

Modélisation de l'évolution des sols liée à des processus hydrologiques et géochimiques

A. Samouëlian₍₁₎, S. Cornu₍₁₎, A. Bruand₍₂₎ et G. Richard₍₁₎

(1) INRA, UR0272 Science du sol, Centre de recherche d'Orléans, BP 20619, 45166 Olivet cedex, France

(2) Université d'Orléans - CNRS, Institut des Sciences de la Terre d'Orléans (ISTO), UMR 6113, 1A rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2, France

RÉSUMÉ

Les sols représentent un compartiment clé des écosystèmes terrestres qui évoluent en permanence sous l'effet de forçages extérieurs (homme et changement global notamment). Pour pouvoir prédire ces évolutions il est nécessaire de mettre au point des outils de modélisation capable de prendre en compte les circulations de la solution du sol pour rendre compte de l'impact d'événements climatiques extrêmes ou de pratiques culturales. Seules des modélisations couplant fonctionnement géochimique et transfert d'eau et de solutés répondent à cette exigence. Différents degrés de complexité existent au sein de ces modélisations. Nous avons distingué les approches empiriques des approches mécanistes et discuté les avantages et inconvénients des différentes approches. Parmi les différentes options de modélisation existant dans la littérature, les modèles mécanistes couplés géochimie-transfert d'eau et de solutés semblent être les plus à même de modéliser l'évolution des sols liée à des processus hydrologiques et géochimiques. Ils sont en effet les seuls, à notre connaissance, à pouvoir simultanément : 1) appréhender les différents mécanismes chimiques mis en jeu lors de l'évolution des sols, 2) s'adapter aux changements de conditions physico-chimiques du milieu, et 3) fonctionner en conditions hydriques saturée et non saturée. Ils nécessitent néanmoins une adaptation à la problématique de la pédogenèse : 1) les bases de données du module de géochimie doivent être compatibles avec les minéraux des sols, 2) les interactions et rétroactions entre les phases solide et liquide doivent être intégrées, 3) l'organisation emboîtée des sols doit être prise en compte. Certains processus sont encore mal ou peu pris en compte, notamment le transfert de particules et les processus biologiques.

Mots clés

Pédogenèse, revue bibliographique, modélisation, sol, forçage externes.

SUMMARY**MODELLING SOIL EVOLUTION RELATED TO HYDROLOGICAL AND GEOCHEMICAL PROCESSES**

Soils are non-renewable parts of our natural heritage that have evolved through time in response to human activities and in recent decades to global warming. To predict this soil evolution requires the development of modelling tools that also include the hydrological cycle. In this way, impacts of extreme climatic events or of soil management practices can be integrated. Only approaches in which models of geochemistry and of water and solute transfer are coupled enable this to be done. Different degrees of complexity exist in these modelling approaches and we distinguish between empirical and mechanistic approaches. Advantages and limits of each approach are discussed. We demonstrate that the mechanistic approach is the most appropriate for modelling soil evolution due to hydrologic or geochemical processes. From our knowledge, it is the only possibility that permits simultaneous consideration of: (1) the different chemical processes that occur in soil evolution, (2) changes in the physical-chemical conditions, and (3) saturated and unsaturated flow conditions. Nevertheless, these modelling approaches must be adapted to the specific problems of pedogenesis as follows: (a) the databases of the geochemical module must be compatible with the soil minerals present; (b) any interactions and feedback between the solid and liquid phases must be integrated; and (c) the "nested" organization of soils must be taken into account. Certain processes are still poorly or not at all included; in particular, clay illuviation and most biological interactions.

Key-words

Pedogenesis, review, modelling, soil, external forcing variables

RESUMEN**MODELIZACIÓN DE LA EVOLUCIÓN DE LOS SUELOS LIGADA A PROCESOS HIDROLÓGICOS Y GEOQUÍMICOS**

Los suelos representan un compartimento clave de los ecosistemas terrestres que evolucionan en permanencia bajo efecto de fuerzas exteriores (hombre y cambio global en particular). Para poder predecir estas evoluciones es necesario de construir herramientas de modelización capaces de tomar en cuenta las circulaciones de la solución del suelo para dar cuenta del impacto de eventos climáticos extremos o de prácticas agrícolas. Solas modelizaciones que acoplan funcionamiento geoquímico y transferencias de agua y de soluciones responden a esta exigencia. Diferentes grados de complejidad existen al seno de estas modelizaciones. Distinguimos enfoques empíricos y enfoques mecanistas y discutamos los ventajas y los inconvenientes de los diferentes enfoques. Dentro de las diferentes opciones de modelización que existe en la literatura, los modelos mecanistas acoplados geoquímica – transferencia del agua y de soluciones parecen ser los más adecuados para modelizar la evolución reciente de los suelos. Son los únicos, a nuestro conocimiento, que pueden simultáneamente: 1) comprender los diferentes mecanismos químicos puestos en juego durante la evolución de los suelos. 2) adaptarse a los cambios de condiciones físico – químicas del medio, 3) funcionar en condiciones hídricas saturada y no saturada. Necesitan a pesar una adaptación a la problemática de la pedogénesis: 1) los bancos de datos del módulo geoquímico deben ser compatibles con los minerales del suelo, 2) las interacciones y retroacciones entre las fases sólidas y líquidas deben ser integradas, 3) se necesita tomar en cuenta la organización embalsada de los suelos. Algunos procesos son todavía mal o poco tomados en cuenta, en particular la transferencia de partículas y los procesos químicos.

Palabras clave

Pedogénesis, estudio bibliográfico, modelización, suelo, fuerzas externas

L'Union Européenne dans sa communication « Vers une stratégie thématique pour la protection des sols », du 16 avril 2002 (Commission des Communautés Européennes, 2002), reconnaît que les sols sont une ressource non renouvelable soumise à différentes menaces (érosion, pollution ...) qu'il s'avère par conséquent urgent de protéger afin qu'ils puissent continuer à assurer leurs fonctions. Leur protection nécessite alors de pouvoir prédire leur évolution future. Or, les sols évoluent en permanence sous l'action de flux de matière et d'énergie (Chadwick et Chorover, 2001; Cornu, 2005).

De manière générale les différents facteurs qui modifient ces flux au cours du temps sont le relief, les organismes vivants dont l'homme, et le climat. Parmi ces facteurs, deux d'entre eux ont un enjeu environnemental majeur, le changement climatique et l'homme (Yaalon et Yaron, 1966). Ils peuvent être considérés comme des variables de forçage agissant sur des temps de l'ordre de la dizaine, voire de la centaine d'années. Néanmoins, l'impact de ces deux variables sur l'évolution des sols à l'échelle de la décennie au siècle n'est que peu, voire pas connu (Tugel *et al.*, 2005; Richter, 2006). Dans le cadre de la préservation du patrimoine sol, la prévision de son évolution future sous l'effet de ces variables de forçage constitue donc un enjeu scientifique majeur recoupant les préoccupations sociétales actuelles. De plus, ces forçages externes, changements climatiques et usage des sols, ont bien été identifiés comme ayant des effets irréversibles sur l'état des sols (Sombroek, 1990; Rounsevell *et al.*, 1999; Montagne *et al.*, soumis). Ainsi, il s'agit de déterminer et de quantifier dans quelle mesure ces variables de forçage influencent l'évolution pédogénétique récente, à la fois la nature des processus et leur cinétique. Pour aboutir à de telles prévisions à l'échelle du siècle, il est nécessaire d'avoir recours à une modélisation de l'évolution des sols. Bien qu'encore peu développées aujourd'hui, les approches utilisant une modélisation de la pédogénèse, ont pour objectif la prédiction de l'évolution des sols, i.e. de la répartition et de la composition de la phase solide sous l'action des processus géochimiques, physiques et biologiques.

