

THESE

présentée à l'UFR de Sciences Physiques

pour l'obtention du Diplôme de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

Spécialité : Mécanique des Fluides

par

Hocine BENREMITA

APPROCHE EXPÉRIMENTALE ET SIMULATION NUMERIQUE DU TRANSFERT DE SOLVANTS CHLORÉS EN AQUIFÈRE ALLUVIAL CONTRÔLÉ.

Soutenue le 09 septembre 2002 devant la commission d'examen

MM.	Y. BERNABE	Rapporteur interne
	R. HELMIG	Rapporteur externe
	J.P. HULIN	Rapporteur externe
	P. LE THIEZ	Examineur
	L. ZILLIOX	Directeur de thèse
	G. SCHÄFER	Directeur de thèse
	J.M. CÔME	Membre invité
	P. MUNTZER	Membre invité



Thèse préparée au sein de l'équipe d'Hydrodynamique
et Transferts en Milieux Poreux
IMFS - HTMP



AVANT-PROPOS

L'IFARE, Institut Franco Allemand de Recherche sur l'Environnement, inscrit pour l'antenne de Strasbourg au contrat de plan Etat – Région Alsace dès 1989, a été créé en 1991. La programmation scientifique de l'IFARE s'appuie à Strasbourg sur le fonctionnement de Zones Ateliers Franco Allemandes (ZAFA) avec la collaboration de partenaires aussi bien universitaires qu'industriels.

L'opération scientifique interdisciplinaire et multipartenaire « ZAFA2 » concerne la protection des aquifères alluviaux contre la pollution par les hydrocarbures et dérivés. Sa spécificité est la conception et la mise en œuvre d'un outil technique et scientifique de grandes dimensions appelé SCERES (Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour la réhabilitation des Eaux et des Sols).

Les partenaires actuels de la ZAFA2, pilotée dès 1991 par le Laboratoire d'Hydrodynamique des Milieux Poreux (LHMP) de l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (UMR 7507 CNRS-ULP) de Strasbourg, sont les suivants :

- ◆ Institut Français de Pétrole, Rueil-Malmaison
- ◆ BURGEAP
- ◆ IUT, département de Chimie, Université Robert Schuman, Illkirch
- ◆ Institut für Wasserbau Stuttgart, Lehrstuhl für Hydraulik und Grundwasser, Universität Stuttgart
- ◆ Geologisches Institut, Lehrstuhl für Angewante Geologie, Universität Tübingen
- ◆ Geologisches Institut, Lehrstuhl für Angewante Geologie, Universität Karlsruhe
- ◆ Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten, Universität Dresden

Pour ce travail de thèse, réalisé dans le cadre des recherches de la ZAFA n°2 de l'IFARE, j'ai bénéficié d'une bourse de recherche de l'IFARE, gérée par l'ÉGIDE.

Ces recherches s'inscrivent dans le cadre du Programme National de Recherche en Hydrologie (PNRH) de l'INSU au sein du groupe « Transport complexe en milieu poreux et ressource en eau » et d'une convention avec l'agence de l'eau Rhin Meuse depuis 1996 pour l'étude de comportement des solvants chlorés en milieu souterrain.

Le jury de thèse se comporte de 6 membres désignés par l'Université Louis Pasteur de Strasbourg :

Yves BERNABÉ	Professeur de l'Université Louis Pasteur (ULP), Strasbourg I
Rapporteur interne	Spécialité : Sciences de la terre, Physique des roches
Jean Pierre HULIN	Directeur de recherche CNRS
Rapporteur externe	Spécialité : Hydrodynamique des écoulements en milieux poreux
Rainer HELMIG	Professeur de l'Université de Stuttgart
Rapporteur externe	Spécialité : Méthodes numériques, Ecoulements multiphasiques
Pierre Le THIEZ	Ingénieur chef de projet à l'Institut Français de Pétrole
Examineur	Spécialité : Modélisation mathématique du transfert et du transport en milieu souterrain
Lothaire ZILLIOX	Directeur de recherche CNRS, ancien directeur de l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides et de l'Antenne de Strasbourg de l'IFARE
Directeur de thèse	Spécialité : Mécanique des fluides dans les milieux poreux, Hydrosystèmes
Gerhard SCHÄFER	Maître de conférences à l'ULP, Enseignant - Chercheur à l'Institut de Mécanique des Fluides de Strasbourg
Co-directeur de thèse	Directeur de l'Antenne de Strasbourg de l'IFARE
	Spécialité : Modélisation mathématique du transfert et du transport en milieu souterrain

et de membres invités :

Jean-Marie CÔME Directeur de Recherche et de Développement à BURGEAP
Spécialité : Eau, Sol et Environnement, Sciences de l'Action

Paul MUNTZER Coordinateur de la ZAF2, Ingénieur de Recherches au CNRS,
UMR 7507 CNRS-ULP, IFARE
Spécialité : Hydrodynamique des Milieux poreux

J'adresse mes sincères remerciements à ces spécialistes qui m'ont fait l'honneur de composer le jury de thèse qui aura à juger du contenu et de la qualité de ce travail.

J'exprime ma plus vive gratitude à Monsieur Lothaire ZILLIOX, Directeur de Recherche au CNRS et Monsieur Paul MUNTZER, Ingénieur de Recherche au CNRS pour leur disponibilité, leur soutien sans réserve et surtout leurs qualités humaines.

Au même titre, j'adresse ma vive reconnaissance à Monsieur Gerhard SCHÄFER, Maître de conférences à l'Université Louis Pasteur, Directeur de l'IFARE qui a accepté de codiriger ce travail, pour son soutien sans cesse renouvelé au cours de cette longue période, pour sa disponibilité et pour toutes ses contributions à la réalisation de cette thèse.

Tous mes remerciements vont à Monsieur Olivier RAZAKARISOA, Ingénieur de Recherche au CNRS, responsable technique de la ZAF2 pour sa participation active à l'élaboration de ce travail, ses conseils avisés, sa disponibilité, sa grande gentillesse et ses suggestions fructueuses.

Un grand merci à toi Salah pour ton soutien constant pendant les moments difficiles de cette thèse. Je n'oublierai pas les moments agréables passés ensemble à l'IFARE et tout le reste ! Je te souhaite beaucoup de chance dans ta vie professionnelle et plein de bonheur dans ta vie personnelle.

Je voudrais aussi remercier Madame Christiane OTT, ancienne Technicienne au CNRS UMR 7507 et ZAF2 pour sa contribution énergique, et plus particulièrement pour les prélèvements sur SCERES et les analyses au laboratoire. Je lui souhaite une joyeuse retraite. Et je n'oublie pas Monsieur Joseph RAPP, Assistant Ingénieur au CNRS pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Mes chaleureux remerciements vont à Francine, Marie Ange et Muriel pour leur gentillesse et leur bonne humeur.

Je tiens à remercier Martine avec qui j'ai partagé une partie de mes recherches, Ingrid pour les nombreuses discussions, Fabien et Allelign. Je n'oublie pas les stagiaires Daniel, Marie, Marc, Nelly qui ont participé activement aux expériences de laboratoire et sur SCERES, Claire, Sonia pour leur bonne humeur toujours renouvelée, ...

Merci à toi Yasmina de m'avoir soutenu pendant les moments difficiles. Je te souhaite tout le bonheur que tu mérites...

Mes remerciements vont également à Gaelle qui, avec Yasmina , a débusqué les fautes de français de ce mémoire !!!

Enfin, j'exprime toute ma gratitude à mes parents à qui je dois d'en être là, et à tous mes frères et sœurs. C'est à eux que je dédie ce mémoire de thèse.

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS	1
SOMMAIRE	5
INTRODUCTION.....	7
CHAPITRE 1 : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES SOLVANTS CHLORES	11
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODES	63
CHAPITRE 3 : DISPERSION PASSIVE ET DISSOLUTION DES VAPEURS DE TCE : IMPACT SUR LA POLLUTION DE LA NAPPE	97
CHAPITRE 4 : INTERPRETATION DES EXPERIENCES MENEES SUR SCERES A L'AIDE DE LA MODELISATION NUMERIQUE	129
CHAPITRE 5 : TRANSFERT DE MASSE DANS LE CAS D'UN MELANGE DE SOLVANTS CHLORES EN MILIEU POREUX	171
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	207
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	213
LISTES DES TABLEAUX.....	225
LISTES DES FIGURES	227
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	234
TABLE DES MATIERES	241
ANNEXE A : NOTIONS DE BASE D'HYDROGEOLOGIE	247
ANNEXE B : APPAREILS D'ANALYSE	257
ANNEXE C : CODE DE CALCUL SIMUSCOPP	263
ANNEXE D : METHODES DE CALCUL POUR LES ESSAIS DE SORPTION	280

INTRODUCTION

Dans la plupart des pays industrialisés, la pollution par les solvants chlorés représente une menace sérieuse pour la qualité des eaux souterraines. Ces contaminations proviennent d'activités humaines à risque et résultent souvent de sources ponctuelles (les fuites de réservoirs de stockage, les déversements accidentels en sont des exemples). Ces produits sont en général faiblement solubles et lentement biodégradables ce qui explique leur persistance à long terme dans les sols et sous-sols. Leur solubilité dans l'eau est cependant élevée en comparaison des traces compatibles avec les normes de potabilité. La toxicité de ces produits est réelle ; ils peuvent causer des dommages, parfois irréversibles, pour la santé humaine.

Face à cette problématique, l'Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement (piloté par l'IMFS UMR 7507 ULP-CNRS) a lancé une opération scientifique, dans le cadre de sa Zone Atelier Franco-Allemande n° 2 (ZAF2), intitulée « Protection des aquifères contre la pollution par des hydrocarbures et dérivées ». L'objectif est d'étudier par voie expérimentale et modélisation mathématique le comportement de solvants chlorés, et plus particulièrement les trichloréthylène (TCE) et tétrachloroéthylène (PCE), dans les milieux souterrains. Ces recherches associent des équipes strasbourgeoises des universités Louis Pasteur et Robert Schuman, du CNRS, des universités allemandes de Stuttgart, de Tübingen, de Dresden et de Karlsruhe ainsi que des partenaires du monde industriel et de l'entreprise tels que l'Institut Français du Pétrole (IFP) et BURGEAP. Elles bénéficient de soutiens financiers du plan Etat-Région Alsace (CPER), du contrat d'utilisation de SCERES (IFP, BURGEAP), de l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse (AERM), du Programme National de Recherche en Hydrologie (PNRH) du CNRS et de l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME).

Ce travail de thèse fait suite aux travaux portant sur le comportement des solvants chlorés en aquifère alluvial, qui ont été initiés dans la thèse de FRANÇOIS VAN DORPE (Van Dorpe, 1997), et approfondis ensuite dans la thèse de SALAH JELLALI (Jellali, 2000). L'ampleur des travaux réalisés sur SCERES a nécessité une action d'équipe impliquant les chercheurs de la ZAF2, les techniciens et les stagiaires. Ainsi dans le cadre de ma thèse, j'étais amené à travailler en collaboration avec SALAH JELLALI (thèse soutenue en mai 2000) sur l'étude expérimentale du comportement du TCE, et avec MATINE BOHY (thèse prévue en 2003) sur les travaux de prospective portant sur le mélange de TCE et de PCE. L'ensemble de ces recherches a permis l'acquisition d'une base de données expérimentales importante, qui, dans

ce mémoire fait l'objet d'une modélisation numérique utilisant le code de calcul SIMUSCOPP. De ce fait, les travaux de recherche que nous présentons dans cette thèse sont fondés sur une double approche :

Un premier volet est constitué d'expériences sur la plate forme expérimentale contrôlée SCERES (Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour la réhabilitation des Eaux et des Sols), bassin enterré et étanche de dimensions $25\text{ m} \times 12\text{ m} \times 3\text{ m}$. Cet outil, unique en Europe, reconstitue grandeur nature un aquifère alluvial avec sa nappe à surface libre, et permet d'étudier des pollutions à une échelle comparable à celle du terrain. De plus, pour notre recherche nous avons pu disposer d'un équipement analytique, ainsi que de divers modèles physiques de laboratoire (colonnes de sable et réacteurs fermés). Les objectifs fixés étaient d'approfondir la compréhension des mécanismes complexes de pollution par le TCE dans les milieux souterrains, dont principalement les phénomènes d'échanges entre phases. Il était question également d'apporter des éléments de réponse au transfert de masse qui peut exister entre les différents compartiments du sous-sol (nappe phréatique, zone non saturée) et l'atmosphère. Les travaux expérimentaux, concernant un mélange de solvants chlorés composé de TCE et de PCE, répondent à l'objectif prospectif d'une part de quantifier le transfert de masse entre la nappe d'eau souterraine et la zone non saturée en eau en tenant compte des interactions entre les deux composés, et d'autre part d'évaluer le rôle et l'impact de paramètres tels que la répartition de la source de pollution, la composition massique, les solubilités et les fluctuations du toit de la nappe.

Un deuxième volet fondamental de la thèse est la modélisation numérique des expériences réalisées sur SCERES. Cet aspect a été initié à l'aide d'un modèle monophasique classique Modflow (Jellali, 2000). Dans le cas de notre recherche, nous avons mis en œuvre le modèle numérique de transport en système multiphasique SIMUSCOPP (SIMULATION des Sites CONTaminés par des Produits Pétroliers). Ce code de calcul, mis à notre disposition par l'Institut Français de Pétrole (IFP), a l'avantage d'être plus spécifiquement développé pour les problèmes de migration et devenir des produits pétroliers et leurs dérivées. Il s'agit alors de prédire la propagation des polluants, d'identifier et de quantifier les paramètres influençant le transfert de masse entre phases. L'objectif de cette étude est d'abord de déterminer si ce code de calcul permet effectivement de simuler à la fois le processus d'infiltration de la source de pollution et le transport du polluant dans les différentes phases observées sur SCERES. Une deuxième étape consiste à confronter le bilan de masse établi à partir des mesures expérimentales à celui calculé par le code de calcul. Ces travaux permettront d'une part de

tester et de valider cet outil numérique et d'autre part de répondre aux problèmes de la pollution accidentelle des eaux souterraines afin de proposer des solutions adaptées et efficaces pour la décontamination, mais aussi de justifier des mesures préventives.

