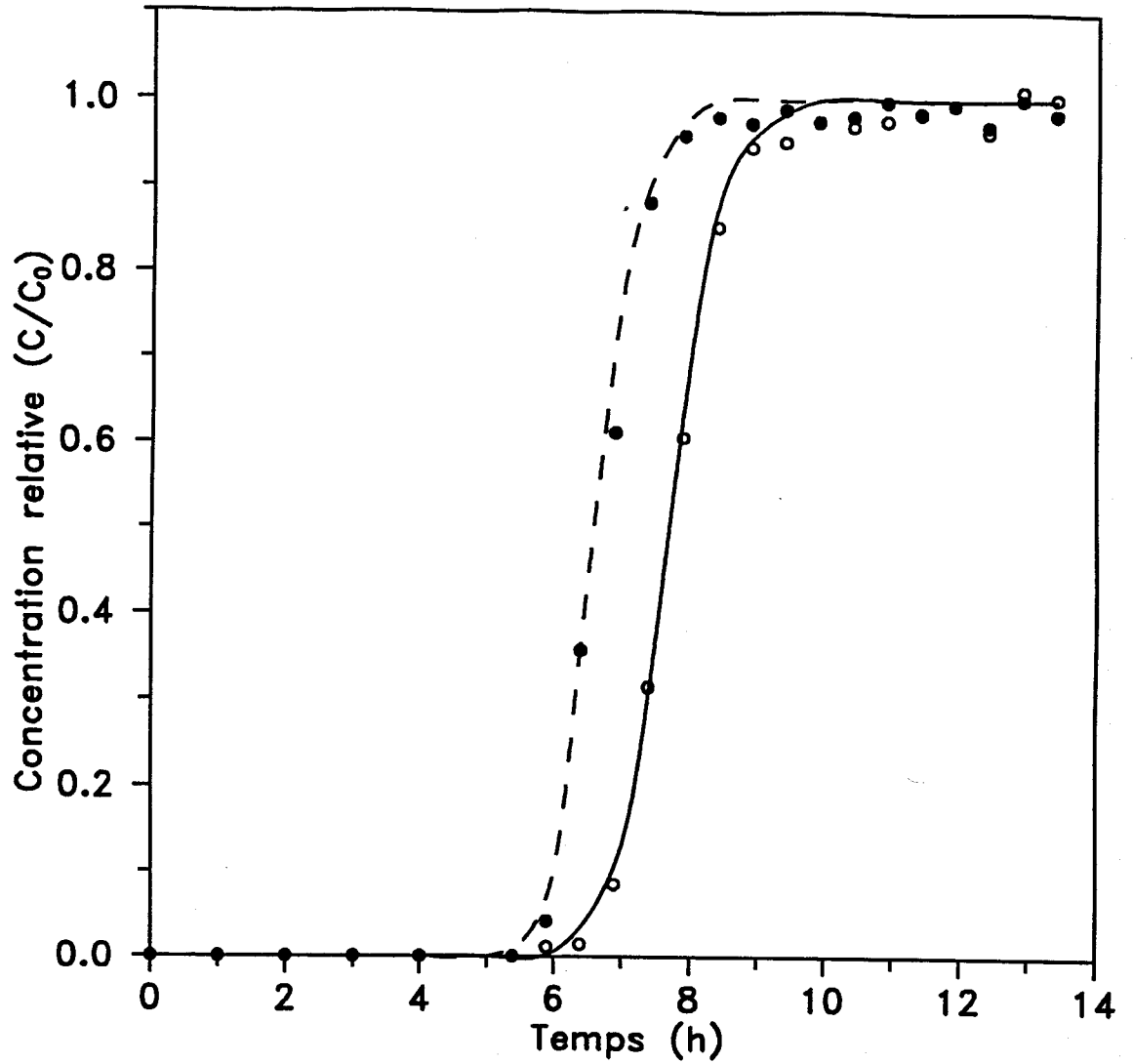


Figure 6.14

Comparaison entre la courbe de fuite de  $\text{NO}_3^-$  obtenue dans un sol non-contaminé (○) et celle obtenue dans un sol contaminé (●). Les lignes solide et pointillée sont les résultats du calage de l'équation de transport.



dans le cas du sol contaminé parce que la présence de kérosène a réduit le volume d'eau dans le sol ( $V_0$ ) de 169.9 à 153.0 mL, c'est-à-dire une diminution de la valeur de  $\theta$  de 0.39 à 0.35 (tableau 6.4). En conséquence, la vitesse moyenne de pore ( $v$ ) a augmenté de 2.74 à 3.16 cm/h, tel que présenté au tableau 6.4. Une concentration relative  $C/C_0 = 0.5$  a été obtenue à  $t = 7.6$  h pour le sol non contaminé et à  $t = 6.6$  h pour le sol contaminé, correspondant à une diminution de 13 % du temps de résidence dans la colonne de sol.

Une réduction de  $V_0$  de 169.0 à 153.0 ml indique qu'environ 10 % du volume des pores était occupé par le kérosène en forme résiduelle. Ceci est en accord avec d'autres études qui ont examiné une contamination de pétrole en forme résiduelle dans le sol (Eames, 1981; Mckee et al., 1972; Hoag et Marley, 1986).

La présente expérience a été conduite en utilisant un sol homogène. Dans une étude conduite par Chatzis et al. (1983), il a été montré que le pourcentage de pétrole présent dans les pores du sol peut augmenter lorsque des sols hétérogènes sont considérés. Donc, il est possible qu'une présence de pétrole en forme résiduelle peut avoir un effet encore plus important sur le transport de  $\text{NO}_3^-$  en conditions de terrain.

Par conséquent, des expériences supplémentaires conduites sur le terrain ou en utilisant des colonnes de sol non perturbé sont nécessaires. Si les résultats obtenus sont semblables à (ou plus importants que) ceux présentés dans cette expérience, l'effet d'une contamination par le pétrole en forme résiduelle doit être

considéré dans les modèles de biodégradation in situ qui simulent le transport des composés non réactifs.

### 6.6.3 Transport de $\text{NH}_4^+$

Les CDF de  $\text{NH}_4^+$  pour le sol non contaminé et contaminé sont respectivement présentées aux figures 6.15 et 6.16.

Tel que discuté à la section 5.7, toutes les valeurs des paramètres utilisées lors de la simulation ont été déterminées indépendamment. Celles-ci sont présentées au tableau 6.4. La valeur de R calculée à partir de l'équation (17) pour le cas du sol contaminé est plus élevée que celle obtenue pour le sol non contaminé. Ceci n'est pas le résultat d'une adsorption plus forte, mais plutôt le résultat de la plus faible valeur de  $\theta$ , causée par la présence de kérosène en forme résiduelle (voir section 6.6.2). Tel que discuté à la section 6.6.2, la valeur de v est également plus élevée pour le sol contaminé que pour le sol non contaminé. Lorsque les valeurs plus élevées de R et de v sont substituées dans l'équation (21), l'une "neutralise" l'autre et donc le retard actuel observé pour  $\text{NH}_4^+$  dans un sol contaminé est le même que pour un sol non contaminé. Toutefois, les valeurs de R sont peu différentes et elles sont voisines de celles obtenues dans d'autres études de transport de  $\text{NH}_4^+$ , notamment celles de Jardine et al. (1988) et de Ceazan et al. (1989).