Nous proposons d'établir ici une synthèse des quelques tentatives de modélisation de la pédogénèse liée à des processus pédogénétiques hydrologiques et géochimiques. Nous incorporerons à cette synthèse des modèles développés pour d'autres problématiques que l'évolution des sols mais qui sont potentiellement adaptables. De fait, actuellement ces modèles sont principalement des modèles couplant des transferts d'eau et de solutés, et des transformations géochimiques du milieu. Ils n'ont à notre connaissance pas été utilisés pour la modélisation de l'évolution des sols liée aux processus hydrologiques et géochimiques. Un certain nombre de modélisations basées sur le transport de la phase solide a été proposé. Ces modélisations reposent soit sur le principe des droites de mélange (Von Eynatten *et al.*, 2003), soit sur des bilans de masse (Brimhall *et al.*, 1985; Egli et Fitze, 2000) pour ce qui est des processus géochimiques, soit encore sur des relations plus mécanistes (Legros, 1984; Minasny et McBratney, 2001) pour ce qui est de l'érosion. Ces approches sont riches d'enseignements

pour la compréhension de la mise en place des profils actuels de sols, mais ne permettent pas, dans la mesure où elles ne prennent en compte au mieux qu'indirectement les circulations de la solution du sol, de rendre compte de l'impact de l'évolution du climat ou de l'usage des sols (irrigation, drainage, fertilisation, modalité du travail du sol ...). Ces approches basées exclusivement sur la phase solide du sol n'ont pas été prises en compte dans cette synthèse. Seule la potentialité des approches couplant fonctionnement géochimique et transfert d'eau et de solutés pour la modélisation de l'évolution des sols sera analysée ici.

DIFFÉRENTS TYPES DE MODÈLES COUPLÉS GÉOCHIMIE-TRANSFERT

Il existe dans la littérature plusieurs types de modélisation couplant des modules de géochimie et de transfert présentant différents degrés de complexité. Nous présenterons dans ce qui suit différentes approches en séparant le module de géochimie d'une part, du module de transfert de l'autre, dans la mesure où tout module de géochimie peut, en théorie, être couplé à un quelconque type de module de transfert et vice versa (*figure 1*).

Module géochimique

Quel que soit le module considéré, il est nécessaire de caractériser les phases solide, liquide et l'interface solide-solution (*figure 2*). Il est important d'adapter la complexité du module géochimique choisi à la qualité et à la quantité des données et des paramètres disponibles. Nous pouvons distinguer parmi les modèles géochimiques ceux qui se basent sur des lois de partage empiriques de ceux qui mettent en jeu les différents mécanismes chimiques aux interfaces solide-solution.

Les approches empiriques

Ces approches empiriques permettent une quantification des phénomènes d'adsorption généralement sur la base d'expérimentation en béccher ou réservoirs fermés.

Le coefficient de distribution ou isotherme linéaire

Le coefficient de distribution K_d , quantifie la distribution d'un élément chimique donné entre les phases solide et liquide. Il a été notamment utilisé pour des problématiques environnementales telles que le transfert de polluants métalliques dans les sols (Anderson et Christensen, 1988; Boyle et Birks, 1999; Gooddy *et al.*, 1995). Il s'exprime sous une forme de mathématique simple :

$$K_d = \frac{C_{i,ads}}{C_{i,aq}}$$

avec $C_{i,ads}$ la fraction adsorbée de l'élément chimique i sur la phase solide (mg.kg^{-1}) généralement assimilée à la fraction facile-

Figure 1 - a) Représentation schématique du transport réactif dans les sols, b) module de transport d'eau et de soluté, c) module géochimique avec des réactions chimiques entre la phase solide et la phase liquide.

Figure 1 - a) Schematic diagram of reactive transport in soils, b) conceptual water and solutes transfer model, c) conceptual geochemical model where reactions between the solid and liquid phase occur.