Avant de présenter les articulations principales du mémoire, nous précisons que sont portées en annexes, bien que très utiles pour la compréhension des principes de base des écoulements souterrains et le dépouillement des résultats, les notions de base des écoulements en milieu poreux ainsi que la description des appareils et des méthodes d'analyse employées tel que la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Le présent mémoire s'articule autour de cinq chapitres :

Dans le premier chapitre, nous présentons une analyse bibliographique portant d'une part sur les paramètres et mécanismes régissant la propagation, le transfert et le devenir des différentes formes de pollution par les solvants chlorés dans la zone saturée et non saturée, et d'autre part sur les modèles numériques de transport en système multiphasique dans les milieux poreux. Une formulation mathématique générale compositionnelle et les relations de fermetures sont présentées et discutées. Nous terminons ce chapitre avec une synthèse sélective des principaux modèles d'écoulement multiphasique et de transport multiconstituant présentés dans la littérature.

Le deuxième chapitre porte d'abord sur la description du matériel expérimental utilisé, des méthodes d'analyse et des protocoles expérimentaux ; le descriptif de la plate forme expérimentale SCERES est particulièrement développé du fait de son rôle central dans ce travail de recherche. Puis, étant donné son utilité dans la valorisation des données expérimentales, une grande partie est consacrée à la présentation du code de calcul SIMUSCOPP, et aux techniques numériques qui y sont associées. Ce modèle a été ensuite confronté à des solutions analytiques (problèmes de Buckley & Levrett (1942) et Ogata & Banks (1961)) pour qualifier la diffusion numérique.

Le troisième chapitre présente d'abord un rappel succinct des acquis antérieurs provenant du laboratoire et du site contrôlé, ensuite les résultats d'expérimentations sur SCERES portant sur la dispersion verticale et le lessivage des vapeurs de trichloroéthylène, et leur impact sur la contamination de la nappe. Ces expériences ont consisté en un déversement de TCE limité à la zone non saturée. Les concentrations en vapeurs, ainsi que celles en traces dissoutes dans la frange capillaire et dans la nappe sont présentées et discutées.

Le code de calcul SIMUSCOPP fait l'objet au quatrième chapitre d'un test de validation à l'aide des résultats issus des expériences menées sur SCERES. Par une approche tridimensionnelle, il a été possible de simuler en plus de l'infiltration et de la volatilisation du produit polluant, le transport des traces dissoutes dans la nappe et les mécanismes d'échange pouvant l'accompagner, et ceci dans des conditions variées. Les résultats issus des simulations numériques sont confrontés aux mesures.

Le cinquième chapitre de ce mémoire se focalise sur l'étude du transfert de masse dans le cas d'un mélange de solvants chlorés (trichloroéthylène et perchloroéthylène) en milieu poreux. Une étude préliminaire fondée sur le modèle SIMUSCOPP nous a permis de définir la source de pollution et de prévoir son comportement dans le bassin SCERES.

Dans la conclusion générale, l'ensemble des résultats est analysé et les recherches en perspective sont dégagées.

1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES SOLVANTS CHLORES

1.1. GENERALITES SUR LES SOLVANTS CHLORES

Bien que le principal solvant employé dans de nombreux secteurs industriels soit l'eau, les autres solvants (oxygénés, hydrocarbonés, halogénés et principalement chlorés) sont aussi massivement utilisés. Notre étude porte sur les solvants chlorés qui sont avec les hydrocarbures pétroliers, les substances polluantes les plus répandues accidentellement dans les aquifères alluviaux.

1.1.1. Utilisation des solvants chlorés

La production à grande échelle des solvants chlorés dans l'industrie a commencé pendant la seconde guerre mondiale et leur utilisation s'est accentuée de façon très nette au cours des trois décennies suivantes pour répondre au besoin d'une industrialisation croissante.

Les solvants chlorés, de formule chimique $C_xH_yCl_z$, sont un groupe de produits chimiques non miscibles à l'eau et plus denses que l'eau (appelé dans la terminologie anglo-saxonne DNAPLs : Dense Non Aqueous Phase Liquids). Les solvants chlorés sont produits par la substitution d'une atome ou plus de carbone par le chlore dans des précurseurs pétrochimiques tels que le méthane, l'éthylène, l'éthane (Cohen & Mercer, 1993). Ils sont regroupés en trois catégories distinctes (tableau 1.1).

Dérivés du méthane (CH_4)	Dérivés de l'éthylène (C_2H_4)	Dérivé de l'éthane (C_2H_6)
- Chlorure de méthyle (Chlorométhane) (CH_3Cl)	- Trichloroéthylène (C_2HCl_3)	- 1,2-Dichloroéthane ($C_2H_4Cl_2$)
- Chloroforme (Trichlorométhane) ($CHCl_3$)	- Tétrachloroéthylène (Perchloroéthylène) (C_2Cl_4)	- 1,1,1-Trichloroéthane ($C_2H_3Cl_3$)
- Chlorure de méthylène (Dichlorométhane) (CH_2Cl_2)	- 1,2-Dichloroéthylène ($C_2H_2Cl_2$)	
- Tétrachlorure de carbone (Tétrachlorométhane) (CCl_4)	- Chlorure de vinyle (C_2H_3Cl)	

Tableau 1.1 : Catégories de solvants chlorés (D'après la Société Française de Chimie)

Bien que l'effet dangereux de ces produits sur la santé humaine et les écosystèmes est clairement démontré, leur utilisation au sein de l'industrie reste largement répandue, et ceci à cause de leurs propriétés adaptées à leur usage (tableau 1.2).

Produit	Applications principales
Perchloroéthylène (PCE)	- Nettoyage à sec des vêtements (principalement) - Intermédiaire chimique - Dégraissage des métaux
Trichloroéthylène (TCE)	- Nettoyage des métaux (principalement) - Solvants dans les industries de colles, d'encre, de peintures - Fluide de transfert de chaleur - Intermédiaire de fabrication de produits phytosanitaires
Chlorure de méthylène (DCM)	- Industrie pharmaceutique, industrie électronique - Décapage des peintures - Liquide d'extraction - Solvant dans les industries de colles, des encres, des peintures - Fabrication des fibres et de films de triacétate de cellulose
Chloroforme (TCM)	- Solvant dans la préparation de médicaments, pesticides, arômes - Solvant d'extraction

Tableau 1.2 : Principales applications des solvants chlorés sur la base de 5 exemples

La production des solvants chlorés a diminué suite à une prise de conscience de leur toxicité, à un usage plus rigoureux et au recyclage. De 1974 à 1994, sans tenir compte des chiffres de recyclage, la consommation européenne de solvants chlorés est passée de 920 000 t/an à 400 000 t/an, pour arriver en l'an 2000 à 291 000 tonnes (d'après la Société Française de Chimie). A titre d'exemple, la production du PCE est passée de 307 500 tonnes en 1985 à 118 000 tonnes en 1995 aux Etats-Unis, et de 340 000 tonnes en 1986 à 210 600 tonnes en 1992 en Europe de l'ouest (tableau 1.3). La production des principaux solvants pour l'Europe de l'Ouest et les Etats-Unis est présentée dans le tableau 1.3.

1.1.2. Pollution des eaux souterraines

La contamination des eaux de surface (eau douce, eau de mer) a été mise en évidence depuis longtemps du fait qu'il s'agit d'une pollution superficielle, donc visible et facilement décelable.

Cependant, certaines activités humaines (industrielle, agricole ou urbaine) sans protection particulière de l'environnement ont entraîné un tout autre type de pollution : celle des eaux souterraines. Cette pollution est d'autant plus dangereuse qu'elle n'est pas visible, qu'elle évolue de façon latente, donc sournoise.

D'après la base de données de pollution des sols « BASOL » établie par Le Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE), une pollution des sols ou d'une

nappe d'eau souterraine est constatée dans 1745 sites en France. En terme d'occurrence, les 10 principaux polluants constatés (seuls ou en mélange) sont présentés sur la figure 1.1.

Produit	Europe de l'ouest		Etats-Unis	
	Année	Quantité (tonnes)	Année	Quantité (tonnes)
Tétrachloroéthylène	1985	Nd	1985	307 500 ^a
	1986	340 600 ^c	1986	184 000 ^d
	1990	Nd	1990	168 700 ^{d,e}
	1992	210 600 ^c	1992	111 100 ^a
	1993	Nd	1993	122 900 ^a
	1995	Nd	1995	118 000 ^c
Trichloroéthylène	1981	Nd	1981	117 900 ^b
	1986	182 700 ^c	1986	75 000 ^d
	1991	Nd	1991	145 100 ^b
	1992	125 200 ^c	1992	Nd
Chlorure de méthylène	1986	331 500 ^c	1986	255 000 ^d
	1990	Nd	1990	209 100 ^{d,e}
	1992	234 100 ^c	1992	Nd
	1993	151 000 ^c	1993	185 900 ^b
	1995	144 000 ^c	1995	183 800 ^c
Chloroforme	1983	Nd	1983	124 000 ^a
	1985	Nd	1985	191 000 ^d
	1986	Nd	1986	219 500 ^e
	1990	Nd	1990	229 000 ^a
	1991	220 000 ^c	1991	215 000 ^a
	1993	Nd	1993	256 000 ^c
	1994	Nd	1994	

Tableau 1.3 : Production des solvants chlorés en Europe de l'ouest et aux Etats-Unis,

^a ATSDR¹, ^b EPA, ^c SFC, ^d Pankow et Cherry (1996), Nd : Non disponible

En 1997, les cartographies de la qualité de l'eau dans la région Alsace indiquent que des solvants chlorés ont été détectés dans 30 % des points de mesure de la nappe rhénane. Un dépassement de la norme européenne (*cf.* § 1.1.5) a été observé dans 6 % des cas (DIREN, 1999).

La contamination des eaux souterraines par les hydrocarbures chlorés n'a été mise en évidence que vers la fin des années 1970 (d'après Zilliox et Muntzer, 1985 ; Pankow et Cherry, 1996). Ces solvants, incolores et indécélables au goût et à l'odeur en solution aqueuse, ont alors pu être détectés jusqu'au niveau du $\mu\text{g/l}$ (*ppb*).

¹ ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry (www.atsdr.acd.gov)

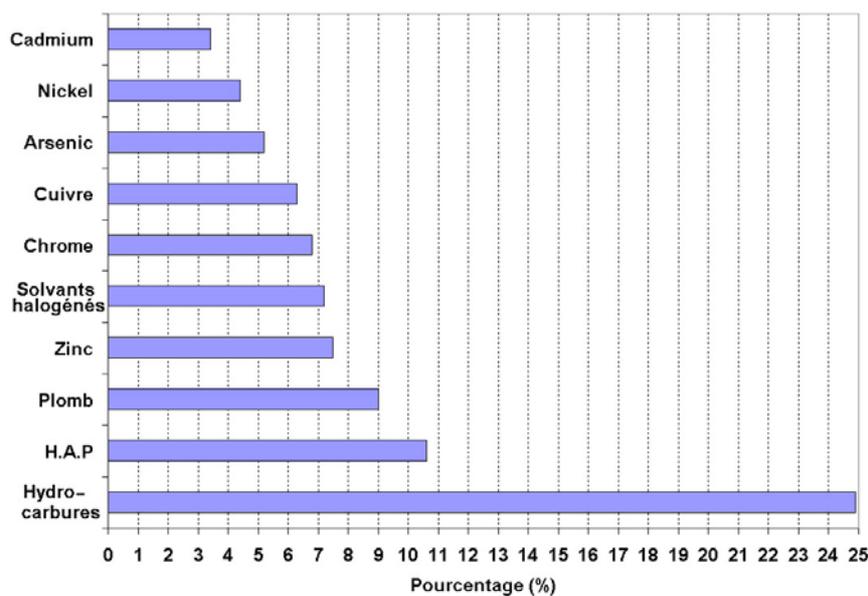


Figure 1.1 : Fréquence d'occurrence de polluants sur les sites pollués en France (D'après MATE, Basol mise à jour du 15/10/01)

Aux Etats-Unis, des centaines de puits ont ainsi été fermés à la fin des années 1970 quand les analyses ont révélé des pollutions pouvant s'élever jusqu'au mg/l (ppm) pour le trichloroéthylène.

Au début des années 1980, la communauté scientifique a commencé à reconnaître que la présence des traces dissoutes de solvants chlorés posait un réel problème pour l'environnement et la santé publique ; la protection des eaux souterraines devient alors une priorité de l'agence de protection de l'environnement américaine (EPA). Mais il a fallu attendre la fin des années 1980 pour prendre conscience de la présence des solvants chlorés sous forme liquide dans les nappes, créant ainsi une source de pollution à long terme, quasiment irrémédiable.

Suite à des investigations menées sur 183 sites pollués aux Etats-Unis, il a été montré que le trichloroéthylène et le perchloroéthylène sont les polluants les plus fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines (Plumb et Pitchford, 1985). La figure 1.2 montre clairement que le trichloroéthylène et le perchloroéthylène sont largement en tête des produits déversés accidentellement dans les sous-sols, que ce soit en Allemagne ou aux Etats-Unis. Ceci explique la raison pour laquelle ces produits ont suscité un grand intérêt auprès de la communauté scientifique.

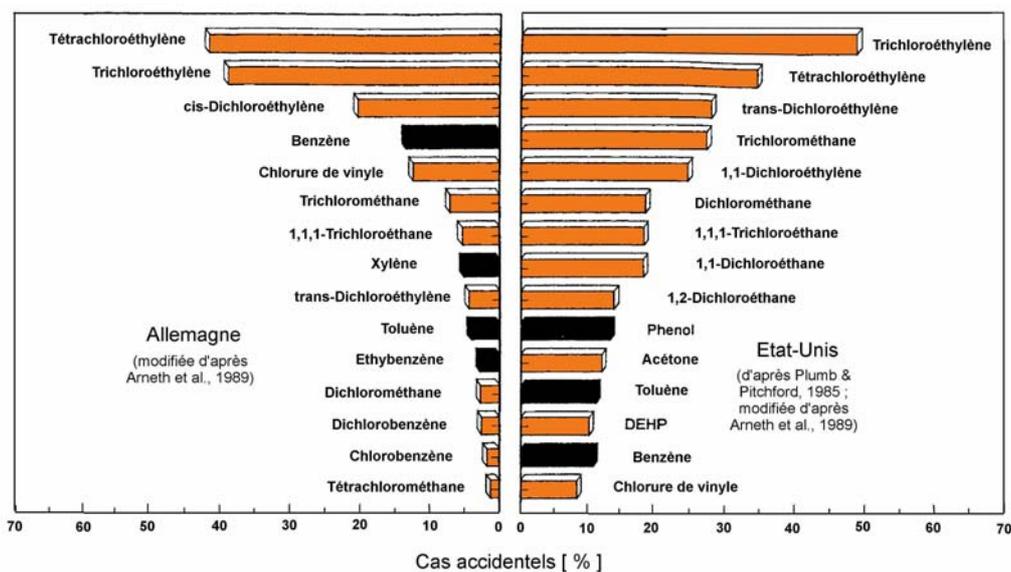


Figure 1.2 : Fréquence de composés organiques détectés dans l'eau souterraine en aval de sites contaminés aux Etats-Unis et en Allemagne (Schiedek et al., 1997)

Le tableau 1.4 liste les principales propriétés physico-chimiques de huit solvants chlorés les plus fréquemment rencontrés dans des cas de pollution.