Les figures 6.15 et 6.16 montrent que le modèle de transport

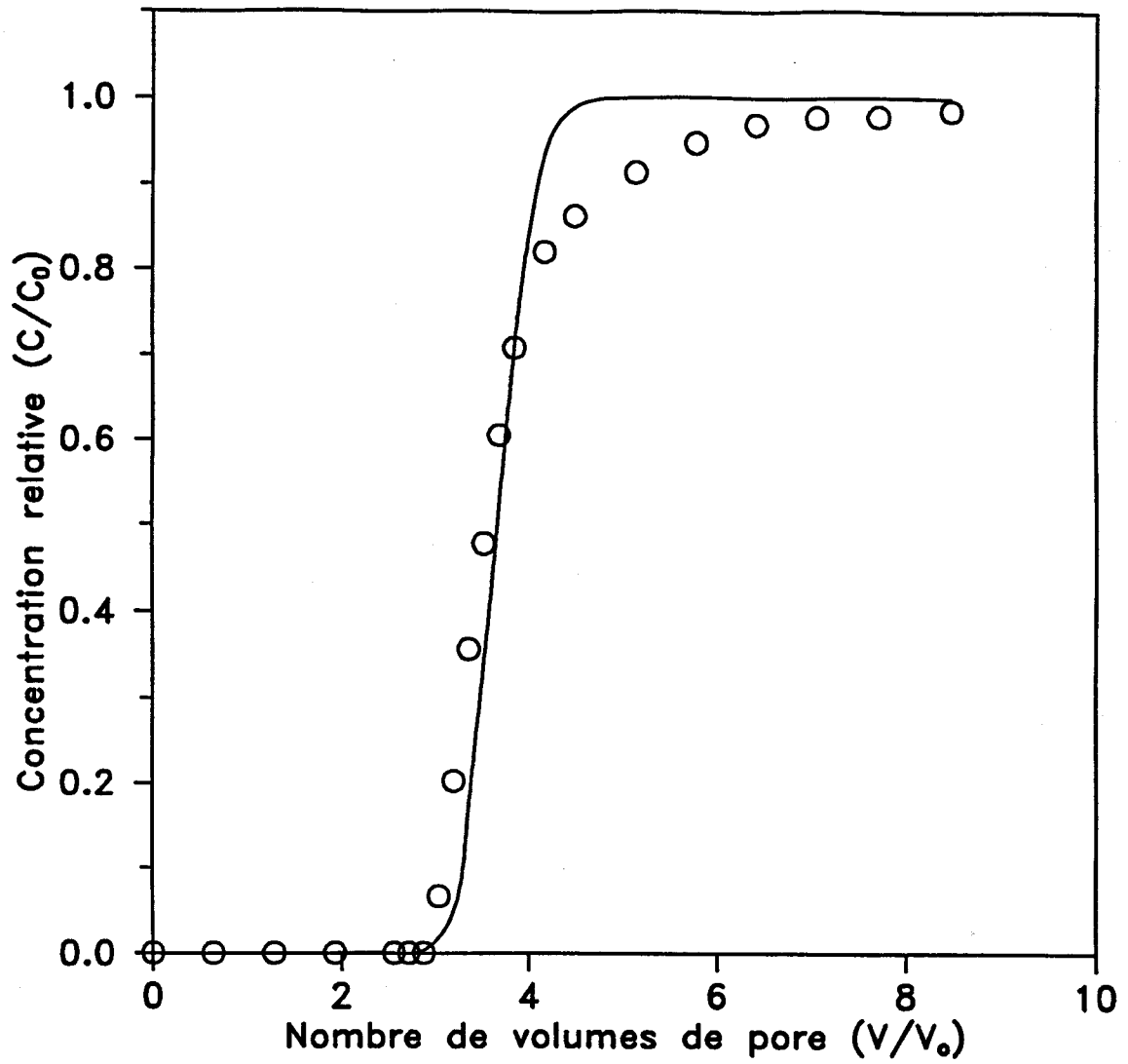


Figure 6.15 Courbe de fuite de  $\text{NH}_4^+$  sur un sol non contaminé: (o) observé; (—) calculé.

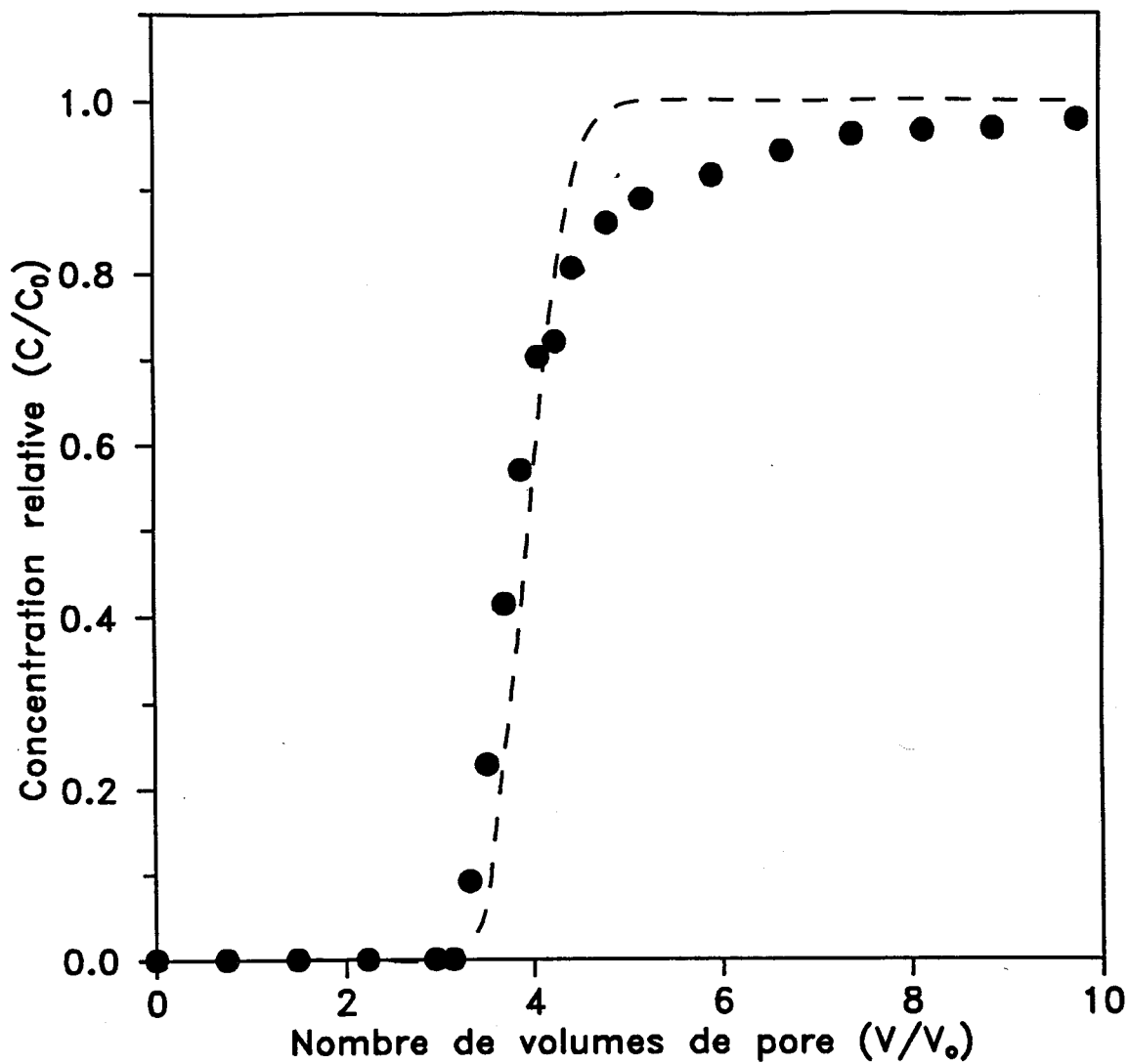


Figure 6.16

Courbe de fuite de  $\text{NH}_4^+$  sur un sol contaminé:  
(●) observé ; (---) calculé.

a décrit avec beaucoup de succès les CDF de  $\text{NH}_4^+$  entre 0 et 4 volumes de pore. Cependant, le modèle ne simule pas avec exactitude la fin de la montée de la CDF obtenue à des volumes de pores supérieurs à 4. Un tel aspect de la CDF est indicateur d'un possible non équilibre de l'adsorption. De tels effets de non équilibre n'étaient pas inattendus puisque l'on avait déjà constaté qu'environ 13 % des sites d'échange d'ions ne participent pas à un équilibre rapide de l'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  (voir section 6.2.2). Tel que mentionné à la section 6.2.2, un modèle de transport qui considère deux types de sites d'adsorption — l'un qui est contrôlé par un équilibre instantané d'adsorption et l'autre qui est contrôlé par une cinétique lente d'adsorption — aurait probablement bien décrit les CDF observées. Cependant et puisque ceci ne fait pas partie des objectifs de cette étude, un tel modèle n'a pas été appliqué.

Les CDF expérimentales de  $\text{NH}_4^+$  pour les sols non contaminé et contaminé sont comparées à la figure 6.17. Tel qu'observé précédemment pour l'ion  $\text{NO}_3^-$ , la CDF de  $\text{NH}_4^+$  dans le sol contaminé apparaît plus tôt à l'effluent de la colonne que celle obtenue dans le sol non contaminé, pour la même raison que celle précisée à la section 6.6.2. Toutefois et à la différence de l'ion  $\text{NO}_3^-$ , l'écart entre les temps de sortie des deux CDF est très petit comparativement au temps de résidence dans la colonne pour cet ion fortement adsorbé: le temps requis pour atteindre  $C/C_0 = 0.5$  était de 29.2 h dans le cas du sol non contaminé et de 27.0 h dans le cas du sol contaminé. Ceci correspond à un écart de 7.5 %, qui est