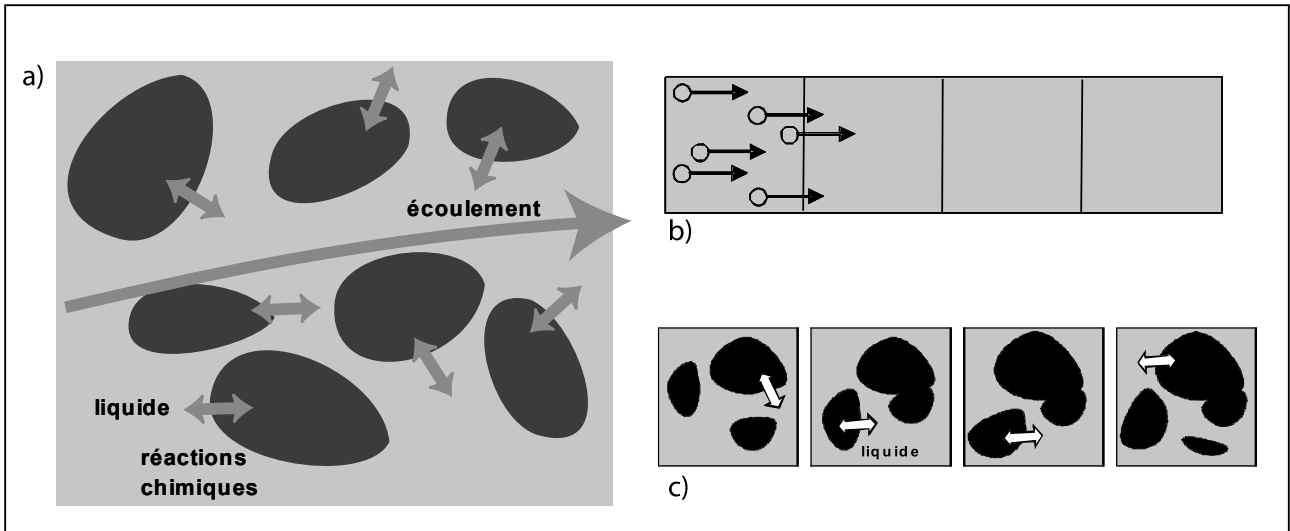
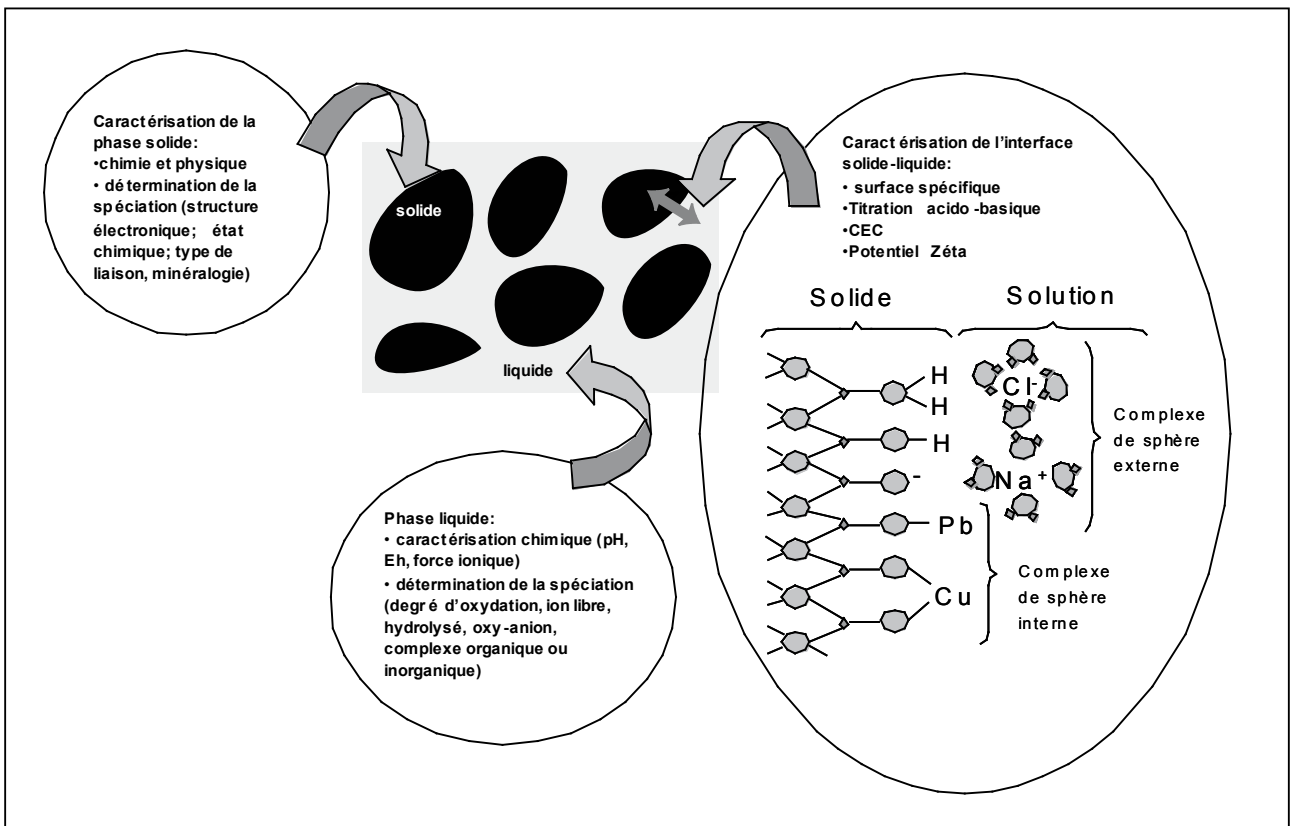


Figure 2 - Caractérisation des phases solide et liquide.

Figure 2 - Characterisation of the solid and the liquid phases.



ment extractible expérimentalement, et $C_{i,aq}$ la concentration totale de l'élément chimique i en phase liquide (mg.l^{-1}). La détermination du coefficient de distribution correspond à une expérimentation assez simple, néanmoins cette grandeur n'est pas constante sur toute la gamme des conditions géochimiques. Ainsi le modèle n'est valide que pour les conditions dans lesquelles il a été défini et ne permet donc pas de simuler des scénarii dans lesquels les conditions de milieu varieraient.

Les isothermes d'adsorption

Les phénomènes d'adsorption et désorption d'une espèce chimique à la surface des phases solides, généralement sur des phases modèles à base d'argiles (Cornu *et al.*, 2003, Saada *et al.*, 2003), d'oxydes hydroxydes ou de composés organiques ou sur des échantillons de sol (Springbo et Böttcher, 1998 a et b), peuvent être définis par une isotherme d'adsorption de l'espèce considérée. Ces isothermes reproduisent les équilibres d'adsorption à une température donnée, suivant une fonction :

$$S = f(C)$$

avec S , la masse de l'élément chimique adsorbé et C , sa concentration dans une solution à l'équilibre avec la phase solide.

Des modèles ont pu être développés pour décrire les isothermes expérimentales ; les plus connus sont ceux de Freundlich (1906) et Langmuir (1918). Le modèle d'adsorption de Langmuir s'écrit sous la forme :

$$C_{i,ads} = C_{i,ads}^{max} \frac{K_L C_{i,aq}}{1 + K_L C_{i,aq}}$$

avec K_L le coefficient lié à la capacité d'adsorption. Cette expression introduit un terme représentant une quantité maximale qui peut être adsorbée $C_{i,ads}^{max}$. C'est un modèle monocouche qui suppose un nombre fini de sites à la surface de la phase solide, qui a été notamment utilisé par Syers *et al.* (1973) et Saada *et al.* (2003). Pour certains systèmes, l'isotherme d'adsorption expérimentale ne peut être décrit de manière satisfaisante par l'équation de Langmuir. Ceci tient souvent aux hypothèses simplificatrices du modèle de Langmuir qui considèrent qu'aucune interaction n'existe entre les ions s'adsorbant à la surface du solide. Le modèle de Freundlich est alors souvent utilisé, il s'écrit sous la forme :

$$C_{i,ads} = K_F C_{i,aq}^{n_f}$$

avec K_F le coefficient lié à la capacité d'adsorption, et n_f un paramètre empirique lié à l'intensité de l'adsorption. Cet isotherme devient équivalent au coefficient de distribution K_d dans le cas où $n_f=1$. Ce modèle considère le solide comme une surface hétérogène ayant une surface « multi-site » défini par un continuum d'énergie d'adsorption décrite par une distribution exponentielle. Cette approche a été utilisée notamment par Springbo et Böttcher (1998, a et b), Elzinga *et al.* (1999), Cornu *et al.* (2003) et Saada *et al.* (2003).

Les limites de ces approches

Ces modèles empiriques de sorption regroupent différents mécanismes, entre autre la précipitation, l'échange d'ions, la complexation de surface. De part leur nature intégratrice, on ne peut déduire de leur utilisation les mécanismes mis en jeu dans le phénomène décrit. De plus, ils dépendent fortement des conditions physico-chimiques (pH, température et force ionique) pour lequel ils ont été établis (Sigg *et al.*, 1994) et pour lesquels ils sont donc valides. Ils ne permettent donc pas de simuler des scénarii dans lesquels les conditions de milieu varient au cours du temps. De telles approches ne sont par conséquent pas adaptées à la modélisation de la pédogenèse tant les conditions physico-chimiques varient dans une très large gamme au cours du temps.