Les déversements de solvants chlorés dans un aquifère ont plusieurs origines, on peut citer :

- ◆ les déversements accidentels lors du transport, du chargement ou de la manipulation,
- ◆ les fuites de réservoirs de stockage, de conduites ou de décharges contenant ce type de produit, ces fuites étant particulièrement délicates à repérer dès que les structures sont enterrées,
- ◆ l'infiltration sur sites industriels.

Produit	Tri-chloroéthylène	Tétra-chloroéthylène	1,1,1-Tri-chloroéthane	1,2-Dichloro-éthylène	1,2-Dichloro-éthane	Tétrachlorure de carbone	Chlorure de vinyle	Dichloro-méthane
Formule	C_2HCl_3	C_2Cl_4	$C_2H_3Cl_3$	$C_2H_2Cl_2$	$C_2H_4Cl_2$	CCl_4	C_2H_3Cl	CH_2Cl_2
Caractéristiques globales ^d	liquide incolore volatil détectable à environ 28 ppmv (*) (nocif)	liquide incolore volatil détectable à environ 27 ppmv (*) (nocif)	liquide incolore volatil légèrement perceptible à 100 ppmv (*) (nocif)	liquide incolore mobile, d'odeur douce, perceptible à environ 17 ppmv (*) (nocif et inflammable)	liquide incolore mobile, limite min. olfactive varie de 3 à 100 ppmv (*) (toxique et inflammable)	liquide incolore mobile détectable à 96 ppmv (*) (très toxique)	en général sous forme de gaz mais liquéfié sous pression	liquide incolore très volatil perceptible entre 200 et 300 ppmv (*) (nocif)
Masse molaire (g/mole) ^a	131,39	165,85	133,42	96,95	98,97	153,82	62,50	84,93
Solubilité (mg/l) ^{b, d}	1100 (20 °C)	200 (20 °C)	720 (25 °C)	400 (20 °C)	8690 (20 °C)	8785 (20 °C)	Non fournie	13200 (20 °C)
Masse volumique (kg/m ³) ^c	1,46	1,63	1,35	1,22	1,26	1,59	0,91	1,33
Point de fusion (°C) ^d	-87,1	-22,4	-33	-80,5 (cis) -50,0 (trans)	-35,5	-23	-153,7	-97
Point d'ébullition à pression atm. (°C)	86,7	121,2	74	60,25 (cis) 48,35 (trans)	84	76,8	-13,9	40
Densité de vapeur ^d	4,45	5,8	4,6	3,34	3,42	5,3	2,15	2,9
Indice d'évaporation (oxyde de diéthyle=1) ^d	3,8	8,1	2,5	non fournie	4,1	4	non fournie	1,8
Tension de vapeur à 20 °C (kPa) ^d	7,71	5,47 (40 °C)	13,3	24,0 (cis) 35,3 (trans)	8,50	11,94	340	46,5
Limite inférieur d'explosivité (**) ^d	11	non fournie	8	9,7	6,2	non fournie	4	13
Limite supérieur d'explosivité (**) ^d	41	non fournie	10,5	12,8	16	non fournie	22	22
Température d'auto-inflammation (°C) ^d	410	non fournie	537	non fournie	413	non fournie	472	605

Tableau 1.4 : Propriétés des huit solvants les plus fréquents dans les eaux souterraines. (*) détecté dans l'air, (**) en volume % dans l'air

^a Cohen et Mercer (1993)

^b Cherry et al. (1990)

^c Feenstra et Cherry (1988) ^d fiches de l'INRS

1.1.3. Exemples de pollution par les solvants chlorés

En France, de nombreuses alertes à la pollution de l'eau ont été données à la suite d'accidents industriels ou de découvertes de décharges sauvages de produits toxiques. Pour illustrer les risques de pollutions par les solvants chlorés, deux accidents qui se sont produits dans le département du Bas-Rhin sont présentés.

- Le cas de Benfeld/Erstein est un exemple type de contamination par les solvants chlorés. Suite à un contrôle approfondi de la qualité de l'eau, une pollution par du tétrachlorure de carbone (concentration de 20 à 40 $\mu\text{g/l}$) et du trichloroéthylène (concentration de 3 à 10 $\mu\text{g/l}$) a été détectée en 1991 sur une station de pompage à Erstein. Des investigations ont permis de mettre en évidence que la pollution aurait pour origine un déversement accidentel de 4000 l de tétrachlorure de carbone survenu le 11 décembre 1970 à Benfeld suite à un renversement d'un camion citerne. L'accident s'était produit 22 ans plus tôt, à 6 km en amont du puits de pompage. Avec une vitesse d'écoulement de la nappe de l'ordre 1 km/an, le puits aurait pu être atteint par la pollution depuis une dizaine d'années, mais l'absence de surveillance systématique n'avait pas permis de constater la pollution (le décret 90-330 a rendu obligatoires les analyses pour les composés organiques volatiles), (Ackerer, 1999).
- Lapierre et al. (1992) ont rapporté un exemple récent dans la région de Strasbourg. La mise en place en 1991 du nouveau programme de contrôle sanitaire des eaux distribuées par la communauté urbaine de Strasbourg (CUS) établi en application du décret n° 89-3 du 3 janvier 1989 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine est à l'origine de la mise en évidence d'une contamination par du tétrachloroéthylène du captage d'eau de Oberhausbergen qui couvre 25 % des besoins en eau de la CUS. Les concentrations décelées variant entre 5 et 25 $\mu\text{g/l}$. Les investigations entreprises suite à la détection de cette pollution ont permis de déterminer la source de pollution qui était une entreprise industrielle localisée à moins de 600 m en amont du captage.

A la lumière de ces deux exemples, il est évident que la capacité des solvants chlorés à persister dans les milieux souterrains pour de longues périodes, même sous l'action de procédés de décontamination agressifs, constitue l'aspect le plus problématique de la contamination des eaux souterraines par de tels produits.

1.1.4. Effets des solvants chlorés sur l'environnement et la santé humaine

Le potentiel de contamination à long terme de l'eau souterraine par les solvants chlorés sur plusieurs sites est principalement dû à leur toxicité, leur faible solubilité, leur rétention limitée par le milieu alluvial, leur faible biodégradabilité, et leur migration potentielle dans le gaz du sol, dans l'eau souterraine et/ou comme phase liquide (Cohen et Mercer, 1993 ; Zilliox et Muntzer, 1985).

Les solvants chlorés sont toxiques pour l'être humain et les écosystèmes, même à de faibles concentrations. L'Institut National de Recherche et de Sécurité (INRS) rapporte dans ses fiches toxicologiques de possibles effets irréversibles, à titre d'exemple le tétrachloroéthylène est classé toxique pour les organismes aquatiques, pouvant entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique. Le 1,1,1-trichloroéthane, qui a un temps de demi-vie dans l'atmosphère de 3,7 ans, et le tétrachlorure de carbone, avec un temps de demi-vie de 2 à 10 ans, sont concernés par le protocole de Montréal¹ relatif à des substances qui appauvrissent la couche d'ozone (1987). En particulier, la production du 1,1,1-trichloroéthane est interdite depuis le 1^{er} janvier 1996. Toutefois, son utilisation comme intermédiaire dans la fabrication de divers produits chimiques reste autorisée. Le temps de demi-vie des autres solvants chlorés étant très court, ils n'ont pas le temps d'atteindre la stratosphère. Ils ne sont pas concernés par ce protocole.

Sur la santé de l'homme, les intoxications aiguës par les solvants chlorés se manifestent par une dépression du système nerveux central de type anesthésique et risque de troubles du rythme cardiaque. L'inhalation de concentrations atmosphériques est à l'origine de céphalées, de sensation de vertige et d'irritations oculaires. Par ailleurs, le trichloroéthylène, comme le Chloroforme ou le tétrachlorure de carbone est suspecté d'être cancérigène ; le tétrachloroéthane, quant à lui, peut causer des dommages irréversibles au niveau des reins et du foie.

1.1.5. Réglementations et normes sur la qualité de l'eau

L'eau est rarement chimiquement pure. La pureté est définie par rapport à la résistivité théorique de l'eau ultra pure : 18,2 $M\Omega.cm$ à 25°C. Mise à part des cas exceptionnels, l'eau contient toujours des ions en solution. L'eau est considérée polluée lorsqu'elle renferme des substances dont les teneurs sont telles qu'elle présente des risques pour la santé humaine ou

¹ Secrétariat de l'ozone (Programme des nations unies pour l'environnement)
<http://www.unep.org/ozone/french/montreal-fr.shtml>

un danger pour l'environnement. Les qualités physico-chimiques et biologiques de l'eau à respecter sont définies en fonction des usages multiples que l'on peut en faire (énergie, consommation et usage domestique, industrie, agriculture).

Ces dernières années, une avancée considérable a été constatée en Europe et en Amérique du Nord (Etats-Unis et Canada) dans le domaine de la réglementation des pollutions par les produits organohalogénés. Ceci est dû essentiellement à l'émergence des préoccupations liées à l'environnement et au développement durable dans ces pays. A titre d'exemple, en France, la loi n° 92-3 du 3 janvier 1992 pose le principe que l'eau fait partie du patrimoine commun et que sa protection est d'intérêt commun.

La communauté européenne a adopté une dizaine de directives dans le cadre de sa politique de l'environnement. La Directive du Conseil de l'Union Européenne n°98/83/CE du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine fixe une valeur de 10µg/L pour la somme des concentrations du tétrachloroéthylène (PCE) et du trichloroéthylène (TCE). Plus récemment, une directive établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau a été adoptée par les états membres de l'Union européenne et le Parlement européen en septembre 2000 (directive n° 2000/60/CE). Ce texte vise à compléter les directives européennes déjà en vigueur dans le domaine de l'eau, lesquelles incitent à la protection des eaux souterraines. Il fixe un objectif ambitieux de bon état de l'ensemble des eaux en 2015 dans l'ensemble des pays membres.

En France, un texte de loi (décret 90-330 du 10 avril 1990) fixe une concentration maximale dans l'eau potable à 1 µg/l pour les produits organohalogénés. Cette valeur représente environ 10⁻⁶ fois la solubilité pour le cas du trichloroéthylène (1100 mg/l d'après Pankow et Cherry, 1996).

Ces normes très strictes ont été ainsi définies pour les produits organohalogénés pour éviter les risques encourus lors d'une pollution par ce type de produit. Elles varient suivant la nature du produit et en fonction des pays (tableau 1.5).

Dans le domaine de la pollution des sols, les industriels sont soumis au principe de pollueur/payeur (PPP). Ce principe, adopté par l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE) en date du 26 mai 1972, énonce que le pollueur devrait se voir amputer les dépenses relatives aux mesures arrêtées par les pouvoirs publics pour que l'environnement soit dans un état acceptable. Plus récemment, ce texte est discuté en France

pour étendre ce principe aux agriculteurs, pour inciter à des pratiques plus respectueuses de l'environnement.

Contaminant	Concentration maximale admissible ^a	Valeur guide	Solubilité
	[$\mu\text{g/l}$]	[$\mu\text{g/l}$] ^b	[mg/l] ^c
Tétrachlorure de carbone	5	2	785
1,2-Dichloroéthane	5	30	8690
Dichlorométhane	10	20	20000
Tétrachloroéthylène	5	40	200
1,1,1-Trichloroéthane	200	2000	720
Trichloroéthylène	5	70	1100

Tableau 1.5 : Normes des solvants chlorés dans l'eau potable : (a) EPA (2001) ; (b) OMS (2000)

1.2. COMPORTEMENT DES SOLVANTS CHLORES EN AQUIFERE ALLUVIAL

Depuis plusieurs dizaines d'années, les déversements accidentels et les fuites des réservoirs de stockage et des pipelines ont provoqué une contamination du sol et de l'eau souterraine. Celle-ci peut devenir une menace potentielle et sérieuse pour les ressources en eau potable. Face à ce type de pollution, les scientifiques ont été amenés à comprendre les mécanismes de transport liés à ces produits très faiblement miscibles dans l'eau, mais malheureusement très dangereux à des doses infinitésimales pour l'homme. Le but de cette section est de présenter une synthèse bibliographique portant sur les mécanismes gouvernant le comportement des solvants chlorés en milieux poreux. Toutefois, il ne s'agit pas de faire une étude exhaustive de tous les travaux effectués qui représenterait plusieurs milliers de références.

L'un des aspects les plus problématiques dans l'étude du comportement des solvants chlorés est lié à la notion d'échelle. L'écoulement et le transport en milieu poreux peuvent donc être observés à différentes échelles en partant de l'échelle de pore jusqu'à l'échelle régionale.

1.2.1. Echelles en milieux souterrains

Il est communément reconnu que toutes les formations géologiques sont hétérogènes et possèdent des propriétés qui varient suivant l'échelle d'observation. A titre d'exemple, pour un volume V de milieu poreux la porosité est définie comme étant le rapport entre le volume de pore sur le volume total. Elle varie en fonction du rayon du volume de prise de moyenne. Trois échelles principales peuvent être distinguées comme cela est schématisé sur la figure 1.3 :

- ◆ L'échelle microscopique ou échelle de pore : l'écoulement des fluides est décrit par l'équation de Stokes. Généralement, la longueur caractéristique utilisée à cette échelle est le diamètre moyen des pores ou le diamètre moyen des grains dans le cas d'un milieu non consolidé.
- ◆ L'échelle macroscopique ou échelle de Darcy : elle correspond à un volume de milieu poreux suffisamment grand par rapport à la taille des pores afin de définir des valeurs moyennes significatives, et suffisamment petit pour pouvoir l'assimiler à un milieu continu. Ce volume est désigné par VER (Volume Élémentaire Représentatif) (Bear, 1972). Des propriétés locales, telles que la porosité ou la perméabilité, sont alors définies en tout point de l'espace.
- ◆ La grande échelle ou échelle des hétérogénéités macroscopiques : elle englobe un grand nombre d'hétérogénéités ayant un caractère complexe.