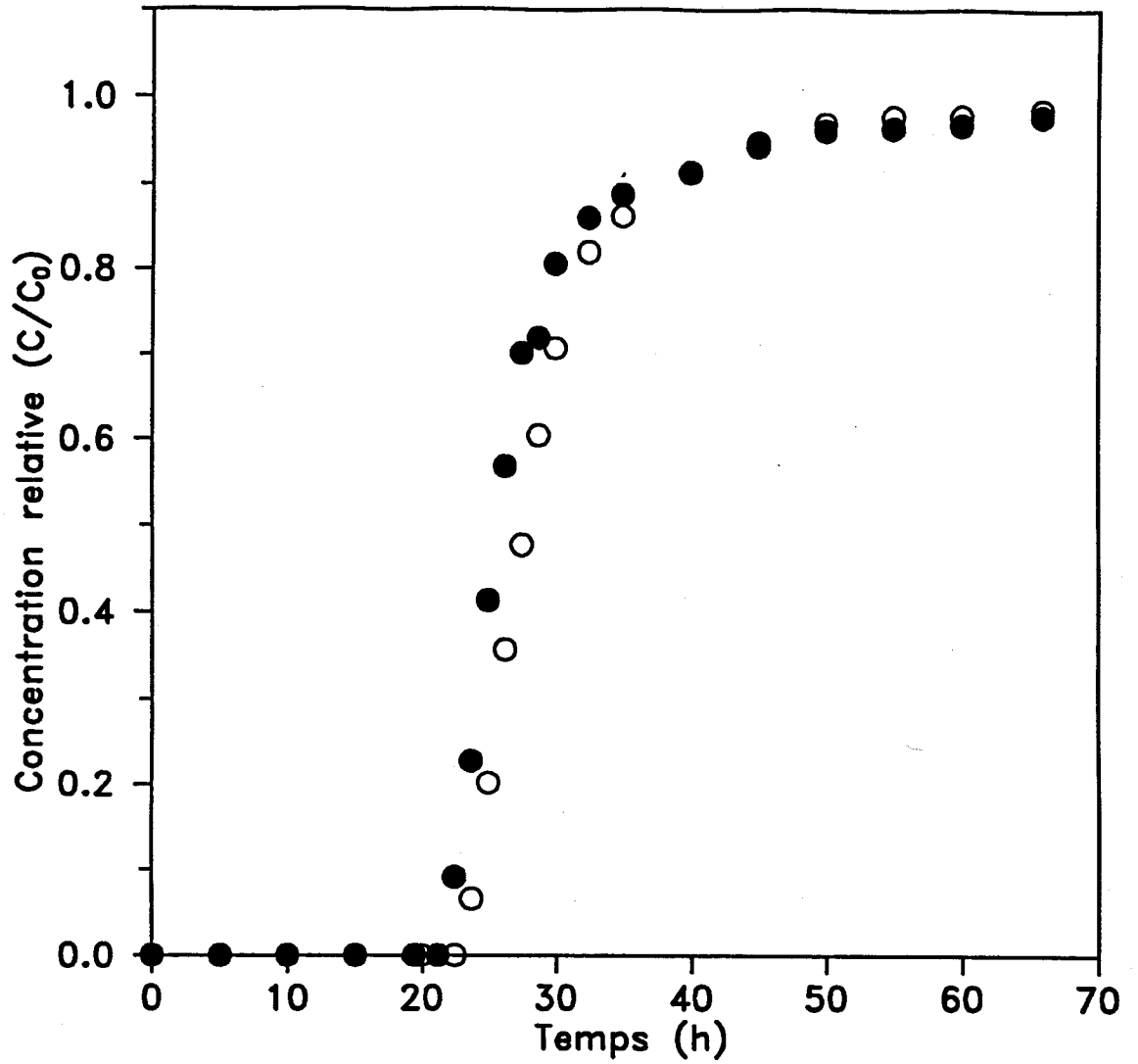


Figure 6.17

Comparaison entre la courbe de fuite de  $\text{NH}_4^+$  obtenue sur un sol non contaminé (○) et celle obtenue sur un sol contaminé (●).

plus faible que celui obtenu pour  $\text{NO}_3^-$  (13 % dans ce dernier cas).

Cet écart relativement faible entre la CDF obtenue pour le sol non contaminé et celle obtenue pour le sol contaminé peut être expliqué par le fait que la réaction d'échange d'ions n'a pas été affectée par la présence de kérosène en forme résiduelle (section 6.5). Si la présence de kérosène en forme résiduelle avait empêché une certaine partie des sites d'adsorption de participer à la réaction d'échange d'ions, la valeur de  $K_d$  aurait été plus faible que la présente valeur. Ceci aurait causé un écart entre les deux CDF beaucoup plus important.

Il peut donc être conclu que, pour des sols sablonneux homogènes, la présence d'une contamination par le kérosène n'a pas d'effet important sur le transport de  $\text{NH}_4^+$ . Cependant, dans des sols hétérogènes, il est possible qu'une contamination par le pétrole s'accumule plutôt dans des régions du sol qui sont les plus perméables (Chatzis et al., 1983). Ceci pourrait affecter, par la suite, le transport des solutés réactifs à travers la région contaminée.

Il est donc recommandé que d'autres expériences de transport soient effectuées sur des sols hétérogènes, argileux, et contaminés par le pétrole en forme résiduelle. Des telles expériences devront être conduites soit en utilisant des colonnes de sol non perturbées, soit sur le chantier. De plus, celles-ci devront être conduites non seulement pour les composés  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{NH}_4^+$ , mais également pour d'autres composés qui participent à la biodégradation in situ, tels  $\text{PO}_4^{3-}$  et l'oxygène dissous.





**SECTION 7**  
**CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS**

Les conclusions spécifiques de cette étude peuvent être résumées comme suit:

- 1) L'échantillon de sol utilisé dans cette étude est composé principalement de sable, et la portion d'argile est dominée par de la vermiculite. La réaction d'échange d'ions entre  $\text{NH}_4^+$  en solution et  $\text{Ca}^{2+}$  adsorbé sur le sol est contrôlée principalement par un équilibre (cinétique rapide) de l'adsorption. Par contre, les résultats de l'expérience cinétique indiquent qu'environ 13 % de la quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé a tendance à réagir lentement avec les sites d'adsorption. Donc, il est possible qu'il existe deux types de sites d'adsorption: ceux qui sont contrôlés par un équilibre rapide de l'adsorption, et ceux qui sont contrôlés par une cinétique lente d'adsorption. De plus, il est probable qu'il y a un effondrement de la structure d'argile, ce qui contribue davantage à la différence entre les taux des réactions qui ont lieu sur les deux sites. Ce phénomène d'effondrement de la structure d'argile se présente souvent sur des sols contenant de la vermiculite, tel que celui utilisé dans cette étude.
  
- 2) Les isothermes d'adsorption pour  $\text{NH}_4^+$  obtenues par la méthode en système statique ainsi que par celle en système dynamique, sont linéaires.

- 3) Il n'y a pas de différence significative entre les isothermes pour  $\text{NH}_4^+$  obtenues par les deux méthodes. En conséquence, il peut être conclu que dans le système de sol utilisé dans cette étude, les phénomènes qui peuvent se présenter en système statique et qui pourraient mener à une adsorption plus élevée ne sont pas assez importants pour causer un écart entre les deux isothermes. Ces phénomènes potentiels sont: une augmentation de la surface d'adsorption due à une agitation prolongée et l'absence probable de diffusion à travers un film autour de la particule colloïdale et l'effet des solides.
  
- 4) Il n'y a pas de différence significative entre l'isotherme d'adsorption pour  $\text{NH}_4^+$  obtenue dans un sol non contaminé et celle obtenue dans un sol contaminé (système dynamique). Donc, la présence d'une contamination par le kérosène en forme résiduelle n'a pas d'effet sur la réaction d'échange d'ions entre  $\text{NH}_4^+$  et le sol présaturé en  $\text{Ca}^{2+}$ .
  
- 5) Puisque la réaction d'échange d'ions est principalement ici un équilibre de l'adsorption et que l'isotherme d'adsorption est linéaire, un modèle de transport basé sur ces principes a été sélectionné afin de prévoir des courbes de fuite (CDF) expérimentales de  $\text{NH}_4^+$ . La contribution du processus de diffusion moléculaire à la dispersion hydrodynamique a été considérée comme négligeable. Donc, la dispersion a pu être représentée par la relation  $D = \alpha v$  (équation (5)).

- 6) L'effet d'une contamination par le kérosène en forme résiduelle sur les paramètres du modèle est résumé ci-après:
- Aucun effet sur la valeur de la dispersivité longitudinale ( $\alpha$ ).
  - Une réduction du volume de pore occupé par l'eau dans la colonne ( $V_0$ ) de 169.9 à 153.0 ml, ce qui se traduit par une diminution de la porosité efficace ( $\theta$ ) de 0.39 à 0.35. En conséquence, la vitesse moyenne de pore ( $v$ ) a augmenté de 2.74 à 3.18 cm/h.
  - Par suite de la réduction de la valeur de  $\theta$  et puisque celle-ci est impliquée dans l'équation (17), il y a eu une légère augmentation de la valeur du facteur de retard ( $R$ ) pour  $\text{NH}_4^+$  de 3.66 à 3.96. Cependant, lorsque les valeurs plus élevées de  $R$  et de  $v$  sont substituées dans l'équation (21), l'une "neutralise" l'autre et donc le retard actuel observé pour  $\text{NH}_4^+$  dans un sol contaminé est le même que pour le sol non contaminé.
  - Également, par suite de l'augmentation de la valeur de  $v$  et puisque celle-ci est impliquée dans l'équation (5), il y a eu une augmentation de la valeur du coefficient de dispersion ( $D$ ).
- 7) Par suite de l'augmentation de la valeur de  $v$ , le modèle a simulé que l'ion  $\text{NO}_3^-$  serait transporté plus rapidement (d'environ 13 %) dans le sol contaminé que dans le sol non contaminé. Un examen des CDF engendrées à partir des

expériences en colonnes de sol a confirmé cette prévision. Donc, la présence d'une contamination par le kérosène en forme résiduelle dans un sol sablonneux et homogène conduit à un transport plus rapide (13 %) des solutés non réactifs, tel l'ion  $\text{NO}_3^-$ .

- 8) Pour l'ion  $\text{NH}_4^+$  le modèle a prévu que la présence de kérosène en forme résiduelle a seulement un effet léger sur le transport de celui-ci (écart de 7.5 % entre les temps de sortie pour  $C/C_0 = 0.5$  dans les sols non contaminé et contaminé). Ceci a été confirmé en comparant les CDF simulées avec celles obtenues par des expériences en colonnes de sol. Ce résultat s'explique par le fait que l'augmentation de vitesse de transport du  $\text{NH}_4^+$  causée par la présence de kérosène demeure faible comparativement au temps de résidence élevé dans la colonne de cet ion fortement adsorbé. Donc, on peut conclure que la présence d'une contamination en forme résiduelle dans un sol sablonneux et homogène n'a pas d'effet important sur le transport des solutés fortement réactifs, tel l'ion  $\text{NH}_4^+$ .
- 9) Le modèle de transport utilisé dans cette étude a été très efficace dans la description du mouvement de  $\text{NO}_3^-$  à travers les colonnes de sol non contaminée et contaminée. Cependant, ceci n'est pas tout à fait le cas pour l'ion  $\text{NH}_4^+$ . Bien qu'une bonne correspondance entre le modèle et les CDF expérimentales

a été obtenue entre 0 et 4 volumes de pore (début de la montée de la CDF), le modèle n'a pas simulé avec exactitude la fin de la montée de ces CDF (à plus de 4 volumes de pore). Le résultat de "queue" observé pourrait être dû à des effets de non équilibre causés par la présence d'environ 13 % de sites contrôlés par une cinétique lente d'adsorption, tel qu'observé dans les résultats de l'expérience cinétique. Il est ainsi probable que les CDF expérimentales auraient été beaucoup mieux simulées par l'utilisation d'un modèle de transport à deux types de site d'adsorption. L'application d'un tel modèle n'a pas été effectuée dans cette étude, puisque ceci était au-delà des objectifs du travail.