Modélisation mécaniste

Quel que soit le modèle choisi, par exemple le modèle PhreeQc (Parkhurst et Appelo, 1999), Minteq (Gustafsson, 2001), CHES (van der Lee, 1998) ou encore KINDIS (Madé *et al.*, 1994), les variables requises sont : la connaissance des compositions chimiques initiales des phases liquide et solide, et les conditions physico-chimiques du milieu. Ces modèles mécanistes se distinguent par leurs prises en compte différentes de l'interface solide-solution, et par leurs bases de données.

Approche thermodynamique

A partir de cette description initiale du milieu, le modèle calcule la spéciation chimique (c'est-à-dire la distribution des espèces chimiques des éléments au sein des phases solide et liquide) et les indices de saturation à l'équilibre thermodynamique. Dans cette approche, les compositions et proportions des phases liquide et solide n'évoluent pas. Des tentatives de modélisation géochimique thermodynamique ont été réalisées pour des sols tropicaux qui présentent des évolutions sur des temps très longs et dont on peut, en première approximation, considérer qu'ils sont proches de l'équilibre (Trolard, 1986 ; Ambrosi, 1990 ; Beauvais et Tardy, 1991). Mais ces approches ne sont pas réalistes dans le cas de sols tempérés, qui sont des sols plus jeunes, avec des pédogenèses souvent polyphasées. On ne peut considérer ces sols comme proches de l'équilibre thermodynamique, et ce d'autant plus si l'on s'intéresse principalement à des processus récents, liés à l'action de l'homme.

Approche cinétique

Il s'avère donc indispensable de prendre en compte les cinétiques de réactions géochimiques, de calculer les quantités de minéraux dissous ou précipités et ainsi de permettre une évolution géochimique des phases liquide et solide. Ce type de modélisation, dit dynamique, permet la description de l'évolution géochimique des phases liquide et solide. Concernant la précipitation de la phase minérale, l'option « solution-solide » peut être utilisée pour la formation de phases argileuses présentant des impuretés chimiques. De telles phases sont classiquement rencontrées dans les sols

contrairement aux phases pures plutôt rencontrées dans certains contextes géologiques. Pour créer des générations successives de minéraux la plupart des modélisations se basent sur la croissance de minéraux déjà préexistants dans le système en quantité infime, d'autres permettent l'apparition de nouvelles phases solides dans le système grâce à un module de nucléation ou croissance cristalline. C'est le cas du modèle NANOKIN (Noguera *et al.*, 2006). De tels modules de nucléation sont particulièrement bien adaptés à la modélisation de systèmes hors équilibre thermodynamique. Ils permettent la formation d'un minéral à partir d'un certain seuil de sursaturation de la solution au regard d'une phase solide. Les rétroactions eau-minéral-eau assurent une évolution de la composition de la solution adaptant par la même une vitesse de croissance des minéraux.

Limites des approches

Cette approche permet d'avoir accès aux mécanismes réactionnels qui se produisent entre la phase solide et la phase liquide. Ce type de modélisation requiert néanmoins un nombre élevé de paramètres d'entrée, ce qui ne rend pas aisée sa mise en oeuvre. Nous reviendrons plus loin sur les différentes adaptations nécessaires à l'utilisation de ce type de modèle dans le cadre d'une problématique de modélisation de la pédogenèse.

Module de transfert

La simulation des transferts d'eau, et de solutés dans les sols nécessite de connaître, quel que soit le modèle choisi, les propriétés hydrodynamiques des sols et les conditions initiales et aux limites. Elle peut être abordée avec des approches ayant des degrés de sophistications variables. Nous distinguerons les approches de type modélisation simplifiée de celles reposant sur une modélisation mécaniste.

Modélisation simplifiée

Dans ce type de modèles, l'infiltration de l'eau est simulée à partir de simples relations mathématiques représentant le sol comme une série de réservoirs qui se déversent les uns dans les autres. Il nécessite en règle générale un nombre réduit de paramètres et des conditions initiales et aux limites simplifiées (Collon, 2003 ; Chahinian, 2004). Ces modèles utilisent donc une représentation conceptuelle des transferts.

Modélisation mécaniste

Cette approche de modélisation mécaniste se base sur la formalisation des processus physiques des lois d'écoulement. On distingue les modèles qui fonctionnent en milieu saturé, utilisés généralement pour résoudre les transferts dans les aquifères tel que MODFLOW (Mc Donald *et al.*, 1988) de ceux utilisés pour les transferts dans la zone non saturée tels que HYDRUS (Simunek *et al.*, 1992), ou encore MACRO (Jarvis, 1994) pour les transferts préférentiels. Les transports de solutés sont pris en compte par

l'équation de convection - dispersion. Dans le module de transport de soluté une partie d'eau peut être considérée comme immobile, les transferts ne s'effectuent alors que par diffusion. Ceci requiert néanmoins la détermination de paramètres supplémentaires dans l'équation de convection - dispersion, à savoir la proportion d'eau immobile et le coefficient de transfert entre l'eau mobile et l'eau immobile (Vanderbroght *et al.*, 1997). Pour plus d'informations, nous recommandons aux lecteurs de se référer aux revues bibliographiques qui détaillent amplement les différents modèles de transport d'eau et de soluté en zone non saturée (Feyen *et al.*, 1998 ; Simunek *et al.*, 2003).

Un choix pour un modèle d'évolution des sols

Une modélisation de l'évolution des sols implique l'existence d'un module de géochimie qui s'adapte à des changements physico-chimiques du milieu et permette de dissocier les différents mécanismes qui s'y produisent. Le module de transfert d'eau doit pouvoir s'adapter à des conditions hydriques variables. Au vue de ces contraintes, l'approche mécaniste semble la plus réaliste. Les modèles couplés mécanistes permettent d'avoir une discrétisation spatiale et temporelle du système et d'intégrer les processus d'évolution de la phase solide. Plusieurs modèles couplés existent dans la littérature, citons par exemple les modèles KIRMAT (Gérard *et al.*, 1996), MIN3P (Mayer *et al.*, 2002), HP1 (Jacques et Simunek, 2005) et LEACHC (Huston et Wagener, 1992). Ces modèles se différencient par leurs prises en compte des transferts d'eau (saturé ou non-saturé), leurs modules de géochimie et les dimensions spatiales qu'ils peuvent gérer en 1D ou en 3D. Conçus pour d'autres applications, ils peuvent être utilisés pour modéliser la pédogenèse après certaines adaptations que nous détaillerons plus loin.

LES CONDITIONS D'ADAPTATION DES MODÈLES MÉCANISTES À LA PROBLÉMATIQUE DE LA MODÉLISATION DES PROCESSUS PÉDOGÉNÉTIQUES LIÉS AUX TRANSFERTS D'EAU ET DE SOLUTÉS ET AUX PROCESSUS GÉOCHIMIQUES

Les conditions requises pour adapter un modèle mécaniste à la problématique de la modélisation de la pédogenèse sont au nombre de quatre : (1) le modèle doit nécessairement pouvoir simuler l'évolution de la composition minéralogique et chimique de la phase solide dans des conditions hydriques saturée et non saturée, (2) les bases de données du module de géochimie doivent être compatibles avec les minéraux des sols, (3) les interactions et

réactions entre les phases solide et liquide doivent être intégrées, et (4) l'organisation emboîtée des sols doit être prise en compte.