La transition d'une échelle donnée à une échelle supérieure est réalisée par une prise de moyenne, et est souvent accompagnée de pertes d'informations. Cette méthode de prise de moyenne a été appliquée aux équations de transferts à l'échelle microscopique (équations de Navier Stokes) et définit des équations gouvernant le transport à une échelle supérieure et les propriétés associées (Quintard et Whitaker, 1994).

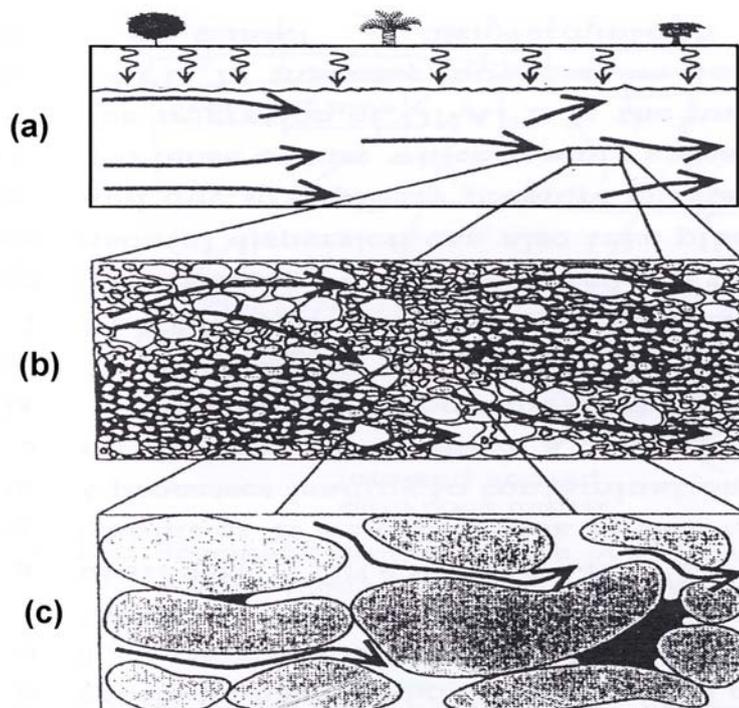


Figure 1.3 : Schématisation des trois échelles du problème (d'après Helmig, 1997), (a) grande échelle, (b) échelle de Darcy, (c) échelle de pore

1.2.2. Processus d'infiltration et formation de la source

1.2.2.1. Dans la zone non saturée

Dès leur déversement à la surface du sol, les solvants chlorés, sous l'action de la gravité, pénètrent rapidement dans la zone non saturée. Leur mouvement vertical dans le sous-sol est à la fois contrôlé par la nature du déversement (quantité déversée et débit d'infiltration), la densité, la tension interfaciale, la viscosité et les propriétés capillaires du milieu poreux (Cohen et Mercer, 1993). Leur migration verticale est accompagnée par un étalement latéral due à l'action des forces capillaires et à la texture du milieu poreux (Schwille, 1988). En effet, des hétérogénéités dans la zone non saturée (*ex.* présence de couches argileuses, alternance de couches ayant des perméabilités différentes) conduisent à une composante latérale du processus de percolation et par conséquent à un élargissement du corps d'imprégnation avec l'augmentation de la profondeur (Schwille, 1981). Les solvants s'accumulent sous forme de flaques au-dessus des zones moins perméables, et tendent à migrer latéralement jusqu'à atteindre les bords de la couche ou bien une hauteur suffisante (ou pression d'entrée) qui leur permet de vaincre les forces capillaires qui s'opposent à leur déplacement vertical. Alternativement, leur migration est favorisée à travers les zones les plus perméables telles que les macropores, les fractures, le long des racines et dans les couches de sable qui fournissent une résistance capillaire relativement faible à l'écoulement du solvant. Ils continuent leur mouvement vertical dans la zone non saturée jusqu'à atteindre la saturation résiduelle pour laquelle ils restent piégés par les forces capillaires. La capacité de rétention des solvants chlorés dans la zone non saturée varie généralement entre 3 à 5 l/m^3 en milieu très perméable, et de 30 à 50 l/m^3 en milieu peu perméable, et les saturations résiduelles dans les milieux sableux sont comprises entre 2 et 5 % du volume des pores (Schwille, 1981).

Poulsen et Kueper (1992) ont réalisé deux expériences d'injection d'une même quantité (6 litres) de PCE dans la zone non saturée d'un site réel, avec une durée d'injection dans l'une de 90 s (fort débit) et dans l'autre de 100 min (faible débit). Après excavation, ils ont observé d'une part une distribution fortement hétérogène de la saturation résiduelle du PCE à l'échelle du millimètre, avec des valeurs variant entre 1 et 9 %, et d'autre part une profondeur de pénétration plus importante dans l'expérience avec un fort débit d'injection (1,2 m de différence).

Les solvants chlorés retenus à saturation résiduelle sous forme de ganglions et de flaques sont difficilement mobilisables et constituent des sources de pollution à long terme. En plus, ils

sont dissous lentement par les eaux de précipitations et transportés vers la nappe, et peuvent ainsi constituer une source de pollution durable de l'eau souterraine. Par ailleurs, la pollution par des flaques est assez problématique car elle peut être mobilisée vers des zones non polluées en profondeur suite à un forage ou à une méthode de décontamination inappropriée (Kueper et Mason, 1996).

Dans la zone non saturée, en plus de la migration en phase et sur une échelle de temps plus étendue, une partie importante de ces produits en phase se volatilise dans l'air du sol vu leur pression de vapeur élevée. Elle forme par la suite un panache de pollution par les vapeurs relativement étendu (figure 1.4). Ces vapeurs peuvent se transférer dans l'eau résiduelle et de nappe, et causer ainsi une pollution supplémentaire de l'eau souterraine ou bien s'échapper vers l'atmosphère à travers la surface du sol.

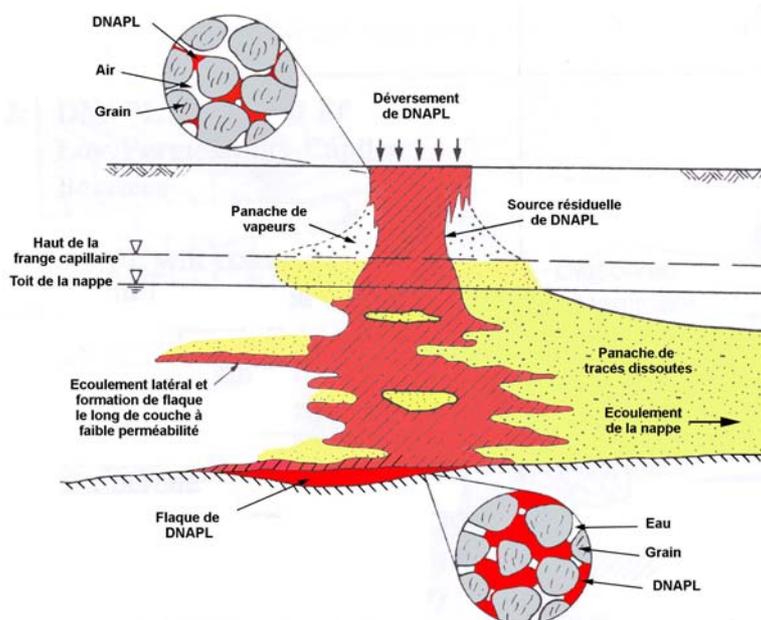


Figure 1.4 : Les trois états du solvant chloré après une pollution : piégé en phase dans le milieu poreux, dissous dans l'eau de nappe et volatilisé dans l'air du sol (d'après Cohen et Mercer, 1993)

1.2.2.2. Dans la zone saturée

Lorsque la quantité du produit déversé dépasse la capacité de rétention de la zone non saturée, le produit atteint le toit de la nappe. Sur un modèle de laboratoire, Schuille (1988) a constaté que la limite supérieure de la nappe (au niveau de la frange capillaire) provoque un léger évasement du corps d'imprégnation (figure 1.5). Une fois la pression hydrostatique développée dépasse la pression d'entrée du milieu saturé sous-jacent, le produit déplace l'eau

et continue à migrer verticalement tant que la capacité de rétention est dépassée. Il a aussi observé que l'écoulement de la nappe n'a pas un effet significatif sur le comportement de l'infiltration de DNAPL.

Comme dans la zone non saturée en eau, des cheminements préférentiels apparaissent à chaque fois que le produit rencontre des couches relativement perméables, des fractures ou toutes autres hétérogénéités présentant une faible résistance capillaire. Le produit peut alors descendre jusqu'au substratum imperméable de l'aquifère. Il s'y répand sous forme de flaques et est dépendant de la configuration de cette couche imperméable. La capacité de rétention du solvant chloré dans la zone saturée est généralement plus grande que dans la zone non saturée (Schwille, 1981). Ceci peut être expliqué par : (1) le rapport de densité DNAPL/air et NAPL/eau respectivement au-dessus et en dessous du toit de la nappe favorise un drainage plus important dans la zone non saturée, (2) du fait de son comportement non mouillant dans le milieu saturé, le DNAPL occupe les pores les plus larges, (3) le DNAPL étant mouillant par rapport à l'air dans la zone non saturée, donc il tend à s'étaler vers les pores adjacents en laissant derrière lui une faible teneur résiduelle ; ce processus est inhibé dans la zone saturée du fait que le DNAPL est non mouillant.

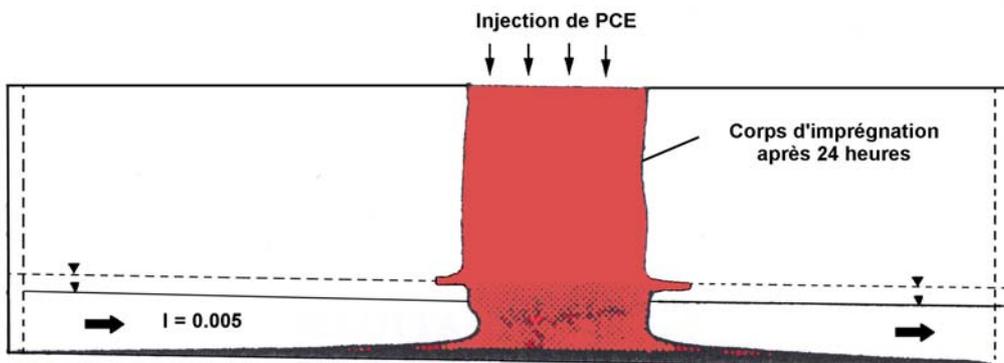


Figure 1.5 : Scénario d'infiltration d'un solvant chloré dans un milieu poreux (Schwille, 1988)

L'expérience de Kueper et al. (1989) montre bien ces différents aspects (figure 1.6). Dans un modèle de laboratoire de 80 cm de hauteur, 80 cm de largeur et 0,6 cm d'épaisseur, ils ont agencé un milieu poreux saturé hétérogène sous forme de couches ayant des perméabilités différentes. Dès le déversement, le PCE envahit rapidement les zones de forte perméabilité. En rencontrant une couche obstacle, le produit s'étale d'abord au-dessus de cette couche pour former une flaque, pour enfin la contourner latéralement. Arrivé ensuite sur une couche de

perméabilité intermédiaire sans aucune possibilité de contournement, le solvant s'accumule jusqu'à atteindre une pression suffisante pour pénétrer dans cette couche.

Le solvant retenu dans la zone saturée est dissous par l'écoulement de l'eau souterraine et contamine à long terme des puits de pompage en eau potable situés en aval de la zone polluée. Le front de pollution par les traces dissoutes est plus au moins retardé par la rétention sur le milieu poreux en fonction de la composition minéralogique des grains du sol.

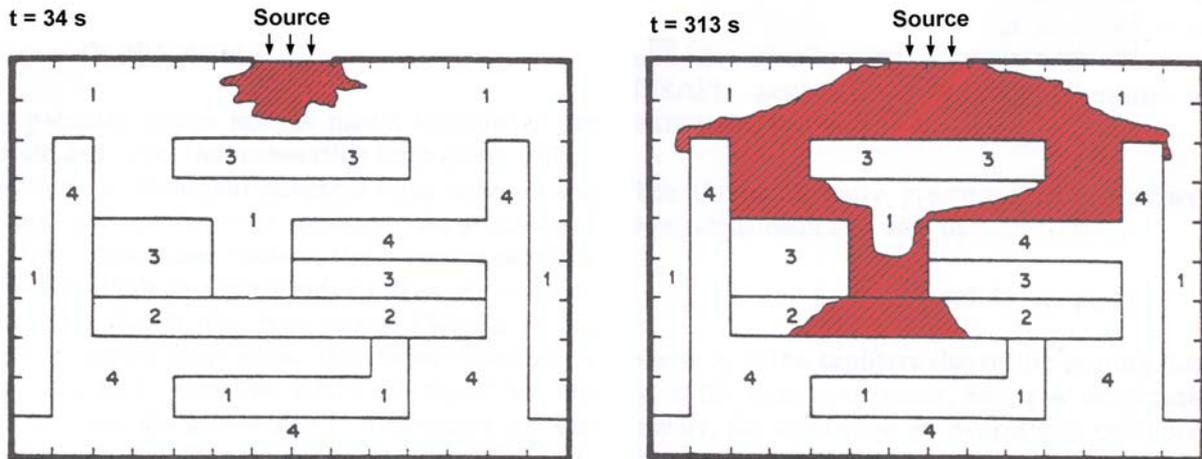


Figure 1.6 : Distribution de PCE observée dans un milieu hétérogène (Kueper et al., 1989)

1.2.3. Migration des vapeurs

Lors de la migration des solvants chlorés, une certaine quantité du produit en phase reste piégée à saturation résiduelle dans le sol sous l'action des forces capillaires. Le devenir de cette masse résiduelle est déterminé par le degré de volatilisation dans la phase gazeuse, la dissolution dans la phase aqueuse et les différentes réactions chimiques et biologiques.