À la lumière des conclusions obtenues dans cette étude, les futurs travaux suivants sont recommandés:

- 1) Des études devraient être menées afin de déterminer dans quelles conditions l'isotherme obtenue en système statique se distingue de celle obtenue en système dynamique. De plus, il importe de déterminer quelle est la cause majeure de cette différence possible. Les résultats des telles expériences généreront de l'information supplémentaire qui aidera à déterminer quand l'isotherme d'adsorption peut être mesurée par la méthode simple en système statique, et quand il est nécessaire d'utiliser la méthode en système dynamique, cette

dernière nécessitant beaucoup plus d'effort expérimental.

- 2) Des études devraient être menées afin de déterminer l'effet d'une contamination en forme résiduelle sur le transport de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$ , dans des sols hétérogènes et argileux. À cette fin, des expériences sur le terrain ou en colonnes de sol non perturbé doivent être effectuées. Si les résultats sont semblables à (ou plus importants que) ceux obtenus dans cette étude, il serait nécessaire de tenir compte de l'effet d'une présence de pétrole en forme résiduelle dans les modèles de biodégradation in situ qui simulent le transport des ions.
- 3) Des études portant sur d'autres composés utilisés lors de la biodégradation in situ, tels le  $\text{PO}_4^{3-}$  et l'oxygène dissous, doivent également être conduites afin de déterminer l'effet d'une forme résiduelle de pétrole sur le transport de ceux-ci.
- 4) Dès que l'effet d'une contamination par le pétrole en forme résiduelle est établi, et que celui-ci est incorporé dans des modèles de transport-biodégradation in situ, ces modèles doivent être vérifiés en comparant les simulations avec des données expérimentales obtenues à partir d'un site réel. Aussitôt que le modèle a été vérifié, celui-ci pourrait être utilisé comme aide dans l'élaboration d'une stratégie efficace de biodégradation in situ. Un modèle de transport-biodégradation vérifié pourrait également être

utilisé afin de prévoir le taux de biodégradation des contaminants, et donc la durée de la période de traitement.



**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- Alexander, M. 1981. Biodegradation of chemicals of environmental concern. *Science* 211:131-138.
- Amacher, M.C., H.M. Selim et I.K. Iskandar. 1988. Kinetics of chromium(VI) and cadmium retention in soils: a non-linear multireaction model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:398-408.
- Anderson, M.P. 1979. Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow systems. *Crit. Rev. Environ. Control* 9(2):97-156.
- Atlas, R.M. 1981. Microbial degradation of petroleum hydrocarbons: An environmental perspective. *Microbiol. Rev.* 45:180-209.
- Baker, L.E. 1977. Effects of dispersion and dead-end pore volume in miscible flooding. *Soc. Pet. Eng. J.* 17:219-227.
- Barrow, N.J. et T.C. Shaw. 1975. The slow reactions between soil and anions: 2. effect of time and temperature on the decrease in phosphate concentration in the soil solution. *Soil Sci.* 119(2): 167-177.
- Barshad, I. 1954. Cation exchange in micaceous minerals: I. Replacement of the interlayer cations of vermiculite with ammonium and potassium ions. *Soil Sci.* 77:463-472.
- Batterman, G. 1983. A large scale experiment on in situ biodegradation of hydrocarbon in the subsurface. IASA Publication 142, International Association of Hydrological Sciences, London, p. 983.
- Beljin, M.S. 1985. A program package of analytical models for solute transport in groundwater "SOLUTE". International Ground Water Modeling Center, Indianapolis, Indiana.
- Belter, P.A., E.L. Cussler et W.-S. Hu. 1988. Bioseparations downstream processing for biotechnology. Wiley, New York, New York.
- Biggar, J.W. et D.R. Nielsen. 1962. Miscible displacement: II. Behavior of tracers. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 26:125-128.
- Bonazountas, M. 1988. Mathematical pollutant fate modeling of petroleum products in soil systems. In E.J. Calabrese et P.T. Kosteki (eds.) *Soils contaminated by petroleum: Environmental and public health effects.* John Wiley & Sons, New York, N.Y. pp. 31-97.
- Bond, W.J. et I.R. Phillips. 1990. Cation exchange isotherms obtained with batch and miscible-displacement techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:722-728.

- Borden, R.C. et P.B. Bedient. 1986a. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation: 1. Theoretical development. Water Resour. Res. 22(13):1973-1982.
- Borden, R.C., P.B. Bedient, M.D. Lee, C.H. Ward et J.T. Wilson. 1986b. Transport of dissolved hydrocarbons influenced by oxygen limited biodegradation: 2. Field application. Water Resour. Res. 22(13):1983-1990.
- Borden, R.C., M.D. Lee, J.M. Thomas, P.H. Bedient et C.H. Ward. 1989. In situ measurement and numerical simulation of oxygen limited biotransformation. Ground Water Monit. Rev. Winter:83-90.
- Bouwer, E., J. Mercer, M. Kavanaugh et F. DiGiano. 1988. Coping with groundwater contamination. J. Water Pollut. Control Fed. 60(8):1415-1427.
- Bradford, M.L. et R. Krishnamoorthy. 1991. Consider bioremediation for waste cleanup. Chem. Eng. Prog. 87(2):80-85.
- Brigham, W.E. 1974. Mixing equations in short laboratory cores. Soc. Pet. Eng. J. 14:91-99.
- Brown, R.A., R.D. Norris et G.R. Brubaker. 1985. Aquifer restoration with enhanced bioreclamation. Pollut. Eng. Nov:25-28.
- Cameron, D.R. et A. Klute. 1977. Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. Water Resour. Res. 13(1):183-188.
- Ceazan, M.L., E.M. Thurman et R.L. Smith. 1989. Retardation of ammonium and potassium transport through a contaminated sand and gravel aquifer: The role of cation exchange. Environ. Sci. Technol. 23(11):1402-1408.
- Celorie, J.A., S.L. Woods, T.S. Vinson et J.D. Istok. 1989. A comparison of sorption equilibrium distribution coefficients using batch and centrifugation methods. J. Environ. Qual. 18:307-313.
- Chatzis, I., N.R. Morrow et H.T. Lim. 1983. Magnitude and detailed structure of residual oil saturation. Soc. Eng. Pet. J. April:311-326.
- Eames, V. 1981. Influence of water saturation on oil retention under field and laboratory conditions. M.Sc. Thesis. University of Minnesota, 180 pp.

- Environnement Canada, Conservation et Protection. 1990. The DOE groundwater strategy: A management approach to the groundwater issue. 19 pp.
- Everts, C.J., R.S. Kanwar, E.C. Alexander Jr. et S.C. Alexander. 1989. Comparison of tracer mobilities under laboratory and field conditions. *J. Environ. Qual.* 18:491-498.
- Flathman, P.E., D.E. Jerger et L.S. Bottomley. 1989. Remediation of contaminated ground water using biological techniques. *Ground Water Monit. Rev.* Winter:105-119.
- Freeze, R.A. et J.A. Cherry. 1979. *Groundwater.* 604 pp., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Fried, J.J. et M.A. Combarous. 1971. Dispersion in porous media. In *Advances in Hydroscience*, Ven Te Chow (ed.), 7:169-282, Academic Press.
- Gamerdinger, A.P., R.J. Wagenet et M.Th. van Genuchten. 1990. Application of two-site/two-region models for studying simultaneous nonequilibrium transport and degradation of pesticides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:957-963.
- Gaston, L.A. et H.M. Selim. 1990. Transport of exchangeable cations in an aggregated clay soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:31-38.
- Goltz, M.N. et P.V. Roberts. 1986. Interpreting organic solute transport data from a field experiment using physical nonequilibrium models. *J. Contam. Hydrol.* 1:77-93.
- Grove, D.B. et W.W. Wood. 1979. Prediction and field verification of subsurface-water quality changes during artificial recharge, Lubbock, Texas. *Ground Water* 17(3):250-257.
- Helfferich, F. 1962. *Ion exchange.* McGraw-Hill, New York, 624 pp.
- Hendershot, W.H. et M. Duquette. 1986. A simple barium chloride method for determining cation exchange capacity and exchangeable cations. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:605-608.
- Hess, P.J. 1986. Ground-water use in Canada, 1981. NHRI papier no. 28, National Hydrology Research Institute, Inland Waters Directorate, Ottawa, Ont.
- Hill, A.D., I.H. Silberberg, M.P. Walsh, W.M. Breland, M.J. Humenick et R.S. Schechter. 1980. Restoration of uranium in-situ leaching sites. *Soc. Pet. Eng. J.* August:221-227.

- Hoag, G.E. et M.C. Marley. 1986. Gasoline residual saturation in unsaturated uniform aquifer materials. *J. Environ. Eng.* 112(3):586-604.
- Jardine, P.M., J.C. Parker et L.W. Zelazny. 1985. Kinetics and mechanisms of aluminium adsorption on kaolinite using a two-site nonequilibrium transport model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 49:867-873.
- Jardine, P.M. et D.L. Sparks. 1984. Potassium-calcium exchange in a multireactive soil system: I. Kinetics. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:39-45.
- Jardine, P.M., G.V. Wilson, et R.J. Luxmoore. 1988. Modeling the transport of inorganic ions through undisturbed soil columns from two contrasting watersheds. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 52:1252-1259.
- Jensen, J.R. 1984. Potassium dynamics in soil during steady flow. *Soil Sci.* 92:54-60.
- Keay, J. et A. Wild. 1961. The kinetics of cation exchange in vermiculite. *Soil Sci.* 92:54-60.
- Kindred, J.S. et M.A. Celia. 1989. Contaminant transport and biodegradation: 2. Conceptual model and test simulations. *Water Resour. Res.* 25(6):1149-1159.
- Konikow, L.F., et J.D. Bredehoeft. 1978. Computer model of two-dimensional solute transport and dispersion in ground water. *Automated Data Processing and Computations, Techniques of Water Resources Investigations of the U.S.G.S., 90 pp.* U.S. Geological Survey, Washington, D.C.
- Kool, J.B., J.C. Parker et L.W. Zelazny. 1989. On the estimation of cation exchange parameters from column displacement experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:1347-1355.
- Kreft, A. et A. Zuber. 1978. On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. *Chem. Eng. Sci.* 33:1471-1480.
- Lai, S-H. et J.J. Jurinak. 1972. Cation adsorption in one-dimensional flow through soils: A numerical solution. *Water Resour. Res.* 8(1):99-107.
- Lai, S-H., J.J. Jurinak et R.J. Wagenet. 1978. Multicomponent cation adsorption during convective-dispersive flow through soils: Experimental study. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 42:240-242.