Les sols, un milieu solide complexe et à taux de saturation en eau variable

L'utilisation de ces modèles à la problématique de la pédogenèse implique une modélisation des transferts en conditions hydriques non saturées avec des variables de sortie correspondant à l'évolution de la phase solide. A notre connaissance, à l'exception de KIRMAT conçu pour cela, les modèles cités précédemment (MIN3P, HP1, et LEACHC) n'ont pas été utilisés pour modéliser l'évolution de la phase solide mais surtout pour des questions de fixation et de transferts de polluants. Ils devront donc être testés pour modéliser l'évolution de la composition minéralogique et chimique de la phase solide. Néanmoins ces derniers modèles fonctionnent en régime saturé ou en régime insaturé. A l'opposé, le modèle KIRMAT ne fonctionne actuellement qu'en régime saturé.

Compatibilité des bases de données des modules géochimiques avec les minéraux du sol

Les modèles de géochimie ayant été élaborés pour d'autres problématiques scientifiques que l'étude de la pédogenèse, il s'avère important de vérifier s'ils sont compatibles avec l'objectif de modélisation de la pédogenèse et d'adapter les bases de données sur lesquelles ils reposent.

Les modules géochimiques utilisent des bases de données contenant les constantes de dissociation des espèces aqueuses, les produits de solubilité des minéraux et les constantes cinétiques des interactions eau - minéral et eau - matières organiques. Ces bases de données, conçues pour modéliser des évolutions géochimiques dans des contextes environnementaux (pollution notamment), miniers, ou marins, ont été établies pour des phases minérales pures et bien cristallisées, provenant la plupart du temps de gisements miniers. Or les minéraux du sol sont généralement mal cristallisés, de petites tailles, et contiennent de nombreuses impuretés. Ils présentent de ce fait des réactivités bien supérieures à celles des phases bien cristallisées (White *et al.*, 1996). Il est donc nécessaire d'adapter les bases de données déjà établies aux minéraux des sols. De plus, il faut rester vigilant quant aux difficultés liées à l'estimation de ces constantes géochimiques. En effet, de grands écarts subsistent entre des cinétiques d'évolution obtenues en laboratoire et celles obtenues au champ. De manière générale, les déterminations des constantes géochimiques obtenues au laboratoire sont de 1 à 4 fois supérieures à celles obtenues au champ. Cet écart s'explique par la difficulté (1) d'estimer les surfaces réactives des minéraux du sol (Hodson et Lagan, 1999 ; White et Brantley, 2003), et (2) de reproduire au laboratoire la diversité des flux d'eau présents

entre la micro et la macro porosité (Chadwick et Chorover, 2001). Concernant la prise en compte des réactions mettant en jeu des constituants organiques la plupart des bases de données des modules géochimiques sont actuellement insuffisamment renseignées. En effet, les constituants organiques sont des molécules complexes, souvent insuffisamment caractérisées. Pourtant, leur rôle dans la formation et l'évolution des sols, notamment dans le cas des Podzosols, n'est plus à démontrer (Pédro, 1987). Pour ces différentes raisons, il apparaît nécessaire d'adapter les bases de données déjà établies aux minéraux des sols et de les compléter pour les constituants organiques.

Les interactions et rétroactions

Les phénomènes d'interactions et de rétroactions entre les phases solide et liquide concernent tant l'évolution de la composition des phases solides que celle de leur assemblage et des propriétés physiques qui en découlent. Par exemple, les processus de précipitation/dissolution influencent les propriétés de transfert à la suite d'une modification de la structure et de l'hétérogénéité sol (rétroaction). Ainsi, plutôt que de s'intéresser à la modélisation de processus individuels, il apparaît nécessaire de s'orienter vers la prise en compte des interactions et rétroactions. Des premiers efforts ont été effectués dans ce sens, en particulier par la communauté des géochimistes pour intégrer l'évolution de la porosité. Pour l'instant, les premières tentatives de prise en compte de l'évolution des propriétés de transferts dans les modèles de pédogenèse sont très peu nombreuses. Par exemple, Finke (2006) propose d'utiliser une fonction de pedotransfert pour re-estimer la porosité au cours du temps. Cependant, les études qui ont concerné la modélisation des transferts hydriques mettent en évidence l'importance de la structure du sol, issue de l'agencement spatial des éléments d'échelle n-1 (par exemple les éléments structuraux) pour l'estimation des propriétés de transfert à l'échelle n (par exemple l'horizon), telles que la conductivité hydraulique (Western *et al.*, 2001 ; Zinn et Harvey, 2003 ; Samouëlian *et al.*, 2007). Ce type d'étude est basé sur des approches numériques utilisant des milieux hétérogènes construits à partir d'algorithmes d'analyse d'image. Ces résultats peuvent constituer un point de départ pour relier la structure aux propriétés de transfert dans les sols.

L'organisation emboîtée des sols

En pédologie, les approches multi-échelles, préconisées notamment par Boulaine en 1982, sont devenues courantes afin de comprendre et quantifier les évolutions des sols du fait de leur organisation emboîtée. Il nous semble donc que la modélisation d'un système sol doit tenir compte de son organisation. En effet, les différents processus, physiques, chimiques ou biologiques, n'ont pas les mêmes importances relatives selon les échelles (Lin *et al.*, 2006). Ainsi, nous proposons d'élaborer un volume réactionnel élémentaire homogène pour ces propriétés géochimiques et de

transferts. La modélisation d'un ensemble de processus pédogénétiques reposerait donc nécessairement sur un maillage adapté à la prise en compte des hétérogénéités.

LIMITES DES MODÈLES MÉCANISTES COUPLÉS : LES PROCESSUS MAL OU PEU MODÉLISÉS

Certains processus de la pédogenèse ne sont pas ou peu pris en compte dans les modélisations précédemment citées. Ceci concerne en particulier les processus physiques relatifs au transfert vertical de particules ainsi que l'ensemble des processus biologiques.