Le DNAPL résiduel se volatilise dans l'air du sol et migre par diffusion loin de la source. L'advection gazeuse due aux gradients de pression et de densité peut aussi jouer un rôle dans le processus de transport des vapeurs, principalement pendant la phase juste après l'infiltration. Lors de leur migration, les vapeurs se partagent avec les phases liquide et solide. Ce mécanisme de partage tend à retarder leur migration dans le milieu poreux. En particulier, le partage avec l'eau du sol rend le polluant disponible pour le transport par la phase aqueuse. Dans le cas où le polluant atteint la frange capillaire, le produit dissous est transporté vers la nappe par la diffusion aqueuse et les fluctuations du toit de la nappe. Au niveau de la surface du sol, les vapeurs peuvent quitter la zone non saturée vers l'atmosphère ; néanmoins en présence d'une couverture imperméable au niveau de cette limite, les vapeurs resteront piégées

dans le sous-sol et l'extension du panache des vapeurs sera plus importante. Ces processus peuvent être observés à différentes échelles en partant de l'échelle du pore jusqu'à l'échelle régionale.

1.2.3.1. Transfert interphase

Le partage du polluant entre les différentes phases dans la zone non saturée joue un rôle important dans le transport des vapeurs. En effet, c'est ce processus de partage entre la phase organique liquide et la phase gazeuse qui constitue une source indispensable pour la migration des vapeurs.

1.2.3.1.1. Volatilisation

En milieu non saturé, le potentiel des solvants chlorés piégés à saturation résiduelle de passer de la phase organique liquide vers la phase gazeuse est fonction de la pression de vapeur et de la fraction molaire (cas du mélange de plusieurs composés). La pression de vapeur d'un composé organique volatil donné dépend fortement de la température régnant dans le milieu poreux. La figure 1.7 illustre la dépendance de la pression de vapeur de la température pour le cas du TCE.

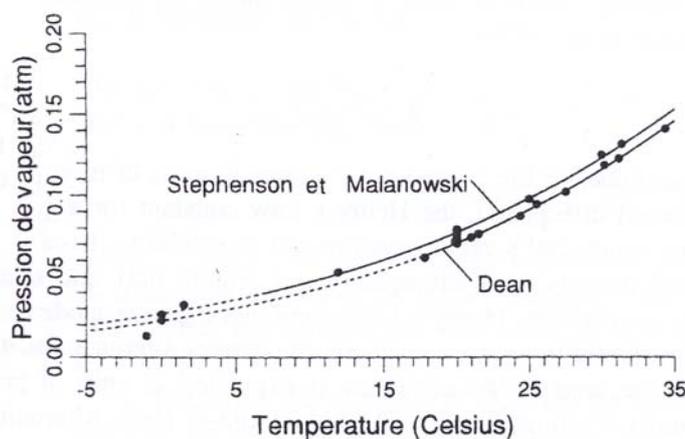


Figure 1.7 : Corrélations illustrant la dépendance de la pression de vapeur saturante du trichloroéthylène de la température (d'après Mendoza et al., 1990)

Généralement, la dépendance de la pression de vapeur de la température est calculée par l'équation d'Antoine dont les coefficients de la régression sont tabulés dans des références de la chimie (Lange et Forker, 1967 ; Dean, 1985 ; Stephenson et Malanowski, 1987 ; Weast, 1987) :

$$\log_{10} p_k^o = A - \frac{B}{C + T^*} \quad (1.1)$$

où p_k^o [atm] est la pression de vapeur du produit organique k en phase pure ; T^* [°C] est la température ambiante ; A , B et C sont des constantes spécifiques à chaque composé organique volatil (pour le trichloroéthylène : $A = 7,028$; $B = 1315,04$; $C = 320$; perchloroéthylène : $A = 7,02003$; $B = 1415,49$; $C = 221$).

La dépendance forte de la pression de vapeur de la température a plusieurs conséquences sur le transport des vapeurs. En premier lieu, la température contrôle les concentrations en vapeurs au niveau de la source de pollution et ainsi à travers la zone non saturée. Ensuite, si le milieu poreux est suffisamment grossier telle que l'advection par effet de densité est importante (cf. § 1.2.3.2.2), alors l'augmentation de la température se traduit par l'accentuation des gradients de concentrations au niveau de la source.

Les concentrations en vapeurs observées sur des sites réels, à proximité de sources de pollution par les solvants chlorés suspects, sont généralement plus faibles que les concentrations d'équilibre (maximales). Ce constat peut être expliqué par l'une ou plusieurs des raisons suivantes :

- ◆ hétérogénéité des propriétés du milieu poreux et de la distribution de la source,
- ◆ incertitude sur la localisation de la source de pollution résiduelle,
- ◆ non prise en compte de la configuration de la source en mélange de plusieurs composés,
- ◆ dispositif et technique de mesure inadaptés,
- ◆ non prise en compte des variations de la température.

Dans le cas où il s'agirait d'un mélange de plusieurs composés organiques, le phénomène de volatilisation est généralement décrit par la loi de Raoult :

$$p_k = x_k p_k^o \quad (1.2)$$

avec P_k [atm] est la pression partielle du composé k dans la phase gaz ; x_k est la fraction molaire du composé k dans le mélange organique ; et P_k^o [atm] est la pression de vapeur saturante du composé k sous forme pure. Etant donné que la concentration d'un composé donné dans la phase gazeuse au niveau de la source dépend de la fraction molaire de ce composé dans la phase organique liquide, alors cette concentration change avec le temps suivant que la source est appauvrie ou enrichie en ce composé par rapport au autres composés.

Une expérience sur colonne de laboratoire a été réalisée par Bloes et al. (1992) dans laquelle le milieu poreux est ramené à saturation résiduelle en un liquide organique constitué d'égales fractions molaires de benzène, de TCE et de toluène. De l'air est ensuite injecté à travers la colonne avec un débit constant. Les concentrations en vapeurs, observées initialement pour

les trois composés, sont inférieures aux concentrations d'équilibres et consistent avec la loi de Raoult. Ils ont également constaté que lorsque le composé le plus volatile (benzène) est épuisé, la concentration du composé de pression de vapeur intermédiaire croît jusqu'à la valeur maximale, reflétant ainsi son enrichissement dans le mélange organique liquide. Un comportement similaire a été observé pour le toluène lorsque la source est appauvrie de TCE. Par ailleurs, les résultats expérimentaux ont montré une bonne concordance avec ceux issus d'un modèle mathématique basé sur la loi de Raoult.

Les effets de cinétique ne jouent pas un rôle significatif dans la volatilisation de DNAPLs durant la migration passive des vapeurs. Ce constat a été confirmé par des observations dans des expériences d'extraction de vapeurs dans lesquelles l'air est injecté à travers un milieu poreux contenant des liquides organiques résiduels (Johnson et al., 1987 ; McClellan et Gillham, 1992 ; Bloes et al., 1992). Il a été conclu que la cinétique limitant la volatilisation n'est pas importante sous des conditions de migration passive. Dans les études citées ci-dessus, la source liquide était en contact direct avec la phase gaz du fait qu'elle soit non mouillante (de la phase solide) par rapport à la phase aqueuse. Cependant, si la phase organique liquide est considérée comme mouillante par rapport à la phase aqueuse, alors la phase organique peut être confinée à des petits pores, et entourée d'un film aqueux la séparant de la phase gazeuse. Dans ce cas, il est concevable que des effets de non équilibre liés à la diffusion cinétique à travers la phase aqueuse peuvent être observés ; ce type de système, à notre connaissance, n'a pas été étudié dans la littérature.

1.2.3.1.2. Partage eau/air

Les solvants chlorés peuvent se volatiliser à partir des composés dissous dans la phase aqueuse. En absence d'une advection forcée, il a été montré que l'hypothèse du partage des solvants chlorés à l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse est valide dans la zone non saturée (Johnson et al., 1987 ; Cho et Jaffé, 1990 ; Cho et al., 1993). Ce processus de partage à l'équilibre est décrit par la loi de Henry. Cette loi est exprimée par la relation suivante :

$$p_k = H_k^* C_w^k \quad (1.3a)$$

avec P_k [atm] est la pression partielle du composé k dans la phase gazeuse, C_w^k [mole/m³] est la concentration du composé k dans la phase aqueuse et H_k^* [atm.m³/mole] est la constante de la loi de Henry dimensionnelle. Généralement, la constante de la loi de Henry est employée sous forme adimensionnelle par :

$$H_k = \frac{C_g^k}{C_w^k} \quad (1.3b)$$

avec C_g^k et C_w^k [$mole \cdot m^{-3}$] sont respectivement les concentrations du composé k dans les phases gazeuses et aqueuses, H_k est la constante de la loi de Henry adimensionnelle.

Pour les composés faiblement solubles dans l'eau, la constante de Henry est généralement estimée à l'aide de l'expression suivante :

$$H_k = \frac{P_k^o / S_k}{R T} \quad (1.3c)$$

avec S_k [$mole \cdot m^{-3}$] est la solubilité du composé k dans l'eau, P_k^o [atm] est la pression de vapeur du composé organique k en phase pure, T [K] est la température absolue ($T = T^* + 273,15$) et R [$atm \cdot m^3 \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$] est la constante des gaz parfaits ($R = 8,205 \times 10^{-5} atm \cdot m^3 \cdot mole^{-1} \cdot K^{-1}$).

Pour la plupart des solvants chlorés et pour des températures comprises entre 10 et 35°C, la constante de la loi de Henry H est exprimée par la formule empirique suivante (Gossett, 1987) :

$$H = \frac{P_t}{R T} \cdot \exp\left(a - \frac{b}{T}\right) \quad (1.3d)$$

avec a et b sont des constantes données pour chaque composé organique volatil (trichloroéthylène : $a = 11,37$; $b = 4780 K^{-1}$; perchloroéthylène : $a = 12,45$; $b = 4918 K^{-1}$).

La constante de la loi de Henry, comme la pression de vapeur, est dépendante de la température (équation 1.3c & d).

1.2.3.1.3. Partage eau/solide

Le partage phase aqueuse/phase solide à l'équilibre dans la zone non saturée est généralement décrit en utilisant une approche basée sur un coefficient de distribution K_d . Dans cette approche, le partage entre la phase aqueuse et la phase solide est supposé être à la fois linéaire, instantané et réversible. Cette description est similaire à celle utilisée dans le transport dans la zone saturée. Ce type de transfert de masse sera discuté en détail dans la section 1.2.6.

1.2.3.1.4. Partage gaz/solide

Si l'humidité est très faible dans la zone non saturée, comme c'est le cas dans la partie du sol proche de la surface du sol, le polluant pourrait passer de la phase gazeuse à la phase solide.

Ce mode de transfert peut être très important et fortement non linéaire (Chiou et Shoup, 1985), et peut même dépasser le transfert de masse liquide/solide (Shoemaker et al., 1990). Pour les humidités souvent rencontrées dans le sous-sol (zone non saturée), les grains du sol sont entièrement couverts avec un film d'eau, qui empêche ce type de transfert (Ong et Lion, 1991 ; Goss et Einsenreich, 1996 ; Unger et al., 1996). Par conséquent, le rôle de ce type de sorption est généralement sans importance dans la migration passive des vapeurs.

1.2.3.2. Mécanismes de transport gazeux

La compréhension des mécanismes de transport des vapeurs est nécessaire pour l'évaluation du potentiel de contamination de la nappe à partir d'une source de pollution dans la zone non saturée. Le transport des vapeurs dans la phase gazeuse peut se produire par diffusion et advection, et est influencé par le partage avec la phase eau résiduelle et la phase solide. Le transfert de masse de la phase gazeuse vers la phase aqueuse peut provoquer une contamination significative de l'eau souterraine. Une pollution souterraine peut être mal interprétée si le rôle du transport des vapeurs est négligé. Un modèle conceptuel qui illustre l'ensemble des mécanismes régissant le transport des vapeurs et la contamination de la nappe conséquente est présenté sur la figure 1.8.

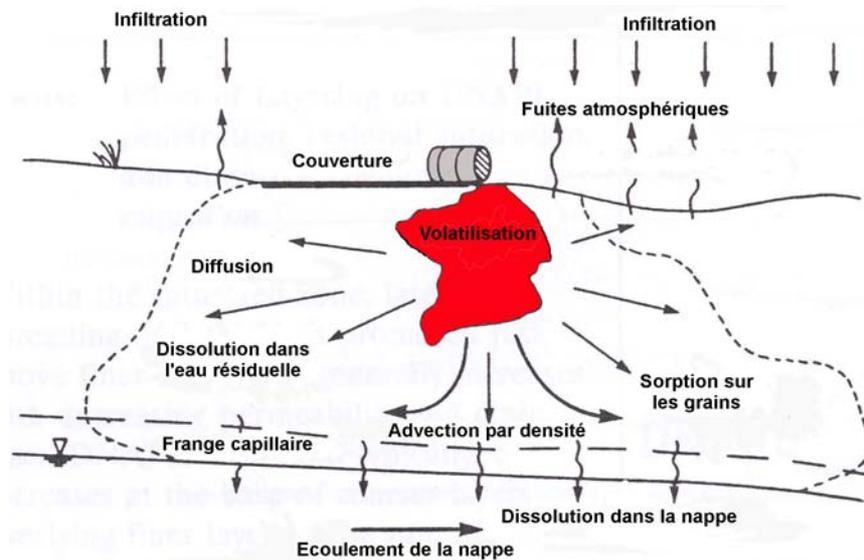


Figure 1.8 : Modèle conceptuel des processus de transport des vapeurs à partir d'un déversement de DNAPL (D'après Mendoza et Frind, 1990)

1.2.3.2.1. Diffusion moléculaire

Le transport des vapeurs par diffusion est un processus rapide qui agit dans toutes les directions loin de la source de pollution, et peut causer une contamination importante de l'eau souterraine. A l'échelle de pore, la diffusion est un phénomène physique lié à l'agitation

moléculaire. Des travaux théoriques ont permis de proposer des modèles de représentation qui ont fait ressortir des propriétés définies à l'échelle de Darcy, comme le coefficient de diffusion effectif. A l'échelle macroscopique, la diffusion des composés organiques volatils (COV) dans le gaz du sol est provoquée par les différences spatiales des concentrations dans la phase gazeuse. Elle entraîne ainsi des flux de masse depuis les zones les plus concentrées vers les zones les moins concentrées et augmente l'étalement des fronts de concentrations. En régime permanent, le flux de masse $F_{diff} [M \cdot L^{-2} \cdot T^{-1}]$ dépend du gradient de concentration, et il est exprimé par la loi de Fick :

$$F_{diff} = -D_g^e \cdot \text{grad}(C_g) = -D_g^e \frac{dC_g}{dx} \quad (1.4)$$

avec $C_g [M \cdot L^{-3}]$ est la concentration du composé organique volatil dans la phase gazeuse ; $D_g^e [L \cdot T^{-1}]$ est le coefficient de diffusion effectif dans la phase gazeuse, il est exprimé par :

$$D_g^e = \tau \cdot D_g^* \quad (1.5)$$

avec D_g^* est le coefficient de diffusion à l'air libre, et τ est la tortuosité du milieu poreux.