- Lapidus, L. et 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.
- Lapinskas, J. 1989. Bacterial degradation of hydrocarbon contamination in soil and groundwater. *Chemistry & Industry Dec*:784-788.
- Lee, M.D., J.M. Thomas, R.C. Borden, P.B. Bedient et C.H. Ward. 1988. Bioremediation of aquifers contaminated with organic compounds. *Crit. Rev. Environ. Control* 18(1):29-89.
- Lee, M.D., J.T. Wilson et C.H. Ward. 1987. In situ restoration techniques for aquifers contaminated with hazardous wastes. *J. Hazard. Mater.* 14:71-82.
- Mackay, D.M., P.V. Roberts et J.A. Cherry. 1985. Transport of organic contaminants in groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 19(5):384-392.
- Mackay, J. 1988. The chemistry and modeling of soil contamination with petroleum. In E.J. Calabrese et P.T. Kosteki (eds.) *Soils contaminated by petroleum: Environmental and public health effects.* John Wiley & Sons, New York, N.Y. pp. 5-17.
- MacQuarrie, K.T.B., E.A. Sudicky et E.O. Frind. 1990. Simulation of biodegradable organic contaminants in groundwater: 1. Numerical formulation in principal directions. *Water Resour. Res.* 26(2):207-222.
- McKee, J.E., F.B. Laverty et R.M. Hertel. 1972. Gasoline in groundwater. *J. Water Pollut. Control Fed.* 44(2):293-303.
- Major, D.M., C.I. Mayfield et J.F. Barker. 1988. Biotransformation of benzene by denitrification in aquifer sand. *Ground Water* 26(1):8-14.
- Mansell, R.S., H.M. Selim, P. Kanchanasut, J.M. Davidson et J.G.A. Fiskell. 1977. Experimental and simulated transport of phosphorus through sandy soils. *Water Resour. Res.* 13(1):189-194.
- Molz, F.J., M.A. Widdowson et L.D. Benefield. 1986. Simulation of microbial growth dynamics coupled to nutrient and oxygen transport in porous media. *Water Resour. Res.* 22(8):1207-1216.
- Morgan, P. et R.J. Watkinson. 1989. Hydrocarbon degradation in soils and methods for soil biotreatment. *CRC Crit. Rev. Biotech.* 8(4):305-333.

- Murali, V. et L.A.G. Aylmore. 1983. Competitive adsorption during solute transport in soils: 1. Mathematical models. *Soil Sci.* 135(3):143-150.
- Nauman, E.B. 1981. Residence time distribution in systems governed by the dispersion equation. *Chem. Eng. Sci.* 36:957-966.
- Nielsen, D.R. et J.W. Biggar. 1961. Miscible displacement in soils: I. Experimental information. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* 25:1-5.
- Nkedi-Kizza, P., J.W. Biggar, H.M. Selim, M.Th. van Genuchten, P.J. Wierenga, J.M. Davidson et 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(8):1123-1130.
- Nkedi-Kizza, P., J.W. Biggar, M. Th. van Genuchten, P.J. Wierenga, H.M. Selim, J.M. Davidson et D.R. Nielsen. 1983. Modeling tritium and chloride transport through an aggregated oxisol. *Water Resour. Res.* 19(3):691-700.
- Nommick, H. et K. Vahtras. 1982. Retention and fixation of ammonium and ammonia in soils. In F.J. Stevenson (ed.), *Nitrogen in Agricultural Soils*, Madison, Wisconsin.
- O'Connor, D.J. et J.P. Connolly. 1980. The effect of concentration of adsorbing solids on the partition coefficient. *Water Res.* 14:1517-1523.
- Ogwada, R.A. et D.L. Sparks. 1986. Kinetics of ion exchange on clay minerals and soil: I. Evaluation of methods. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 50:1158-1162.
- Raymond, R.L., V.W. Jamison et J.O. Hudson. 1976a. Beneficial stimulation of bacterial activity in groundwaters containing petroleum products. *AIChE Symposium Series: I. Physical, Chemical Wastewater Treatment* 73(166):390-405.
- Raymond, R.L., J.O. Hudson et V.W. Jamison. 1976b. Oil degradation in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 31(4):522-535.
- Rao, P.S.C., J.M. Davidson, R.E. Jessup et H.M. Selim. 1979. Evaluation of conceptual models for describing nonequilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43:22-28.

- Rifai, H.S. et P.B. Bedient. 1987. Bioplume II - Two dimensional modeling for hydrocarbon biodegradation and in situ restoration. Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water: Prevention, Detection, and Restoration, Houston, Texas, pp. 431-450, National Water Well Association, Dublin, Ohio.
- Rubin, J. 1983. Transport of reacting solutes in porous media: relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reactions. *Water Resour. Res.* 19(5):1231-1252.
- Sawhney, B.L. 1966. Kinetics of cesium sorption by clay minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 30:565-569.
- Schweich, D., M. Sardin et J-P. Gaudet. 1983. Measurement of a cation exchange isotherm from elution curves obtained in a soil column: Preliminary results. *Soil. Sci Soc. Am. J.* 47:32-37.
- Selim, H.M., M.C. Amacher et I.K. Iskandar. 1989. Modeling the transport of chromium (VI) in soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53:996-1004.
- Selim, H.M., J.M. Davidson et R.S. Mansell. 1976. Evaluation of a two-site adsorption-desorption model for describing solute transport in soils. *Proc. Summer Comput. Simul. Conf.*, Washington, D.C. 12-14 July 1976. *Simul. Counc.*, LaJolla, CA. pp. 444-448.
- Selim, H.M., R. Schulin et H. Flühler. 1987. Transport and ion exchange of calcium and magnesium in an aggregated soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51:876-884.
- Simard, R.R., L.J. Evens et T.E. Bates. 1988. The effects of additions of CaCO<sub>3</sub> and P on the soil solution chemistry of a podzolic soil. *Can. J. Soil Sci.* 68:41-52.
- Simard, R.R., C.R. de Kimpe et J. Zizka. 1989. The kinetics of nonexchangeable potassium and magnesium release from Quebec soils. *Can. J. Soil Sci.* 69:663-675.
- Spain, J.C., J.D. Milligan, D.C. Downey et J.K. Slaughter. 1989. Excessive bacterial decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> during enhanced biodegradation. *Ground Water* 27(2):163-167.
- Sparks, D.L. 1986. *Soil physical chemistry*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp. 308.
- Sparks, D.L. 1989. *Kinetics of soil chemical processes*. Academic Press, San Diego, California, pp. 210.



- Sparks, D.L. et P.M. Jardine. 1984. Comparison of kinetic equations to describe potassium-calcium exchange in pure and in mixed systems. *Soil Sci.* 138(2):115-122.
- Sparks, D.L., L.W. Zelazny et D.C. Martens. 1980. Kinetics of potassium desorption in soil using miscible displacement. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:1205-1208.
- Sposito, G. 1984. *The surface chemistry of soils.* Oxford University Press, New York, 234 pp.
- Srinivasan, P. et J.W. Mercer. 1988. Simulation of biodegradation and sorption processes in ground water. *Ground Water* 26(4):475-487.
- Staps, J.J.M. 1989. International evaluation of in-situ bioremediation of contaminated soil and groundwater. Final Fellowship report for the Third International Meeting of the NATO/CCMS pilot study on "Demonstration of Remedial Action Technologies for Contaminated Land and Groundwater", Nov.6-9, Montreal, Canada, p. 1-23.
- Starr, R.C., R.W. Gillham et E.A. Sudicky. 1985. Experimental investigation of solute transport in stratified porous media: 2. The reactive case. *Water Resour. Res.* 21(7):1043-1050.
- Testa, S.M. et M.T. Paczkowski. 1989. Volume determination and recovery of free hydrocarbon. *Ground Water Monit. Rev.* Winter:120-128.
- Thomas, J.M., V.R. Gordy, S. Fiorenza et C.H. Ward. 1990. Biodegradation of BTEX in surface materials contaminated with gasoline: Granger Indiana. *Water Sci. Technol.* 22(6):53-62.
- Thomas, J.M. et C.H. Ward. 1989. In situ bioremediation of organic contaminants in the subsurface. *Environ. Sci. Technol.* 23(7):760-765.
- Travis, C.C. et E.L. Etnier. 1981. A survey of sorption relationships for reactive solutes in soil. *J. Environ. Qual.* 10(1):8-17.
- Valocchi, A.J. 1981. Transport of ion-exchanging solutes during groundwater recharge. Ph.D. Thesis. Stanford University, 247 pp.
- Valocchi, A.J., P.V. Roberts, G.A. Parks et R.L. Street. 1981. Simulation of the transport of ion-exchanging solutes using laboratory-determined chemical parameter values. *Ground Water* 19(6):601-607.