Le transfert vertical de particules

Le lessivage est défini comme un entraînement mécanique de particules fines en suspension et correspond à un processus pédogénétique majeur qui aboutit à un sol lessivé avec une diminution de la teneur en particules fines dans l'horizon E et un enrichissement dans l'horizon BT (Lozet et Mathieu, 1990). Il est en particulier à l'origine de l'ensemble des Luvisols qui représentent environ 20 % des sols d'Europe (Zimmer *et al.*, 1991). Ce processus reste cependant assez mal connu. Même si des premiers essais existent, la modélisation du transport particulaire n'est à l'heure actuelle pas encore suffisamment développée (Gaudet, 2006). Le transport de particules est notamment associé à des préoccupations environnementales de transferts de micropolluants vers les aquifères (Citeau *et al.*, 2001). Ce domaine d'étude a permis d'élaborer des modèles de transport de particules associé à des transferts rapides comme dans le modèle KDWP (Rousseau, 2003) où le transport et la mobilisation de particules sont décrits par une équation de convection/dispersion. D'autres approches se basent sur l'équation d'advection-dispersion (DeNovio *et al.*, 2004, Simunek *et al.*, 2006). Ils tiennent compte des processus d'attachement/détachement à la phase solide ou à l'interface air/eau, de la liaison des particules à un mince film d'eau (film straining), ou encore de la filtration due à la géométrie des pores. Les paramètres physico-chimiques influençant la quantité de particules mobilisées et transportées (force ionique, pH, teneur en eau initiale, composition chimique du sol) ne sont eux pas pris en compte de manière explicite dans la modélisation. Ces approches n'intègrent pas les processus de rétroaction sur les propriétés de transfert dans les sols en raison d'un nouvel arrangement de la phase solide et de l'espace poral qui lui est lié. De plus, les transferts particuliers pris en compte ne correspondent pas, à notre connaissance, à des transferts diffus. C'est pourtant ce type de transfert qui serait à l'origine du processus de lessivage dans les sols.

Les processus biologiques

Les processus biologiques regroupent aussi bien la bioturbation (c'est-à-dire les transferts verticaux de particules par la faune des sols), le recyclage biogéochimique des éléments chimiques et les réactions chimiques conditionnées par l'activité microbienne. L'ensemble de ces processus n'est que très peu représenté dans les modélisations mécanistes actuelles. Pourtant le rôle du compartiment biologique est déterminant. Il agit sur les processus tant géochimiques (cycles des éléments majeurs du sol) que physiques (transferts verticaux et latéraux induisant des modifications de la structure). Citons par exemple les réactions chimiques mettant en jeu l'activité microbienne qui sont à l'origine de modifications des conditions physico-chimiques du milieu, et de ce fait, agissent fortement sur les vitesses de réaction liée à la formation des minéraux secondaires (Chadwick et Chorover, 2001). Le recyclage des éléments chimiques majeurs des sols par les plantes supérieures permet dans certains cas d'expliquer les profils de sol observés comme c'est le cas pour les Ferralsols amazoniens par exemple (Lucas *et al.*, 1993). Phillips *et al.* (1996) montrent par exemple que des variations d'apparition et d'épaisseur d'un horizon BP de Podzsol sont liés à la présence de chablis. Enfin, la bioturbation est plus ou moins importante selon les sols. Par exemple les travaux d'Eschenbrenner (1986) mettent en évidence le rôle des termites dans le développement des sols tropicaux. La récente publication de Phillips (2007) montre également le rôle important de la bioturbation dans l'élaboration de profil de sol à texture contrastée. Ces interactions ne sont le plus souvent prises en compte que sous la forme d'une constante ou d'un coefficient empirique (Salvador-Blanes, 2006 ; Phillips, 2007). A ces approches empiriques s'ajoutent des tentatives de modélisation déterministe de creusement de galeries par les lombriciens (Bastardie *et al.*, 2002), fournissant ainsi un modèle d'évolution de la structure du sol.

CONCLUSION

Parmi les différentes options de modélisation couplée géochimie-transfert d'eau et de solutés existant dans la littérature, les modèles mécanistes semblent être les plus à même de permettre une modélisation de l'évolution des sols conditionnée par des processus hydriques et biogéochimiques. Ils sont en effet les seuls à notre connaissance à pouvoir simultanément : 1) appréhender les différents mécanismes chimiques mis en jeu lors de l'évolution des sols, 2) s'adapter aux changements de conditions physico-chimiques du milieu et 3) fonctionner en conditions hydriques saturée et non saturée. Ces approches de modélisation à bases déterministes apparaissent comme très séduisantes, dans la mesure où elles permettent une utilisation la plus générique possible. Elles n'ont néanmoins pas encore été appliquées à des problématiques de pédogenèse.

Néanmoins, ces modèles développés initialement pour des objets autres que les sols ne sont pas directement applicables à la

problématique de la pédogenèse. Il est par conséquent nécessaire de réaliser d'importantes adaptations de façon à y intégrer des processus encore peu pris en compte par ces modèles dans leur forme initiale.

De plus, de tels modèles sont complexes et nécessitent de nombreuses données d'entrée et de nombreux paramètres. Une hiérarchisation des processus apparaît alors indispensable afin de ne prendre en compte que les principaux mécanismes mis en jeu. Les modèles utilisés doivent donc permettre de choisir facilement les mécanismes ou processus majeurs.

Le problème de la validation des modèles de pédogenèse reste néanmoins entier. Les validations qui existent actuellement s'appuient sur les évolutions déjà passées, auxquelles on a accès par le biais des chrono-séquences notamment et les suivis de la qualité des eaux sur de longues périodes. A notre connaissance, ces dernières sont rares pour les éléments majeurs des sols, notamment Si, Fe et Al ce qui rend difficile l'utilisation et la paramétrisation de modèles couplés géochimie-transfert.

Enfin, si la modélisation est un outil cognitif dans la mesure où il permet de vérifier les hypothèses de fonctionnement, c'est par un aller-retour modèle/expérience/observation que les difficultés liées à la modélisation des processus, au paramétrage, et à la validation pourront être levées. A l'heure actuelle la modélisation de l'évolution des sols de la dizaine à la centaine d'années reste un champ neuf. De notre point de vue il nous semble plus raisonnable de commencer par la modélisation des processus pédogénétiques liés aux transferts d'eau et de solutés et aux processus géochimiques.

REMERCIEMENTS

Cette synthèse bibliographique est issue du Workshop « Modelling of pedogenesis » qui c'est tenue du 2-4 octobre 2006 à Orléans, soutenu financièrement par l'INRA, l'Université d'Orléans, le Conseil Régional de la Région Centre, l'AFES, et le Conseil Général du Loiret.