D'après Millington et Quirk (1960), l'expression de la tortuosité est donnée par :

$$\tau = \frac{(\varepsilon \cdot S_g)^{7/3}}{\varepsilon^2} \quad (1.6)$$

avec S_g est la saturation en gaz et ε est la porosité du milieu poreux.

Le coefficient de diffusion à l'air libre pour un composé gazeux donné est fonction de la masse et du volume des molécules et de la température ambiante. Pour un composé gazeux non polaire et à une pression atmosphérique et une température faible à modérée, $D_g^* [cm^2 / s]$ est habituellement estimé par l'application de la formule suivante (Grathwohl, 1998) :

$$D_g^* = \frac{10^{-3} T^{1.75} \sqrt{1/M_{air} + 1/M_k}}{P(V_{air}^{1/3} + V_k^{1/3})^2} \quad (1.7)$$

avec $T [K]$ est la température absolue, $p [atm]$ est la pression absolue, V_{air} , V_k , M_{air} et M_k sont les volumes de diffusion et les masses molaires de l'air et du composé gazeux k respectivement ($V_{air}=20,1 \text{ cm}^3/\text{mole}$; $M_{air}=28,97 \text{ g/mole}$). Les volumes de diffusion des atomes les plus courants sont donnés dans la tableau 1.6. A titre d'exemple, le volume de diffusion de trichloroéthylène (C_2HCl_3) est calculé de la façon suivante :

$$V_{TCE} = 1 \Delta V_H + 2 \Delta V_C + 3 \Delta V_{Cl} = 1 \cdot 1,98 + 2 \cdot 16,5 + 3 \cdot 19,5 = 93,48 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

Ainsi, pour une pression ambiante de 1 atm et une température de 10°C, le coefficient de diffusion des vapeurs de TCE dans l'air libre est égal à $7,63 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. De plus, pour une saturation en gaz moyenne de 80 % et une porosité de 40 %, la tortuosité est égale à 0,43 (équation 1.6) et le coefficient de diffusion effectif des vapeurs de TCE dans l'air du sol est égal à $3,34 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ (équation 1.5).

Atome ou structure	Volume de diffusion atomique $\Delta V(\text{cm}^3/\text{mole})$
Carbone	16,5
Hydrogène	1,98
Oxygène	5,48
Azote	5,69
Chlore	19,5

Tableau 1.6 : Volume de diffusion atomique (Fuller et al., 1966 dans Grathwohl, 1998)

1.2.3.2.2. *Advection*

Le transport des vapeurs dans la zone non saturée a été traité traditionnellement comme un processus purement diffusif en supposant que la pression dans la phase gaz est constante (égale à la pression atmosphérique). Jusqu'à la fin des années 80, les modèles développés considéraient la diffusion moléculaire comme le seul mécanisme de transport des vapeurs de polluant (Abriola et Pinder, 1985a ; Baehr et Corapcioglu, 1987 ; Baehr, 1987). Falta et al. (1989) et Sleep et Sykes (1989) étaient les premiers à tenir compte dans leurs modèles numériques de l'advection liée à la différence de densité entre l'air du sol ambiant et le mélange air/vapeurs du polluant. La pertinence de ce mécanisme a été vérifiée par la suite grâce à des expériences sur des modèles de laboratoire (Johnson et al., 1992 ; Lenhard et al., 1995a) et des expériences sur sites réels (Mendoza et Frind, 1990a ; Hughes et al., 1992 ; Conant et al., 1996).

Lorsque les solvants chlorés s'évaporent, la densité de la phase gazeuse se trouvant à proximité devient plus importante que celle de l'air du sol ambiant. Ce contraste de densité provoque un mouvement d'advection de la phase gazeuse. L'amplitude de ce mouvement est fonction des propriétés du produit organique étudié et du milieu poreux. En supposant que ce système obéit à la loi de Dalton, la masse volumique totale de la phase gaz à l'équilibre avec la phase organique est donnée par (Falta et al., 1989) :

$$\rho_g^{tot} = \frac{p^o (M_k - M_{air}) + p_t M_{air}}{R T} \quad (1.8)$$

Johnson et al. (1992) ont introduit le paramètre de densité de vapeur relative ρ_g^r , qui est défini comme le rapport de la densité de l'air saturé en vapeurs à la densité de l'air du sol ambiant. Il est donné par :

$$\rho_g^r = \frac{p^o (M_k - M_{air}) + p_t M_{air}}{p_t M_{air}} \quad (1.9)$$

La densité de vapeur relative pour le cas du TCE est de 1,28 pour une température de 20°C et une pression de 1 atm.

Falta et al. (1989) ont développé une expression analytique pour avoir un ordre de grandeur de la vitesse d'advection verticale des vapeurs sous l'effet de densité :

$$U_g = \frac{k k_{rg} g p^o}{\mu_g R T} (M_k - M_{air}) \quad (1.10)$$

Plusieurs modèles numériques ont été utilisés pour démontrer l'importance de l'effet de densité dans l'advection des vapeurs, et sa sensibilité à certains paramètres physiques et chimiques (Mendoza et Frind, 1990b ; Falta et al., 1989 ; Sleep et Sykes, 1989). Sleep et Sykes (1989) ont développé un modèle numérique de transport de composés organiques volatils en milieu poreux. Ils ont montré que l'effet de densité joue un rôle important dans le transport des vapeurs et l'épuisement de la source de pollution située dans la zone non saturée. En utilisant un modèle numérique bidimensionnel en géométrie radiale, Falta et al. (1989) ont montré que le mouvement advectif des vapeurs peut dominer le transport dans la phase gazeuse. En effet, l'extension des vapeurs du tétrachlorure de carbone après une année est de l'ordre de 28 m en considérant à la fois la diffusion et l'advection, et seulement de l'ordre de 10 m en situation de diffusion pure. Le transport des vapeurs est fortement dépendant de la densité de vapeurs du produit, l'extension après une année est de l'ordre de 30 m pour le tétrachlorure de carbone (masse molaire de 153,8 g/mole) et de l'ordre de 10 m pour le toluène (masse molaire de 92,1 g/mole) pour un même milieu poreux. A l'aide d'une étude de sensibilité par rapport à une situation de référence réalisée avec un modèle numérique, Mendoza et Frind (1990a) ont montré que les paramètres qui contrôlent ce transport sont la pression de vapeur, la masse molaire du produit étudié et la perméabilité du milieu poreux. A partir d'une densité de vapeur relative supérieure à 1,15 et une perméabilité supérieure à $1 \times 10^{-11} m^2$, l'advection devient un mécanisme important dans la distribution des vapeurs, voir dominante par rapport à la diffusion. Johnson et al. (1992) ont réalisé une série d'expériences sur un modèle physique tridimensionnel, de dimensions 10 m × 9 m × 4,5 m, pour étudier le transport advectif sous l'effet de densité de l'air chargé en vapeurs organiques. Les

résultats obtenus indiquent que ce mécanisme serait important dans le cas d'un milieu grossier et d'une densité de vapeur relative élevée. Les vitesses advectives observées ont été plus faibles que celles calculées par l'expression approximative de Falta et al. (1989). Ceci a été expliqué par la chute des concentrations due au partage des vapeurs dans l'eau résiduelle et la diffusion gazeuse. Lenhard et al. (1995a) ont réalisé une expérience de déversement de trichloroéthylène sur un modèle 2D, de dimensions $2\text{ m} \times 1\text{ m} \times 0,075\text{ m}$, pour étudier l'importance de l'advection induit par l'effet de densité. En négligeant le mécanisme d'advection dans leur modèle numérique, ils ont montré qu'il y avait une mauvaise concordance entre les résultats de cette expérience et ceux issus de la simulation numérique.

A l'aide d'un modèle numérique, Massmann et Farrier (1992) ont montré que l'effet des fluctuations de la pression atmosphérique sur le mouvement advectif des vapeurs peut être significatif dans le cas d'un milieu perméable offrant une épaisseur importante de la zone non saturée.

1.2.3.2.3. Interactions zone non saturée/atmosphère

La nature de la surface du sol peut avoir une grande influence sur la distribution et le devenir des vapeurs des solvants chlorés dans la zone non saturée. Dans le cas où la surface du sol serait dépourvue de toute couverture, les vapeurs sont transportées par diffusion depuis la zone non saturée vers l'atmosphère. Ce dernier, agissant comme un puits, est supposé être à une concentration nulle en vapeurs à cause du renouvellement régulier de l'air atmosphérique. Des fluctuations de la pression atmosphérique (en présence du vent par exemple) peuvent accentuer les fuites de vapeurs vers l'atmosphère (Massman et Farrier, 1992). En présence d'une couverture du sol (couche de milieu poreux moins perméable, couche végétale), les fuites atmosphériques sont réduites à cause de la résistance au mouvement advectif et diffusif causée par de tels obstacles.

La nature de la surface du sol affecte également l'infiltration de l'eau de précipitations. En effet en absence de couverture du sol, l'eau peut passer à travers des zones contaminées, et ainsi l'eau chargée en polluant est transportée vers la nappe.

1.2.3.2.4. Interactions zone non saturée/zone saturée

Le transfert de masse entre la zone non saturée et la zone saturée se fait à travers la frange capillaire, et ceci dans les deux sens. Dans la frange capillaire, l'air existe sous forme de bulles déconnectées les unes des autres, donc le transport du polluant à travers cette zone doit se dérouler dans la phase aqueuse. Les mécanismes régissant la migration du polluant à

travers la frange capillaire sont la diffusion/dispersion, l'advection et les fluctuations du toit de la nappe.

Dans la zone non saturée, le polluant atteint rapidement le toit de la frange capillaire sous l'action des mécanismes de transport des vapeurs. A cet endroit le polluant passe dans la phase aqueuse par le processus de partage air/eau, et ainsi un gradient de concentration s'établit dans la zone saturée. Ce gradient donne lieu à un transport à travers la frange capillaire par diffusion moléculaire et dispersion. A l'aide d'expériences sur un modèle de laboratoire de petites dimensions (1 m×0,75 m×1 m), McCarthy et Johnson (1993) ont montré que le processus dispersion verticale dans la frange capillaire est négligeable. De plus, la diffusion dans la phase aqueuse est faible à cause des faibles valeurs du coefficient de diffusion dans la phase aqueuse.

Le transport advectif par dissolution des vapeurs par les eaux de pluie est vraisemblablement le mécanisme le plus significatif dans le transport vertical des polluants à travers la frange capillaire. Sur des colonnes de laboratoire simulant le lessivage d'un domaine contaminé par les vapeurs, Cho et al. (1993) ont montré que l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse n'est pas toujours atteint. Une approche cinétique doit être alors utilisée pour représenter correctement ce transfert. Imhoff et Jaffé (1994), avec des expériences identiques, ont montré que l'équilibre est quasiment atteint. Ils ont expliqué cette différence par le fait que le front d'eau n'aurait pas été stable dans les expériences de Cho et al. (1993).

Un autre mécanisme important pouvant contribuer à la contamination de la nappe consiste en le mouvement vertical de la nappe. En effet, si la nappe est en situation basse, alors la zone non saturée devient plus large et les vapeurs sont transportées plus loin en profondeur. Les vapeurs peuvent ainsi se partager avec l'eau de la nouvelle section exposée de la zone non saturée. Lorsque le toit de la nappe est à nouveau en position haute, l'eau contaminée de cette section est immergée dans l'écoulement de la nappe contribuant à la création d'un panache de pollution de la nappe.

Une méthode analytique a été développée pour déterminer le flux de pollution issu de la dissolution d'une flaque de polluant par l'eau de la nappe en écoulement (Johnson et Pankow, 92). Cette méthode a été adaptée pour le calcul du flux diffusif/dispersif de pollution de la nappe $F_{diff/disp}$ issu des vapeurs en contact avec l'eau en écoulement (Grathwohl, 1998) :

$$F_{diff/disp} = 2 \cdot C_{FC} \cdot L_k \cdot B_k \cdot \epsilon \cdot \sqrt{\frac{D_p}{\pi \cdot t_c}} \quad (1.11)$$

avec C_{FC} est la concentration en eau au niveau de la partie supérieure de la frange capillaire, calculée en supposant l'équilibre entre la phase gazeuse et la phase aqueuse, L_k et B_k sont la longueur et la largeur de la zone contaminée par les vapeurs, t_c est le temps de contact, et D_p est le coefficient de diffusion/dispersion dans la frange capillaire. Le profil de concentration dans la nappe est calculé par l'expression analytique suivante :

$$C(z) = C_{FC} \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{z}{2\sqrt{D_p \cdot t_c}} \right) \quad (1.12)$$

avec erfc est la fonction d'erreur complémentaire. Notons que cette solution analytique ne tient pas compte de la variation de la teneur en eau dans la frange capillaire, ainsi les vapeurs sont supposées être en contact direct avec le toit de la nappe.

Dans la plus part des études numériques abordant le transfert de masse zone non saturée/nappe, des expériences à grande échelle sont nécessaires pour la validation des modèles utilisés (Sleep et Sykes, 1989 ; Mendoza et McAlary, 1990). Les expériences rencontrées sont soit limitées par la taille du modèle physique (McCarthy et Johnson, 1993), soit manquent de mesures de concentrations dans la frange capillaire (Rivett, 1995).

Inversement, un transfert de masse de la nappe vers la zone non saturée peut également se produire. Les mesures de concentrations en vapeurs ont été utilisées sur des sites réels pour localiser la source de pollution et déterminer l'extension du panache de pollution dissous (Marrin et Kerfoot, 1988 ; Bishop et al., 1990).