- van Genuchten, M.Th. et P.J. Wierenga. 1976. Mass transfer studies in sorbing porous media: I. Analytical solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 40:473-480.
- van Genuchten, M.Th. et J.C. Parker. 1984. Boundary conditions for displacement experiments through short laboratory soil columns. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:703-708.
- van Genuchten, M.Th. et R.W. Cleary. 1979. Movement of solutes in soil: computer-simulated and laboratory results. In G.H. Bolt (ed.), *Soil Chemistry: B. Physico-Chemical Models*, New York. pp. 349-386.
- Villeneuve, J.-P., P.G.C. Campbell, D. Isabel et L. Wilson. 1984. Étude de la compréhension des phénomènes de contamination des eaux souterraines au Québec par les pesticides. Université du Québec, INRS-Eau, Rapport no. 178, 310 pp.
- Villeneuve, J.-P., P. Lafrance, O. Banton, C. Robert et P. Fréchette. 1988. A sensitivity analysis of adsorption and degradation parameters in the modeling of pesticide transport in soils. *J. Contaminant Hydrol.* 3:77-96.
- Voice, T.C. et W.J. Weber, Jr. 1985. Sorbent concentration effects in liquid/solid partitioning. *Environ. Sci. Technol.* 19:789-796.
- Wheeler, M.F., C.N. Dawson, P.B. Bedient, C.Y. Chiang, R.C. Borden et H.S. Rifai. 1987. Numerical simulation of microbial biodegradation of hydrocarbon in ground water. Proceedings of the AGWSE/IGWMC Conference on Solving Ground Water Problems with Models, Feb. 1987, Denver, CO, pp. 92-109, National Water Well Association, Dublin, Ohio.
- Widdowson, M.A., F.J. Molz et L.D. Benefield. 1987. Development and application of a model for simulating microbial growth dynamics coupled to nutrient and oxygen transport in porous media. Proceedings of the AGWSE/IGWMC Conference on Solving Groundwater Problems with Models, Feb. 1987, Denver, CO, pp. 28-51, National Water Well Association, Dublin, Ohio.
- Widdowson, M.A., F.J. Molz et L.D. Benefield. 1988. A numerical transport model for oxygen- and nitrate-based respiration linked to substrate and nutrient availability in porous media. *Water Resour. Res.* 24(9):1553-1565.
- Wilson, S.B. et R.A. Brown. 1989. In situ bioreclamation: a cost effective technology to remediate subsurface organic contamination. *Ground Water Monit. Rev.* Winter:173-179.

**ANNEXE A**

**CALCULS**

## A-1. CINÉTIQUE DE L'ADSORPTION

### A-1.1 Quantité de $\text{NH}_4^+$ adsorbé

$C_o$  = concentration de  $\text{NH}_4^+$  dans la solution de départ (mg/l)

$C$  = concentration de  $\text{NH}_4^+$  dans la solution à la fin de la période de contact (mg/l)

$V_o$  = volume de solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ajouté aux tubes à centrifuger contenant l'échantillon de sol ainsi que le surnageant résiduel (ml)

$V_s$  = volume de surnageant résiduel (ml)

$V$  = volume de solution en contact avec le sol (ml)

$Q_i$  = quantité de  $\text{NH}_4^+$  dans la solution de départ ( $\mu\text{g}$ )

$Q_f$  = quantité de  $\text{NH}_4^+$  dans la solution à la fin de la période de contact ( $\mu\text{g}$ )

$Q_a$  = quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé par 2 g de sol ( $\mu\text{g}$ )

$\bar{Q}_a$  = quantité moyenne de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé par g de sol ( $\mu\text{g/g}$  sol)

$t$  = période de contact (h)

$\text{MÉQ-NH}_4^+$  = milliéquivalent (MÉQ) de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé par g de sol

### Données expérimentales

#ID	t	$V_s$	$V_o$	V	C	$C_o$
46	0.25	1.20	20.56	21.76	151.8	180.4
47	0.25	1.42	20.50	21.92	151.4	180.4
48	0.25	1.37	20.56	21.93	151.4	180.4
49	0.25	1.44	20.67	22.11	150.7	180.4
50	0.25	1.30	20.49	21.79	150.2	180.4
51	0.25	1.46	20.59	22.03	151.5	180.4

1. Calcul de la quantité de  $\text{NH}_4^+$  dans la solution de départ ( $Q_i$ ):

$$Q_i = C_0(\text{mg/l}) \times V_0(\text{ml}) \times 1(\text{l})/1000(\text{ml}) \times 1000(\mu\text{g})/(\text{mg})$$

pour #ID 46:

$$\begin{aligned} Q_i &= 180.4 \times 20.56 \\ &= 3\,709 \mu\text{g} \end{aligned}$$

2. Calcul de la quantité de  $\text{NH}_4^+$  dans la solution à la fin de la période de contact ( $Q_f$ ):

$$Q_f = C(\text{mg/l}) \times V(\text{ml}) \times 1(\text{l})/1000(\text{ml}) \times 1000(\mu\text{g})/(\text{mg})$$

pour #ID 46:

$$\begin{aligned} Q_f &= 151.8 \times 21.76 \\ &= 3\,303 \mu\text{g} \end{aligned}$$

3. Calcul de la quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé par 2 g de sol ( $Q_a$ ):

$$Q_a = Q_i - Q_f$$

pour #ID 46:

$$\begin{aligned} Q_a &= 3709 - 3303 \\ &= 406 \mu\text{g} \end{aligned}$$

4. Répéter les étapes 1 à 3 afin de calculer les valeurs de  $Q_a$  pour les #ID 47 à 51.

Résultats des calculs

#ID	Q <sub>f</sub>	Q <sub>i</sub>	Q <sub>a</sub>
46	3 709	3 303	406
47	3 698	3 319	379
48	3 709	3 320	389
49	3 729	3 332	397
50	3 696	3 273	423
51	3 714	3 338	376

5. Calcul de la quantité moyenne de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbé par g de sol (Q<sub>a</sub>) à t = 0.25 h:

$$\begin{aligned}\bar{Q}_a &= (\Sigma Q_a / 6) (\mu\text{g}) \times 1(\text{échantillon}) / 2(\text{g sol}) \\ &= 2370 / 6 \times 1/2 \\ &= 197.5 \mu\text{g/g sol}\end{aligned}$$

6. Calcul du milliéquivalent (MÉQ) de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> adsorbé par g de sol à t = 0.25 h (MÉQ-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>):

$$\begin{aligned}\text{MÉQ-NH}_4^+ &= \bar{Q}_a (\mu\text{g/g sol}) \times 1(\text{mg}) / 1000 (\mu\text{g}) \times 1(\text{MÉQ}) / 18 \text{ mg} \\ &= 197.5 \times 1/1000 \times 1/18 \\ &= .011 \text{ MÉQ/g sol}\end{aligned}$$

A-1.2 Quantité de Ca<sup>2+</sup> désorbé

C<sub>o</sub> = concentration de Ca<sup>2+</sup> dans le surnageant résiduel (mg/l)

C = concentration de Ca<sup>2+</sup> dans la solution à la fin de la période de contact (mg/l)

V<sub>o</sub> = volume de solution de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> ajouté aux tubes à centrifuger contenant l'échantillon de sol ainsi que le surnageant résiduel (ml)

V<sub>s</sub> = volume de surnageant résiduel (ml)

V = volume de solution en contact avec le sol (ml)

Q<sub>i</sub> = quantité de Ca<sup>2+</sup> en contact avec le sol à t = 0 (µg)

Q<sub>f</sub> = quantité de Ca<sup>2+</sup> dans la solution à la fin de la période de contact (µg)

Q<sub>a</sub> = quantité de Ca<sup>2+</sup> désorbé par 2 g de sol (µg)

$\bar{Q}_a$  = quantité moyenne de Ca<sup>2+</sup> désorbé par g de sol (µg/g)

t = période de contact (h)

MÉQ-Ca<sup>2+</sup> = milliéquivalent (MÉQ) de Ca<sup>2+</sup> désorbé par g de sol

Données expérimentales

#ID	t	V <sub>s</sub>	V <sub>o</sub>	V	C	C <sub>o</sub>
46	0.25	1.20	20.56	21.76	22.3	129.5
47	0.25	1.42	20.50	21.92	23.5	129.5
48	0.25	1.37	20.56	21.93	22.7	129.5
49	0.25	1.44	20.67	22.11	21.1	129.5
50	0.25	1.30	20.49	21.79	23.4	129.5
51	0.25	1.46	20.59	22.03	22.0	129.5

1. Calcul de la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  en contact avec le sol à  $t = 0$  ( $Q_i$ ):

$$Q_i = C_0(\text{mg/l}) \times V_s(\text{ml}) \times 1(\text{l})/1000(\text{ml}) \times 1000(\mu\text{g})/(\text{mg})$$

pour #ID 46:

$$\begin{aligned} Q_i &= 129.5 \times 1.20 \\ &= 155 \mu\text{g} \end{aligned}$$

2. Calcul de la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  dans la solution à la fin de la période contact ( $Q_f$ ):

$$Q_f = C(\text{mg/l}) \times V(\text{ml}) \times 1(\text{l})/1000(\text{ml}) \times 1000(\mu\text{g})/(\text{mg})$$

pour #ID 46:

$$\begin{aligned} Q_f &= 22.3 \times 21.76 \\ &= 485 \mu\text{g} \end{aligned}$$

3. Calcul de la quantité de  $\text{Ca}^{2+}$  désorbé par 2 g de sol ( $Q_a$ ):

$$Q_a = Q_f - Q_i$$

pour #ID 46:

$$\begin{aligned} Q_a &= 485 - 155 \\ &= 330 \mu\text{g} \end{aligned}$$

4. Répéter les étapes 1 à 3 afin de calculer les valeurs de  $Q_a$  pour les #ID 47 à 51.



Résultats des calculs

#ID	Q <sub>r</sub>	Q <sub>i</sub>	Q <sub>a</sub>
46	485	155	330
47	515	184	331
48	498	177	321
49	467	186	280
50	510	168	342
51	485	189	296

5. Calcul de la quantité moyenne de Ca<sup>2+</sup> désorbé par g de sol ( $\bar{Q}_a$ ) à t = 0.25 h:

$$\begin{aligned}\bar{Q}_a &= (\sum Q_a / 6) (\mu\text{g}) \times 1(\text{échantillon}) / 2(\text{g sol}) \\ &= 1900 / 6 \times 1 / 2 \\ &= 158.3 \mu\text{g/g sol}\end{aligned}$$