BIBLIOGRAPHIE

- Ambrosi J.P., 1990 - Modélisation thermodynamique de l'altération latéritique dans le système $Fe_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$. Thèse de l'Université de Poitiers.
- Anderson P.R. et Christensen T. H., 1988 - Distribution coefficients of Cd, Co, Ni and Zn in soils. *Journal of Soil Science* 39 - pp. 15-22.
- Bastardie F., Cannavacciuolo M., Capowicz Y., de Dreuz J.-R., Bellido A. et Cluzeau D., 2002 - A new simulation for modelling the topology of earthworm burrow systems and their effects on macropore flow in experimental soils. *Biology and Fertility of Soil* 36 - pp. 161-169
- Boulaire J., 1982 - Remarques sur quelques notions élémentaires de la pédologie. 1. Pédon, profil et sol. 2. Horizon. 3. La variabilité latérale des sols. *Cahier de l'ORSTOM, série Pédologie* 19 - pp. 29-41.
- Beauvais A. et Tardy Y., 1991 - Formation et dégradation des cuirasses ferrugineuses sous climat tropical humide, à la lisière de la forêt équatoriale. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences. Serie 2, vol 313, n° 13*, pp. 1539 - 1545
- Boyle J.F. et Birks H.J.B., 1999 - Predicting heavy metal concentrations in the surface sediments of Norwegian headwater lakes from atmospheric deposition: An application of a simple sediment-water partitioning model. *Water Air and Soil Pollution* 114(1-2) - pp. 27-51.
- Brimhall G.H., Alpers C.N. et Cunningham A.B., 1985 - Analysis of supergene Ore-Forming processes and ground water solute transport using mass balance principles. *Economic Geology* 80 - pp. 1227-1256.
- Chadwick O.A. et Chorover J., 2001 - The chemistry of pedogenic thresholds. *Geoderma* 100 - pp. 321-353.
- Chahinian N., 2004 - Paramétrisation multi-critère et multi-échelle d'un modèle hydrologique spatialisé de crue en milieu agricole. Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier, Montpellier. 238 p.
- Citeau L., Lamy I., van Oort F. et Elsass F., 2001 - Nature des sols et nature des colloïdes circulants dans les eaux gravitaires : une étude *in situ*. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences, Sciences de la terre et des planètes* 332 - pp. 657-663.
- Collon P., 2003. Evolution de la qualité de l'eau dans les mines abandonnées du bassin ferrifère lorrain. De l'expérimentation en laboratoire à la modélisation *in situ*. Thèse de doctorat de l'Institut Polytechnique de Lorraine, Nancy. 246 p.
- Commission des Communautés Européennes, 2002 - Communication de la Commission au Conseil, au Parlement Européen, au Comité Economique et Social et au Comité des Régions : Vers une stratégie thématique pour la protection des sols. 39 p.
- Cornu S., Breeze D., Saada A. et Baranger P., 2003 - The influence of pH, electrolyte type, and surface coating on arsenic (V) adsorption onto kaolinites. *Soil Science Society of America Journal* 67 - pp. 1127-1132.
- Cornu S., 2005 - Pédogenèses d'hier et d'aujourd'hui, Thèse d'habilitation à diriger des recherches de l'Université d'Orléans, Orléans, 81 p.
- De Novio N.M., Saiers J.E. et Ryan J.N., 2004 - Colloid Movement in Unsaturated Porous Media: Recent Advances and Future Directions. *10.2113/3.2.338. Vadose Zone Journal* 3(2) - pp. 338-351.
- Egli M. et Fitze P., 2000 - Formulation of pedologic mass balance based on immobile elements: a revision. *Soil Science* 165(5) - pp. 437-443.
- Elzinga E.J., van Grinsven J.J.M. et Swartjes F.A., 1999 - General purpose Freundlich isotherms for cadmium, copper and zinc in soils. *European Journal of Soil Science* 50(1) - pp. 139-149.
- Eschenbrenner V., 1986 - Contribution des termites à la micro-agrégation des sols tropicaux. *Cahier de l'ORSTOM, série Pédologie* XXII(4) - pp. 397-408.
- Feyen J., Jacques D., Timmerman A. et Vanderborght J., 1998 - Modelling Water Flow and Solute Transport in Heterogeneous Soils: A Review of Recent Approaches. *Journal of Agricultural Engineering Research* 70 - pp. 231-256.