Barber et al. (1990) ont déterminé une solution analytique en régime permanent estimant la concentration dans la phase gazeuse juste au dessus du toit de la nappe (C_g) à partir de la connaissance de la concentration en produit dissous (C_w) à une profondeur donnée dans la nappe (X_w). Cette solution est basée sur la loi de Fick et la constante de la loi de Henry adimensionnelle (H) pour le partage à l'équilibre à l'interface eau/air :

$$C_g = \left[C_{atm} + \left(\frac{L_g D_w^e C_w}{X_w D_g^e} \right) \right] / \left[1 + \left(\frac{L_g D_w^e}{X_w D_g^e H} \right) \right] \quad (1.13)$$

avec L_g est l'épaisseur de la zone non saturée, C_{atm} est la concentration dans la phase gazeuse près de la surface du sol, et enfin D_w^e et D_g^e sont les coefficients de diffusion effective dans la phases aqueuse et la phase gazeuse respectivement.

1.2.4. Mécanismes de transport des traces dissoutes

Le transport des traces dissoutes en milieu poreux est gouverné par deux mécanismes principaux :

- ◆ la convection : elle est définie comme l'entraînement des éléments en solution dans le mouvement du fluide,
- ◆ la dispersion hydrodynamique : elle comprend deux termes :
 - (1) la dispersion cinématique (ou mécanique) : c'est un phénomène de mélange lié essentiellement à l'hétérogénéité des directions et des vitesses microscopiques au sein du milieu poreux
 - (2) la diffusion moléculaire : elle provient de l'agitation moléculaire et produit un transfert de matière des zones fortement concentrées vers des zones à faible concentration. En régime permanent, elle est exprimée par la loi de Fick. Le coefficient de diffusion dans la phase aqueuse, D_w^* [m^2/s], dépend faiblement de la température, et il est déterminé par application de la relation de Worch (1993, in Grathwohl, 1998) :

$$D_w^* = \frac{3,595 \times 10^{-11} \cdot T}{M^{0,53} \cdot \mu} \quad (1.14)$$

En utilisant les résultats expérimentaux de Pfannkuch (1963), une relation empirique a été établie entre les coefficients de dispersion et le nombre de Peclet afin de connaître le régime d'écoulement : en fonction du nombre de Peclet, cinq régimes d'écoulement, correspondant à des répartitions variables entre les rôles joués par la diffusion moléculaire sur la dispersion cinématique, sont mis en évidence (figure 1.9). Suivant la nature du coefficient de diffusion qui apparaît dans son expression, nous parlons du nombre de Peclet de diffusion moléculaire :

$$Pe(mol) = \frac{v \cdot d_{50}}{D_w^*} \quad (1.15)$$

ou du nombre de dispersion hydrodynamique :

$$Pe(dyn) = \frac{v \cdot d_{50}}{D_L} \quad (1.16)$$

où v est la vitesse moyenne de pores, et D_w^* est le coefficient de diffusion moléculaire du contaminant dans la phase aqueuse.

Dans le domaine des vitesses usuelles rencontrées dans des aquifères alluviaux où la loi de Darcy est valable (régime III et IV), nous pouvons admettre que le terme de diffusion moléculaire est négligeable et écrire :

$$D_L = \alpha_L \cdot v \quad \text{et} \quad D_T = \alpha_T \cdot v \quad (1.17)$$

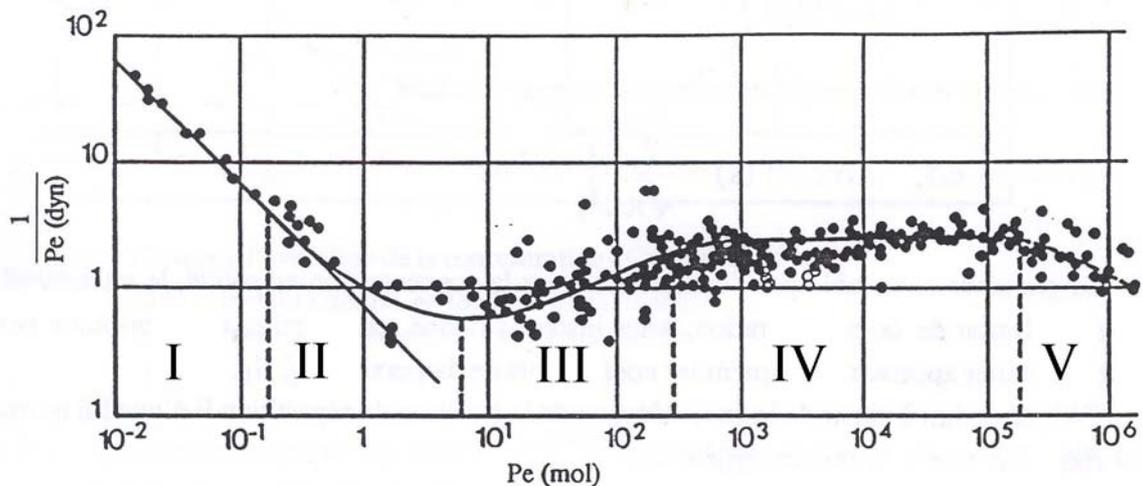


Figure 1.9 : Représentation des différents régimes d'un déplacement miscible (d'après Pfannkuch, 1963) : (I) diffusion moléculaire pure, (II) superposition des effets de la diffusion, (III) dispersion mécanique prépondérante, (IV) dispersion mécanique pure, (V) dispersion mécanique hors des limites de la validité de la loi de Darcy

Le panache des traces dissoutes en aval d'une zone de pollution par les solvants chlorés présente diverses formes et distributions de concentrations qui, dépendent à la fois des caractéristiques de l'aquifère et de la morphologie et l'extension de la zone source. La figure 1.10 montre deux situations hypothétiques : dans l'une la dispersion hydrodynamique engendre un étalement latéral considérable ; et dans l'autre l'extension latérale est étroite à cause de la faiblesse de la dispersion.

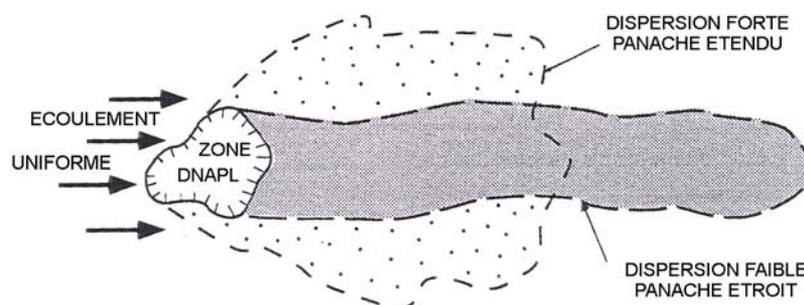


Figure 1.10 : Influence de la dispersion hydrodynamique sur le panache des traces dissoutes

Des études de dispersion dans plusieurs milieux poreux constitués de sable et de gravier ont montré que la dispersion est faible, en particulier dans la direction transversale à l'écoulement. Dans le panache étendu de la figure 1.10, la dispersion longitudinale et transversale engendrent des chutes de concentration considérables au fur et à mesure de la

propagation du panache de pollution dans l'aquifère avec l'écoulement. Dans le cas du panache étroit, le taux de décroissance de la concentration avec la distance dans la direction de l'écoulement est plus faible.

1.2.5. Dissolution des solvants chlorés dans la zone saturée

Le contact des solvants chlorés piégés dans le milieu poreux (saturation résiduelle, flaque, ...) avec l'eau de nappe en écoulement entraîne la dissolution de certains composés (figure 1.11). Ce mode de transfert constitue le principal mode de contamination de la nappe. Le taux de dissolution dépend fortement des solubilités effectives, des diffusivités de chaque constituant dans le mélange, de la distribution de DNAPL dans le milieu poreux et de la vitesse de l'écoulement de la nappe. Pour un mélange de solvants chlorés, la concentration du composé k dans la phase aqueuse à l'équilibre, peut être approchée par une expression de la loi de Raoult pour la solubilité analogue à celle utilisée pour la pression de vapeur (*cf.* 1.2.3.1.1) :

$$S_k^{eff} = x_k S_k \quad (1.18)$$

où x_k est la fraction molaire du constituant k dans le mélange, S_k est la solubilité du composé pur k et S_k^{eff} est la solubilité effective du composé k dans le mélange. A l'aide d'expériences de laboratoire, il a été montré que l'équation (1.18) représente une bonne approximation pour des mélanges de solvants chlorés (Banerjee, 1984, Broholm et Feenstra, 1995).

Le processus de dissolution conduit à la formation d'un panache de pollution par les traces dissoutes dont la propagation est régie par les mécanismes d'advection, de diffusion et de dispersion hydrodynamique. Généralement, ce type de pollution persiste dans le temps (des années voire même des décennies) vu l'importance de la quantité présente dans le milieu sous forme de flaques par rapport à la capacité de dissolution de l'aquifère (Johnson et Pankow, 1992).

Le processus de dissolution, intervenant à différentes échelles du milieu poreux, conduit à des concentrations inférieures ou égales à la concentration d'équilibre (figure 1.11b). Au niveau de l'interface entre le DNAPL et l'eau de la nappe en écoulement à l'échelle microscopique (figure 1.11a), la concentration dans la phase aqueuse est égale à la solubilité ou à la solubilité effective de chaque constituant. Les espèces dissoutes sont transférées dans l'eau en écoulement par la diffusion moléculaire.

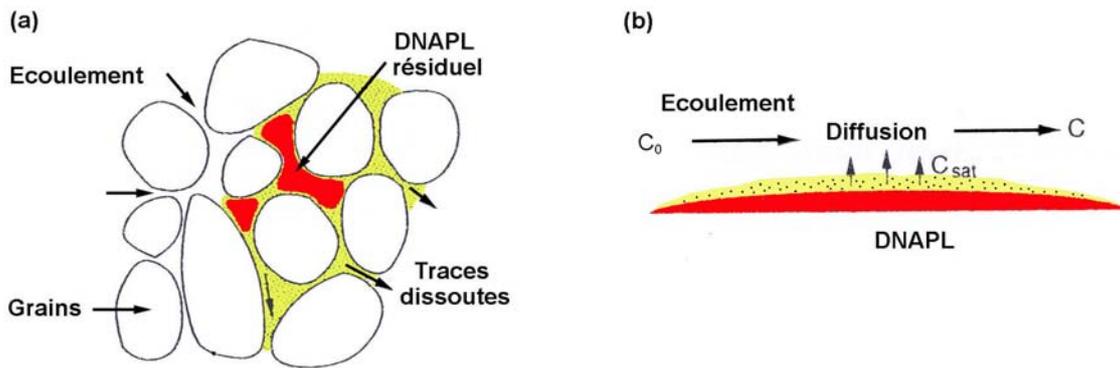


Figure 1.11 : Représentation schématique de la dissolution du DNAPL : (a) à l'échelle de pore (b) à l'échelle microscopique (D'après Pankow et Cherry, 1996)

Sur sites réels, les concentrations de solvants chlorés dans la phase aqueuse sont inférieures à leurs concentrations d'équilibre. Or, la concentration d'équilibre est égale à la valeur de sa solubilité dans l'eau. Ce phénomène peut être expliqué par :

- (1) la dissolution sélective : nombreuses sont les pollutions qui mettent en jeu des mélanges de solvants chlorés, conduisant à des concentrations inférieures aux concentrations d'équilibre des produits purs.
- (2) la dispersion : les effets de dispersion sont d'autant plus importants que le point d'interception est éloigné de la source, ce qui se traduit par l'observation de faibles concentrations.
- (3) les hétérogénéités : elles peuvent être des hétérogénéités de milieu poreux ou bien de la source de pollution ; ce dernier cas peut se traduire par une dilution (les échantillons sont prélevés sur un volume plus au moins important de milieu poreux, alors de l'eau propre ou peu chargée en solvants peut arriver aux points de prélèvement et diluer les concentrations réelles).

Dans la littérature, de nombreuses études portent sur la dissolution des solvants chlorés (Miller et al., 1990 ; Powers et al, 1991 ; Powers et al, 1992 ; Geller et Hunt, 1993 ; Powers et al, 1994 ; Anderson et al, 1992 ; Johnson et Pankow, 1992 ; Imhoff et al., 1994, 1996, 1998; Frind et al., 1999). Deux types de transferts de masse sont utilisés. Certains auteurs, sur des expériences en colonne de laboratoire, utilisent l'hypothèse de l'équilibre local pour représenter le transfert de masse des espèces chimiques entre la phase organique et la phase aqueuse à l'échelle du pore (Miller et al., 1990 ; Powers et al., 1991). Powers et al. (1991) définissent cet équilibre comme un état permettant de déduire la concentration d'un constituant dans les phases présentes lorsque sa concentration dans une phase est connue.

Cependant, d'autres auteurs remettent en cause cette hypothèse et ne considèrent sa validité que sous certaines conditions (Powers et al., 1992 ; Imhoff et al., 1994 ; Powers et al., 1994). D'après Powers et al. (1992), cette hypothèse est valable seulement dans le cas de fortes saturations résiduelles et de faibles vitesses d'écoulement. Le transfert de masse est alors décrit par une cinétique où le taux de dissolution est exprimé en fonction de la surface spécifique de l'interface entre le polluant et la phase aqueuse, la vitesse de l'écoulement et la saturation résiduelle (Imhoff et al., 1994 ; Powers et al., 1994). Ces modèles sont valables pour des configurations (milieux poreux, polluants) et des conditions (saturation résiduelle, vitesse de l'écoulement) décrites par les auteurs.