6. Calcul du milliéquivalent (MÉQ) de Ca<sup>2+</sup> désorbé par g de sol à t = 0.25 h (MÉQ-Ca<sup>2+</sup>):

$$\begin{aligned}\text{MÉQ-Ca}^{2+} &= \bar{Q}_a (\mu\text{g/g sol}) \times 1(\text{mg}) / 1000 (\mu\text{g}) \times 2 (\text{MÉQ}) / 40\text{mg} \\ &= 158.3 \times 1 / 1000 \times 2 / 40 \\ &= 0.0079 \text{ MÉQ/g sol}\end{aligned}$$

**A-2. ISOTHERME D'ADSORPTION DE  $\text{NH}_4^+$  ET ISOTHERME DE DÉSORPTION DE  $\text{Ca}^{2+}$ : MÉTHODE EN SYSTÈME STATIQUE**

Afin de calculer l'isotherme d'adsorption de  $\text{NH}_4^+$  et celle de désorption de  $\text{Ca}^{2+}$ , les étapes suivants ont été effectués:

- La quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé et celle de  $\text{Ca}^{2+}$  désorbé ( $\bar{Q}_a$ ) a été calculée à plusieurs concentrations de  $\text{NH}_4^+$  en solution en équilibre avec le sol. Les concentrations de  $\text{NH}_4^+$  à l'équilibre variaient entre 0.0 et 160.0 mg/l  $\text{NH}_4^+$ .
- Les valeurs de  $\bar{Q}_a$  pour  $\text{NH}_4^+$  et pour  $\text{Ca}^{2+}$  ont été calculées de la même manière que décrit à la section A-1. La seule différence était que trois échantillons ont été considérés pour chaque concentration initiale de  $\text{NH}_4^+$ , au lieu de six.

**A-3. ISOTHERME D'ADSORPTION DE  $\text{NH}_4^+$ : MÉTHODE EN SYSTÈME DYNAMIQUE**

CDF = courbe de fuite

$A-\text{NO}_3^-$  = aire au-dessus de la CDF de  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{h} \cdot \text{mg}/\text{l}$ )

$A-\text{NH}_4^+$  = aire au-dessus de la CDF de  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{h} \cdot \text{mg}/\text{l}$ )

$q$  = débit de la solution de  $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{CaCl}_2$  passant à travers la colonne ( $\text{ml}/\text{h}$ )

$Q_r\text{-mg-NO}_3^-$  = quantité, en milligramme, de  $\text{NO}_3^-$  retenu dans la colonne de sol (mg)

$Q_r\text{-mmol-NO}_3^-$  = quantité, en millimole, de  $\text{NO}_3^-$  retenu dans la colonne de sol (mmol)

$Q_r\text{-mg-NH}_4^+$  = quantité, en milligramme, de  $\text{NH}_4^+$  retenu dans la colonne de sol (mg)

$Q_r\text{-mmol-NH}_4^+$  = quantité, en millimole, de  $\text{NH}_4^+$  retenu dans la colonne de sol (mmol)

$Q_{\text{ads}}\text{-mg-NH}_4^+$  = quantité, en milligramme, de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé par le sol (mg)

$Q_{\text{ads}}\text{-mmol-NH}_4^+$  = quantité, en millimole, de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé par le sol (mmol)

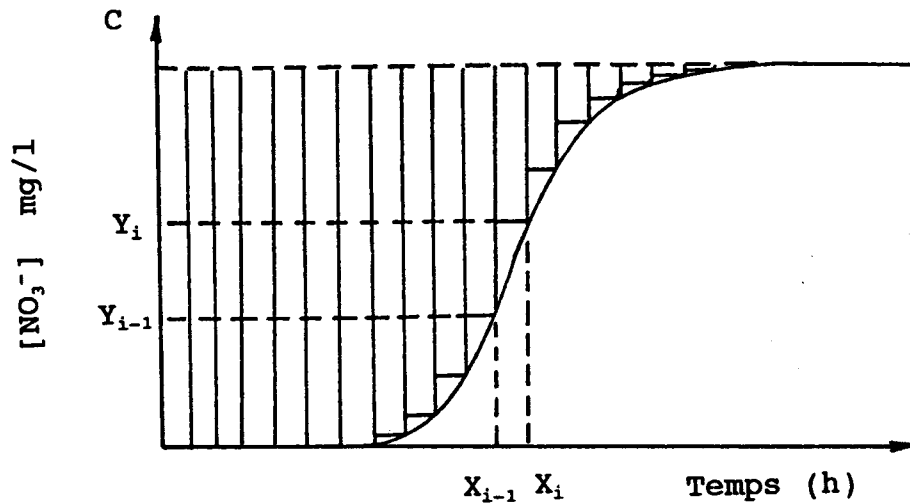
$V_p$  = volume de pore de la colonne de sol (ml)

$Q_a$  = quantité, en microgrammes, de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé par gramme de sol ( $\mu\text{g}/\text{g}$  sol)

$C-\text{NO}_3^-$  = concentration de  $\text{NO}_3^-$  dans la solution passant à travers la colonne

Pour chaque concentration de  $\text{NH}_4^+$  utilisée dans cette expérience, la quantité de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé ( $\mu\text{g/g}$ ) a été calculée à partir des courbes de fuite (CDF) de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$  afin d'obtenir l'isotherme d'adsorption. Les étapes suivantes ont été effectuées en utilisant le logiciel LOTUS 123:

1. Calcul de l'aire au-dessus de la courbe de fuite de  $\text{NO}_3^-$  ( $A-\text{NO}_3^-$ ):



$$A_i-\text{NO}_3^- = (x_i-x_{i-1}) \times (C-y_i) + [(x_i-x_{i-1}) \times (y_i-y_{i-1})] / 2$$

$$= (h \cdot \text{mg/l})$$

$$A-\text{NO}_3^- = \sum A_i (h \cdot \text{mg/l})$$

2. Calcul de la quantité, en milligramme, de  $\text{NO}_3^-$  retenu dans la colonne ( $Q_r-\text{mg}-\text{NO}_3^-$ ):

$$Q_r-\text{mg}-\text{NO}_3^- = A-\text{NO}_3^- (h \cdot \text{mg/l}) \times q (\text{ml/h}) \times 1 (\text{l}) / 1000 (\text{ml})$$

$$= \text{mg}$$

3. Calcul de la quantité en millimole de  $\text{NO}_3^-$  retenu dans la colonne ( $Q_r-\text{mmol}-\text{NO}_3^-$ ):

$$Q_r-\text{mmol}-\text{NO}_3^- = Q_r-\text{mg}-\text{NO}_3^- (\text{mg}) \times 1 (\text{mmol}) / 62 (\text{mg})$$

$$= \text{mmol}$$

4. Calcul du volume de pore de la colonne de sol ( $V_p$ ):

Puisque  $\text{NO}_3^-$  n'est pas un ion échangeable, la quantité de  $\text{NO}_3^-$  retenue dans la colonne est la quantité présente dans le volume de pore. Donc:

$$V_p = Q_r\text{-mg-NO}_3^-(\text{mg}) \times 1(\text{l})/C\text{-NO}_3^-(\text{mg}) \times 1000(\text{ml})/(1) \\ = \text{ml}$$

5. Calcul de la quantité en milligramme de  $\text{NH}_4^+$  retenu dans la colonne ( $Q_r\text{-mg-NH}_4^+$ ):

Celle-ci est calculée en effectuant les étapes 1. et 2. et en utilisant les données de la CDF de  $\text{NH}_4^+$  au lieu des données de la CDF de  $\text{NO}_3^-$ .

6. Calcul de la quantité en millimole de  $\text{NH}_4^+$  retenu dans la colonne ( $Q_r\text{-mmol-NH}_4^+$ ):

$$Q_r\text{-mmol-NH}_4^+ = Q_r\text{-mg-NH}_4^+(\text{mg}) \times 1(\text{mmol})/18(\text{mg}) \\ = \text{mmol}$$

7. Calcul de la quantité en milligrammes de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé par le sol ( $Q_{\text{ads}}\text{-mg-NH}_4^+$ ):

$$Q_{\text{ads}}\text{-mmol-NH}_4^+ = Q_r\text{-mmol-NH}_4^+(\text{mmol}) - Q_r\text{-mmol-NO}_3^-(\text{mmol}) \\ = \text{mmol}$$

$$Q_{\text{ads}}\text{-mg-NH}_4^+ = Q_{\text{ads}}\text{-mmol-NH}_4^+(\text{mmol}) \times 18(\text{mg})/1(\text{mmol}) \\ = \text{mg}$$

8. Calcul de la quantité en microgramme de  $\text{NH}_4^+$  adsorbé par g de sol ( $Q_a$ ):

$$Q_a = Q_{\text{ads}}\text{-mg-NH}_4^+(\text{mg}) \times 1000(\mu\text{g})/\text{mg} \times 1(\text{colonne})/39 \text{ g sol} \\ = (\mu\text{g/g sol})$$

**A-4. CALCUL DU CONTENU EN EAU DANS LE SOL ( $\theta$ )**

Le calcul de la valeur de  $\theta$  pour les colonnes utilisées lors de la détermination de l'isotherme d'adsorption, ainsi que lors de l'expérience de transport de  $\text{NO}_3^-$  et de  $\text{NH}_4^+$ , est présenté ci-après:

1. Calcul du volume de pore dans la colonne ( $V_p$ ) (voir l'étape 4. de la section A-3).
2.  $\theta = V_p / \text{volume de sol dans la colonne.}$