- Finke P., 2006 - Modelling the genesis of Luvisols in late Weichsel loess. *In: Proceedings of the workshop on modelling of pedogenesis.* (Samouëlian A., et Cornu S., eds) INRA, Orléans, pp. 29-30
- Freundlich H., 1906 - On adsorption in solutions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 57 - pp. 385-471.
- Gaudet J.P., et Szenknect S., 2006 - Colloidal transport through soils: mechanisms and models. *In: Proceedings of the workshop on modelling of pedogenesis.* (Samouëlian A., et Cornu S., eds) INRA, Orléans, pp. 61-64
- Gérard F., Clément A., Fritz B. et Crovisier J.-L., 1996 - Introduction des phénomènes de transport dans le modèle thermo-cinétique KINDIS : le modèle KIRMAT. *Compte Rendus de l'Académie des Sciences serie Ila*, 322 - pp. 377-384.
- Goody D.C., Shand P., Kinniburgh D.G. et van Riemsdijk W.H., 1995 - Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions. *European Journal of Soil Science* 46 - pp. 265-285.
- Gustafsson J.P., 2001 - Visual MINTEQ Version 4.0. <http://www.lwr.kth.se/english/OurSoftware>
- Hodson M.E. et Langan S.J., 1999 - The influence of soil age on calculated mineral weathering rates. *Applied Geochemistry* 14 - pp. 387-394.
- Huston L. et Wagener R.J., 1992 - LEACHM: Leaching Estimation and Chemistry Model. New York State College of Agriculture and Life Sciences, Cornell University. Department of Soil, Crop and Atmospheric Sciences, Rapport technique.
- Jacques D. et Simunek J., 2005 - User manual of multicomponent variably-saturated flow and transport model HP1: Description, Verification, and Examples (version 1.0). SCK-CEN, Mol, Belgium, 79 p.
- Jarvis N.J., 1994 - The MACRO Model (Version 3.1) - Technical description and sample simulations. Reports and dissertations 19. Department of Soil Science, Swedish University of Agricultural Science, Uppsala, Sweden, p. 51.
- Langmuir I., 1918 - The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of American Chemistry Society* 40 - pp. 1361-1403.
- Lin H., Bouma J., Pachepsky Y., Western A., Thompson J., van Genuchten R., Vogel H.-J. et Lilly A., 2006 - Hydropedology: Synergistic integration of pedology and hydrology. *Water Resources Research* 42:W05301, doi:10.1029/2005WR004085.
- Legros J.P., 1984 - Introduction à l'étude de la simulation de l'évolution granulométrique du sol: présentation d'un modèle informatique. *Bulletin de l'Association française pour l'étude du sol* 2 - pp. 51-62
- Lucas Y., Luizao, F.J., Chauvel, A., Rouiller, J. et Nahon, D., 1993 - The relation between biological activity of the rainforest and mineral composition of the soils. *Science* 260 - pp. 521-523.
- Lozet J. et Mathieu C., 1990 - Dictionnaire de Science du Sol, Eds Lavoisier Paris
- Madé B., Clément A. et Fritz B., 1994 - Modeling mineral/solution interactions : The thermodynamic and kinetic code KINDIS. *Computers & Geosciences* 20(9) - pp. 1347-1363.
- Mayer K.U., Frind E.O. et Blowes D.W., 2002 - Multicomponent reactive transport modeling in variably saturated porous media using a generalized formulation for kinetically controlled reactions. *Water Resources Research*, 38(9): 1174 doi:10.1029/2001WR000862
- McDonald M.G. et Harbaugh A.W., 1988 - A modular three-dimensional finite-difference groundwater flow model. *Doc. Tech. U.S. Geological Survey.*
- Minasny B. et McBratney A.B., 2001 - A rudimentary mechanistic model for soil formation and landscape development: II. A two-dimensional model incorporating chemical weathering. *Geoderma*, 103(1-2) - pp. 161-179.
- Montagne D., et Cornu S., 200X - Do we need to integrate a soil module to model climate change ? *Soumis à Climate Change*
- Noguera C., Fritz B., Clément A. et Baronnet A., 2006 - Nucleation, growth and ageing scenarios in closed systems II: Dynamics of a new phase formation. *Journal of Crystal Growth* 297(1) - pp. 187-198.
- Parkhurst D.L. et C.A.J. Appelo., 1999 - User's guide to PhreeQc (version 2) A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculation. USGS, Water-Resources Investigation Report - pp. 99-4249
- Pedro G., 1987 - Podzols et podzolisation: un problème pédologique fort ancien mais toujours d'actualité. *In: Podzols et podzolisation* (D. Richi et A. Chauvel eds.), AFES-INRA, Paris, pp. 1-10
- Phillips J.D., Perry D., Garbee K., Carey K., Stein D., Morde M.B. et Sheehy J.A., 1996 - Deterministic uncertainty and complex pedogenesis in some Pleistocene dune soils. *Geoderma* 73 - pp. 147-164.
- Phillips J.D., 2007 - Development of texture contrast soils by a combination of bioturbation and translocation. *Catena* 70 - pp. 92-104
- Richter D., 2006 - Improving the science of soil change: A proposal for earth science community, 18th World Congress of Soil Science. IUSS-SSSA, Philadelphia Pennsylvania, USA, pp. 85
- Rounsevell M.D.A., Evans S.P. et Bullock, P., 1999 - Climate change and agricultural soils: impacts and adaptation. *Climatic Change* 43 - pp. 683-709.
- Rousseau, M., 2003 - Transport préférentiel de particules dans un sol non saturé : de l'expérimentation en colonne lysimétrique à l'élaboration d'un modèle à base physique Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, Grenoble. 228 p.
- Saada A., Breeze D., Crouzet C., Cornu S. et Baranger P., 2003 - Adsorption of Arsenic[V] on Kaolinite and on Kaolinite-Humic Acid Complexes. Role of Humic Acid Nitrogen Groups. *Chemosphere*, 51 - pp. 757-763.
- Salvador-Blanes S., Minasny B., McBratney A., 2006 - Modelling long term *in-situ* soil profile evolution. *In: Proceedings of the workshop on modelling of pedogenesis.* (Samouëlian A., et Cornu S., eds) INRA, Orléans, pp. 31-32
- Samouëlian A., Vogel H.-J. et Ippisch, O., 2007 - Upscaling hydraulic conductivity based on the topology of the sub-scale structure. *Advances in Water Resources* 30 - pp. 1179-1189.
- Sigg L., Stumm W. et Behra P., 1994 - Chimie des milieux aquatiques. Masson 391 p.
- Simunek J., Sejna M. et van Genuchten M.T., 1992 - The hydrus-2D software package for simulating the two-dimensional movement of water, and multiple solutes in variably-saturated media version 1.2. U.S. Salinity Laboratory Agricultural Research Service, Riverside California report n°126, 169 p.
- Simunek J., Jarvis N.J., van Genuchten M.T. et Gärdenäs, A., 2003 - Review and comparison of models for describing non-equilibrium and preferential flow and transport in the vadose zone. *Journal of Hydrology* 272 - pp. 14-35.
- Simunek J., He C., Pang L. et Bradford S.A., 2006 - Colloid-Facilitated Solute Transport in Variably Saturated Porous Media: Numerical Model and Experimental Verification. 10.2136/vzj2005.0151. *Vadose Zone Journal* 5(3): 1035-1047.
- Sombroek W.G., 1990 - Soils on a warmer earth : tropical and subtropical regions. Chap. 13. *In: Soils on a warmer earth.* (H.W. Scharpenseel, M. Schomaker et A. Ayoub eds.) Elsevier, Amsterdam - pp. 157-174.
- Springbo G. et Böttcher J., 1998 a - Parameterization and regionalization of Cd sorption characteristics of sandy soils. I. Freundlich type parameters. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 161 - pp. 681-687.
- Springbo G. et Böttcher J., 1998 b. Parameterization and regionalization of Cd sorption characteristics of sandy soils. II. Regionalization: Freundlich k estimates by pedotransfer functions. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 161 - pp. 689-696.
- Syers J.K., Browman M.G., Smillie G.W. et Corey R.B., 1973 - Phosphates sorption by soils evaluated by Langmuir adsorption equation. *Soil Science Society of America Proceeding* 37 - pp. 358-363.
- Trolard F., 1986 - Physico-chimie des cuirasses latéritiques : domaines de stabilité des oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium. Thèse de l'Université de Strasbourg, 131 p.

-
- Tugel A.J., Herrick J.E., Brown J.R., Mausbach M.J., Puckett W. et Hipple K., 2005 - Soil change, soil survey and natural resources decision making: a blueprint for action. *Soil Science Society of America Journal* 69 - pp. 738-747.
- Vanderborght J., Mallants D., Vanclooster M. et Feyen J., 1997 - Parameter uncertainty in the mobile-immobile solute transport model. *Journal of Hydrology* 190 - pp. 75-101.
- van der Lee J., 1998 - Thermodynamic and mathematical concepts for CHESS. Technical Report LHM/RD/98/39, CIG, Ecole des mines de Paris, Fontainebleau, France.
- von Eynatten H., Barcelo-Vidal C. et Pawlowsky-Glahn V., 2003. Modelling compositional change: the example of chemical weathering of granitoid rocks. *Mathematical Geology* 35(3) - pp. 231-251.
- Western A.W., Blöschl G. et Grayson R.B., 2001 - Toward capturing hydrologically significant connectivity in spatial patterns. *Water Resources Research*, 37(1) - pp. 83-97.
- White A.F., Blum A.E., Schulz M.S., Bullen T.D., Harden J.W. et Peterson M.L., 1996 - Chemical weathering rates of a soil chronosequence on granitic alluvium: I. Quantification of mineralogical a surface area changes and calculation of primary silicate reaction rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(14) - pp. 2533-2550.
- White A.F. et Brantley S.L., 2003 - The effect of time on the weathering of silicate minerals: why do weathering rates differ in the laboratory and field ? *Chemical Geology* 202 - pp. 479-506.
- Yaalon D.H. et Yaron B., 1966 - Framework for man-made soil changes - an outline of metapedogenesis. *Soil Science* 102 - pp. 272-277.
- Zimmer D., Bouzigues R., Chossat J.C., Favrot J.C. et Guiresse A.M., 1991 - Importance et déterminisme des infiltrations profondes en luvisols - redoxisols drainés. Incidence sur les modalités de drainage. *Science du Sol* 29(4) - pp. 321-337
- Zinn B. et Harvey C.F., 2003 - When good statistical models of aquifer heterogeneity go bad : A comparaison of flow, dispersion, and mass transfer in connected and multivariate hydraulic conductivity fields. *Water Resources Research* 39(3) - pp. 1-18