**ANNEXE B**

**LISTING DU LOGICIEL SOLUTE**

```
10 REM *****
15 REM *
20 REM *          program: "DNEDI.BAS"          *
25 REM *          version: IBM-PC 1.0 <January,1985> *
30 REM *
35 REM *
40 REM *          by: MILOVAN S. BELJIN          *
45 REM *
50 REM *          HOLCOMB RESEARCH INSTITUTE - IGWMC *
55 REM *          INDIANAPOLIS, INDIANA 46208 *
60 REM *
65 REM *
70 REM * THIS PROGRAM CALCULATES THE CONCENTRATION DISTRIBUTION *
75 REM * IN A SEMI-INFINITE COLUMN, FIRST TYPE BOUNDARY CONDITION. *
80 REM * BASED ON THE OGATA & BANKS SOLUTION (1961). *
85 REM *
90 REM *****
95 REM
100 DIM X(41),T(11),C(11,41)
105 SCREEN 0,0,0: WIDTH 80: COLOR 2,0,0: KEY OFF: CLS
110 LOCATE 3,18: PRINT "DNEDI.BAS has several options: "
115 LOCATE 7,15: PRINT "1. INTERACTIVE"
120 LOCATE 8,15: PRINT "   For preliminary analysis."
125 LOCATE 10,15: PRINT "2. INTERACTIVE & PRINTER"
130 LOCATE 11,15: PRINT "   If you need a hard copy of input data"
135 LOCATE 12,15: PRINT "   and results."
140 LOCATE 14,15: PRINT "3. EXIT TO MAIN MENU"
145 LOCATE 20,22: INPUT "YOUR CHOICE ";CH1X
150 IF CH1X=1 THEN AS="SCRN:"
155 IF CH1X=2 THEN AS="LPT1:"
160 IF CH1X=3 THEN RUN "MENU.BAS"
165 OPEN AS FOR OUTPUT AS #1
170 REM *****
175 REM          ...ENTERING INPUT DATA...
180 CLS: REM
185 LOCATE 10,10
190 INPUT "WHAT UNITS : <1> METRIC or <2> ENGLISH ";CH2X
195 IF CH2X=2 GOTO 205
200 UN1$=" m/d" : UN2$=" m " : UN3$=" ppm" : UN4$=" d " : GOTO 210
205 UN1$=" ft/d" : UN2$=" ft" : UN3$=" ppm" : UN4$=" d "
210 CLS: REM
215 PRINT TAB(15)"SOLUTE TRANSPORT IN A SEMI-INFINITE COLUMN"
220 PRINT TAB(15)STRING$(42,"*"): PRINT : PRINT
225 IF CH1X=1 GOTO 250
230 LINE INPUT " USER: ";US$
235 LINE INPUT " LOCATION: ";L$
240 LINE INPUT " DATE: ";D$
245 PRINT : PRINT
250 INPUT " Darcy VELOCITY.....[m/d] or [ft/d] ";V
255 INPUT " EFFECTIVE POROSITY..... ";N
260 INPUT " LONGITUDINAL DISPERSIVITY.....[m ] or [ft] ";AL
265 INPUT " RETARDATION FACTOR..... ";R
270 INPUT " INITIAL CONCENTRATION .....[ppm] ";C1
275 INPUT " CONCENTRATION AT THE SOURCE.....[ppm] ";C0
280 INPUT " DISTANCE INCREMENT DELX.....[m ] or [ft] ";DELX
285 INPUT " NUMBER OF DISTANCE INCREMENTS.....[ max 40 ] ";INC
290 INPUT " INITIAL TIME.....[d ] ";T0
295 INPUT " TIME INCREMENT DELT.....[d ] ";DELT
300 INPUT " NUMBER OF TIME INCREMENTS.....[ max 10 ] ";NR
```



```
305 LOCATE 24,9
310 INPUT "DO YOU WANT TO CHANGE THE DATA: <RETURN> NO; <1> YES ";CH3%
315 IF CH3%=1 GOTO 210
320 CLS: REM -----
325 PRINT TAB(18)"SOLUTE TRANSPORT IN A SEMI-INFINITE COLUMN"
330 PRINT TAB(18) STRING$(42,"*"); PRINT #1,; PRINT #1,
335 IF CH1%=1 GOTO 420
340 LPRINT TAB(12) "*****"
345 LPRINT TAB(12) "*
350 LPRINT TAB(12) "* ONE-DIMENSIONAL SOLUTE TRANSPORT EQUATION *
355 LPRINT TAB(12) "* FIRST-TYPE BOUNDARY CONDITION *
360 LPRINT TAB(12) "*
365 LPRINT TAB(12) "* MODEL: ONED1.BAS *
370 LPRINT TAB(12) "*
375 LPRINT TAB(12) "*****"
380 LPRINT: LPRINT
385 PRINT #1,TAB(12)"USER: ";US$
390 PRINT #1,TAB(12)"-----"
395 PRINT #1,TAB(12)"LOCATION: ";L$
400 PRINT #1,TAB(12)"-----"
405 PRINT #1,TAB(12)"DATE: ";D$
410 PRINT #1,TAB(12)"-----"
415 PRINT #1,; PRINT #1,
420 PRINT #1,TAB(28)"INPUT DATA: "; PRINT #1,; PRINT #1,
425 PRINT #1,TAB(12) USING "DARCY VELOCITY.....:####.## ";V;
430 PRINT #1,UN1$
435 PRINT #1,TAB(12) "EFFECTIVE POROSITY.....: ";N
440 PRINT #1,TAB(12) USING "LONGITUDINAL DISPERSIVITY.....:####.## ";AL;
445 PRINT #1,UN2$
450 PRINT #1,TAB(12) USING "RETARDATION FACTOR.....:####.## ";R
455 PRINT #1,TAB(12) USING "INITIAL CONCENTRATION.....:####.## ";CI;
460 PRINT #1,UN3$
465 PRINT #1,TAB(12) USING "CONCENTRATION AT THE SOURCE.....:####.## ";CO;
470 PRINT #1,UN3$
475 PRINT #1,TAB(12) USING "DISTANCE INCREMENT DELX.....:####.## ";DELX;
480 PRINT #1,UN2$
485 PRINT #1,TAB(12) USING "NUMBER OF DISTANCE INCREMENTS.....:#### ";NC
490 PRINT #1,TAB(12) USING "INITIAL TIME.....:####.## ";TO;
495 PRINT #1,UN4$
500 PRINT #1,TAB(12) USING "TIME INCREMENT DELT.....:####.## ";DELT;
505 PRINT #1,UN4$
510 PRINT #1,TAB(12) USING "NUMBER OF TIME INCREMENTS.....:#### ";NR
515 IF CH1%=2 GOTO 555
520 REM -----
525 LOCATE 24,23,0: COLOR 16,7,0
530 PRINT "Press Space Bar to Continue...";COLOR 2,0,0
535 MT$=INKEY$:IF MT$="" THEN 535 ELSE IF MT$=" " THEN GOTO 550 ELSE 535
540 REM *****
545 REM ...THE MAIN PROGRAM...
550 CLS: REM -----
555 LOCATE 10,24: PRINT "... PLEASE WAIT FOR A MOMENT ..."
560 V=V/N: D=AL+V: DR=D+R: NR=NR+1
565 VD=V/D: DELC=CO-CI
570 X(1)=DELX: T(1)=TO
575 A1=.0705230784#: A2=.0422820123#: A3=.0092705272#
580 A4=1.520143E-04: A5=2.765672E-04: A6=4.30638E-05
585 PRINT #1,
590 FOR I=1 TO NR
595 T=T(I)
600 FOR J=1 TO NC
```

```
605      X=X(J)
610      RX=R*X
615      VT=V*T
620      DRT=2*SDR(DR*T)
625      ARG=(RX-VT)/DRT
630      GOSUB 900
635      C(I,J)=CI+.5*DELC*ERFC
640      ARG=(RX+VT)/DRT
645      GOSUB 880
650      C(I,J)=C(I,J)+.5*DELC*EXP(VDX)*ERFC
655      LOCATE 13,20
660      PRINT "NOW PROCESSING ROW: ";I;PRINT " AND COLUMN: ";J
665      X(J+1)=X+DELX
670      NEXT J
675      T(I+1)=T+DELT
680 NEXT I
685 REM .....
690 REM ...FORMATTING THE OUTPUT...
695 CLS: REM -----
700 H=FIX(NC/5): P=H+1
705 R=NC-H*5: IF R=0 THEN P=H
710 PRINT #1,CHR$(12);
715 PRINT #1,STRING$(33,"*");" RESULTS ";STRING$(35,"*")
720 PRINT #1,
725 PRINT #1,"<-----> distance X          CONCENTRATION in ug/l (ppm)"
730 PRINT #1,"!": PRINT #1,"v time"
735 FOR S=1 TO P
740 PRINT #1,: PRINT #1,: PRINT #1,
745 IF S=P AND R>0 THEN L5=R ELSE L5=S
750 PRINT #1,TAB(13) " ";
755 FOR K=1 TO L5
760 MIL=MIL+1
765 PRINT #1,USING "*****.##";X(MIL):: PRINT #1,UN2%;
770 NEXT K
775 PRINT #1,: PRINT #1,
780 FOR I=1 TO NR
785 J=(S-1)*5
790 PRINT #1,USING "****.## ";T(I):: PRINT #1,UN4%;
795 FOR L=1 TO L5
800 J=J+1
805 IF C(I,J)<.0001 THEN C(I,J)=0'
810 PRINT #1,USING "*****.####";C(I,J);
815 NEXT L
820 PRINT #1,""
825 NEXT I
830 IF CHIX=2 GOTO 860
835 REM -----
840 LOCATE 24,23,0: COLOR 16,7,0
845 PRINT "Press Space Bar to Continue...";COLOR 2,0,0
850 MT$=INKEY$:IF MT$="" THEN 850 ELSE IF MT$=" " THEN GOTO 855 ELSE 850
855 CLS: REM -----
860 NEXT S
865 CLS: PRINT #1,CHR$(12);
870 CLOSE #1
875 GOTO 945
```