La dissolution est un processus d'une importance majeure pour les systèmes multiphasiques dans un milieu souterrain. En effet, les concentrations dans l'eau constituent un guide pour les préoccupations sanitaires et l'efficacité des techniques de décontamination. L'hypothèse de l'équilibre local est utilisée couramment dans la littérature pour décrire le transfert de polluants organiques entre phases dans les modèles numériques (Abriola et Pinder, 1985 ; Corapcioglu et Baehr, 1987 ; Kaluarachchi et Parker, 1990). Cependant, les observations ont montré que généralement cette hypothèse n'est pas valide à l'échelle du terrain (Mackay et al., 1985 ; Mercer et Cohen, 1990 ; Powers et al., 1991). Le problème est en fait lié à l'échelle d'observation (Fried et al., 1979 ; Feenstra, 1986 ; Sitar et al., 1987 cités dans Sleep et Sykes, 1989) : localement, c'est-à-dire à l'échelle du pore, l'équilibre thermodynamique est respecté, mais ce n'est plus le cas lorsqu'on l'observe à l'échelle de l'échantillon du sol. Hors c'est bien cette échelle d'observation qui nous intéresse puisque la localisation des différentes phases est modélisée à l'échelle macroscopique. Ce constat a encouragé certains auteurs à développer des modèles appropriés pour décrire la cinétique de la dissolution (Fried et al., 1979 ; Hunt et al., 1988a, b ; Sleep et Sykes, 1989 ; Miller et al., 1990 ; Powers et al., 1991 ; Brusseau, 1992). Ces modèles utilisent une cinétique du premier ordre similaire à celle du transfert de masse phase aqueuse-phase solide, mais différent dans les expressions utilisées pour décrire le coefficient de transfert de masse. Les modèles cinétiques de transfert de masse décrits généralement dans la littérature sont basés sur l'expression du flux massique à travers l'interface NAPL-phase aqueuse J_w^k [$M.L^{-2}.T^{-1}$], qui est exprimé par la relation suivante :

$$J_w^k = k_f(S_k - C_w^k) \quad (1.19)$$

avec k_f [$L.T^{-1}$] est le coefficient cinétique de transfert de masse ; S_k et C_w^k sont respectivement la concentration à l'équilibre et la concentration mesurée du composé k dans

la phase aqueuse. Le transfert de masse total entre phases F_w^k [$M.L^{-3}.T^{-1}$], qui est un des termes puits/source de l'équation de transport, est calculé par la multiplication du flux massique J_w^k par la surface spécifique interfaciale A_0 (surface de l'interface NAPL-phase aqueuse par unité de volume du milieu poreux) :

$$F_w^k = J_w^k \times A_0 = A_0 k_f (S_k - C_w^k) \quad (1.20)$$

Deux approches sont utilisées pour quantifier les paramètres nécessaires pour le processus de dissolution cinétique. La première approche est basée sur l'estimation du coefficient de transfert de masse à l'aide de corrélations issues de la littérature chimique, et l'utilisation de formes géométriques idéales pour décrire la surface des gouttelettes de NAPL (Hunt et al., 1988b ; Powers et al., 1991 ; Geller et Hunt, 1993). En effet, le coefficient de transfert de masse par dissolution est déterminé par le biais de la méthode de l'analyse dimensionnelle de ce processus, et est exprimé en fonction de plusieurs paramètres adimensionnels. La relation reliant le coefficient de transfert de masse k_f au nombre de Sherwood Sh est donnée par Welty et al. (1969, in Powers et al., 1991) :

$$k_f = \frac{Sh \times D_w^k}{d_{50}} \quad (1.21)$$

avec D_w^k est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce organique k dans la phase aqueuse ; d_{50} est le diamètre moyen des particules solides.

La deuxième approche est basée sur l'utilisation d'un coefficient de transfert de masse global ($\hat{k} = A_0 k_f$), permettant de s'affranchir de la connaissance de la géométrie du NAPL piégé (Miller et al., 1990 ; Powers et al., 1992 ; Imhoff et al., 1994). Des corrélations ont été développées pour un nombre de Sherwood modifié donné par :

$$Sh' = \hat{k} \frac{d_{50}^2}{D_w^k} \quad (1.22)$$

Miller et al. (1990) ont relié le nombre de Sherwood modifié (Sh') au nombre de Reynolds ($Re = \nu \rho_w d_{50} / \mu_w$) et à la fraction volumique en NAPL (θ_o) et le nombre de Schmidt ($Sc = \nu / D_w^k$). Par calage de leur modèle à partir de mesures sur une colonne de laboratoire, ils ont obtenu la corrélation suivante :

$$Sh' = 12(\varepsilon - \theta_o) Re^{0.75} \theta_o^{0.60} Sc^{0.5} \quad (1.23)$$

De même, Imhoff et al. (1994) ont corrélé le nombre de Sherwood modifié à une distance adimensionnelle (x/d_{50}), avec x est la distance de l'entrée de la colonne. En absence de phénomènes d'instabilité, la corrélation obtenue est exprimée par :

$$Sh' = 340 \cdot Re^{0.71} \theta_n^{0.87} (x/d_{50})^{-0.31} \quad (1.24)$$

Powers et al. (1994) ont conduit des expériences de dissolution sur colonne, en utilisant plusieurs distributions de taille de particules. Ils ont montré que le nombre de Sherwood n'est pas influencé par la fraction volumique en NAPL (θ_o) pendant la phase initiale de dissolution, et que le diamètre moyen des grains (d_{50}) et le coefficient d'uniformité du milieu poreux (U_i) sont plus adéquats pour se substituer à la surface interfaciale. Ils ont obtenu la corrélation suivante :

$$Sh' = 4,13 Re^{0.598} \delta^{0.673} (\theta_o / \theta_o^0)^\beta \quad (1.25a)$$

$$\beta = 0,518 + 0,114\delta + 0,10U_i \quad (1.25b)$$

avec $\delta = d_{50}/d_M$ est taille de grain normalisée, et d_M est pris comme diamètre de grain d'un sable moyen ($d_M = 5 \text{ mm}$).

1.2.6. Sorption des solvants chlorés en milieu poreux

Les interactions entre la phase dissoute et la phase solide sont généralement regroupées sous le terme sorption. La sorption comporte l'adsorption d'espèces organiques ou d'ions sur les surfaces minérales de la matrice solide ainsi que leur partage avec la matière organique associée à la phase solide. L'importance de ce mécanisme dépend des caractéristiques physico-chimiques du produit suivi et aussi de la composition minéralogique de la matrice solide du milieu poreux. La rétention des produits dissous dépend principalement de deux paramètres :

- (1) la surface spécifique de la matrice solide : l'échange est d'autant plus important que la surface spécifique est grande.
- (2) la nature minéralogique du milieu traversé : la matière organique est souvent la plus citée comme étant responsable de leur fixation sur la phase solide.

L'effet de la sorption sur le transport des traces dissoutes de solvants chlorés dans la phase aqueuse est un retard dans la restitution du polluant dans l'eau.

Le mécanisme de sorption a reçu une attention particulière dans la littérature du fait de son impact sur les processus de transport et le devenir des produits dissous dans la phase aqueuse (Brusseau et Rao, 1989a, b ; Weber et al., 1991). Le processus physique intervenant lors de ce

transfert de masse est la diffusion du polluant dissous, d'une part de la phase mobile vers la couche d'eau immobile enveloppant la matrice solide et d'autre part à l'intérieur même des grains (Brusseau et al., 1991 ; Ball et Roberts, 1991b ; Priddle et Jackson, 1991).

Les modèles de sorption utilisent souvent l'hypothèse de l'équilibre local, c'est-à-dire que le processus de sorption est considéré en supposant un transfert instantané du polluant entre les phases aqueuse et solide. Une forme générale pour décrire cette relation d'équilibre entre la concentration du soluté sur la phase solide (S_s) et dans la phase aqueuse (C_w) peut être écrite sous la forme suivante :

$$S_s = f(C_w) \quad (1.26)$$

avec f est une fonction linéaire ou non linéaire qui caractérise l'isotherme de sorption.

Des résultats d'expériences de laboratoire et de terrain ont mis en doute la validité de cette hypothèse pour décrire ce transfert. Ci-dessous, nous présenterons les différentes approches et modèles développés dans la littérature pour caractériser la sorption.

1.2.6.1. Equilibre

Dans cette approche, les interactions de sorption sont considérées suffisamment rapide en comparaison avec le transport advectif-dispersif (*i.e.* le temps de résidence hydrodynamique). L'isotherme de sorption est un outil couramment utilisé pour la caractérisation du partage d'espèces organiques entre la phase aqueuse et la phase solide. Cette relation est représentée par une courbe exprimant la masse de l'espèce chimique dissoute à l'équilibre en fonction de la masse sorbée sur la matrice solide.

La détermination de l'isotherme de sorption par des essais en batch est la technique la plus utilisée pour caractériser les propriétés sorptives des composés organiques et des sols (Ball et Roberts, 1991a, b ; Allen-King et al., 1997). Elle consiste à mettre une certaine quantité de sol en contact avec un volume d'une solution aqueuse de l'espèce organique. L'ensemble est agité en continu à une température constante jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Les concentrations mesurées, respectivement dans la phase aqueuse et la phase solide, sont utilisées comme un des points sur la courbe de l'isotherme de sorption. Les temps de contact utilisés pour déterminer les isothermes de sorption varient généralement entre 1 à 48 heures et peuvent s'avérer insuffisants pour atteindre l'équilibre. Ceci peut conduire à la détermination de constantes d'équilibre plus faibles que celles en réalité, d'où une surestimation de la mobilité de l'espèce organique dans le milieu poreux (Brusseau et Rao, 1989a ; Ball et Roberts, 1991a).

Deux types d'isothermes sont généralement utilisés dans la littérature : linéaire et non linéaire. L'isotherme de sorption peut être décrit correctement par un modèle linéaire simple, particulièrement dans les systèmes où des solutés hydrophobes et non ioniques sont adsorbés sur des sols naturellement riches en matière organique. Par ailleurs, l'isotherme de sorption linéaire est bien adapté dans le cas des faibles concentrations, généralement rencontrées dans les milieux naturels pollués (Schwarzenbach et Westall, 1981). Karickhoff et al. (1985) ont suggéré qu'un partage à l'équilibre linéaire puisse exister dans des systèmes où la concentration en soluté dans la phase aqueuse est inférieure à $10^{-5} M$ ou à la moitié de la solubilité.

L'isotherme linéaire est exprimé par la relation suivante :

$$S_s = K_d C_w \quad (1.27)$$

avec S_s [$\mu\text{g/g}$] et C_w [mg/g] sont respectivement les concentrations du soluté sur la phase solide et dans la phase aqueuse ; K_d [ml/g] est le coefficient de partage ou de distribution qui dépend à la fois de la nature du soluté (*ex.* hydrophobicité, polarité, ...) et du sol.

Dans le cas de substances organiques non polaires, la teneur en carbone organique, notée f_{oc} , est le facteur le plus significatif qui influence la sorption (Chiou, 1989 ; Allen- King et al., 1997 ; Njoroge et al., 1998). Pour une large variété de supports organiques non ioniques, ayant une teneur en carbone supérieure à 0,01 %, le coefficient de distribution peut être estimé par la corrélation empirique suivante (Schwarzenbach et Westall, 1981) :

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} \quad (1.28)$$

avec K_{oc} [$L^3 \cdot M$] représente un coefficient de partage entre la phase eau et un milieu sorbant hypothétique contenant 100 % de carbone organique. Néanmoins, pour les milieux poreux ayant une faible teneur en carbone et sous certaines conditions, les surfaces minérales peuvent jouer un rôle non négligeable dans l'adsorption (Piwoni et Banerjee, 1989).

Cependant, des relations non linéaires de sorption à l'équilibre sont également rencontrées dans la littérature (Brusseau et al., 1991 ; Wise, 1993). Dans ce cas, le coefficient de distribution est fonction de la concentration de la phase dissoute. Les isothermes le plus souvent employés sont l'isotherme de Freundlich et celui de Langmuir.

(1) l'isotherme de Freundlich qui s'écrit sous la forme

$$S_s = K_d C_w^{1/n} \quad (1.29)$$

avec n est un exposant pour mesurer le degré de non-linéarité,

(2) l'isotherme de Langmuir, exprimé par la relation suivante

$$S_s = S_s^{max} \frac{K_d C_w}{1 + K_d C_w} \quad (1.30)$$

avec S_s^{max} est la capacité maximale d'adsorption.

Brusseau et Rao (1989a) ont suggéré que la sorption non linéaire peut être due aux concentrations élevées du soluté dans la phase aqueuse, car dans ce cas les coefficients d'activité ne sont plus constants. Ils ont aussi suggéré que les non linéarités de la sorption sont importantes dans le cas de composés ioniques et fortement polaires.

Schwarzenbach et Westall (1981) ont montré que le coefficient de distribution, obtenu sur des colonnes de laboratoire pour des vitesses d'écoulement $u < 10^{-3} \text{ cm/s}$ ($\approx 0,9 \text{ m/j}$), est assez similaire à celui déterminé en batch sur une période d'équilibre de l'ordre de 18 h.

Ball et Roberts (1991) ont réalisé des essais de sorption en batch en utilisant un milieu poreux obtenu par tamisage d'une quantité de sols issue de l'aquifère Borden. Ils ont trouvé que des isothermes non linéaires, en particulier les relations de Langmuir et Freundlich, décrivent bien le processus de sorption pour des concentrations de six ordres de grandeur différents. Ils ont aussi montré que la sorption varie d'un facteur de 30 en fonction de la taille des grains des échantillons obtenus par tamisage, et que la capacité de sorption est inversement proportionnelle à la taille de grains.

Des essais en colonnes sont également utilisés pour caractériser les propriétés de sorption (Priddle et Jackson, 1991 ; Wise, 1993 ; Fortin et al., 1997). En utilisant la courbe de sortie, un facteur de retard est déterminé. Sous certaines conditions, le facteur de retard peut être sous-estimé à cause du comportement cinétique de la sorption (Brusseau et Rao, 1989a, b).

1.2.6.2. Cinétique

De nombreux chercheurs ont observé que la de sorption de substances organiques dissoutes dans l'eau sur les grains du sol semble être un processus qui se déroule en deux phases : une sorption rapide dans une phase initiale (minutes ou heures), suivi par une phase de sorption lente (jours, semaines, voir des mois) (Brusseau et al., 1991 ; Streck et al., 1995 ; Morrissey et Grismer, 1999). Cette dernière phase est souvent désignée par une sorption cinétique, en raison de l'importance du temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Ce phénomène de non équilibre peut avoir lieu soit lors de la phase d'adsorption, soit pendant la phase de désorption (Schwarzenbach et Westall, 1981 ; Streck et al., 1995). De ce fait, la validité des résultats

obtenus dans des expériences de laboratoires peut être affectée par ce comportement cinétique de la sorption.

La sorption est limitée surtout par la diffusion microscopique à proximité de la surface solide et à l'intérieur des grains (Brusseau et Rao, 1989a, b), et à moindre degré par le transport convectif à l'échelle macroscopique. Les résultats d'expériences sur colonne de 29 cm de longueur et 1,2 cm de diamètre interne, réalisées avec une vitesse d'écoulement $u \approx 10^{-2}$ cm/s (8,6 m/j), ont montré des effets cinétiques de sorption (Schwarzenbach et Westall, 1981).

Pour une meilleure modélisation de ce processus, des modèles basés sur la sorption cinétique ont été développés (Brusseau et al., 1991 ; Streck et al., 1995 ; Fortin et al., 1997). Généralement, deux formulations sont utilisées dans ces modèles pour représenter cette cinétique. La première, couramment utilisée, est basée sur le fait que la sorption est limitée par la diffusion dans les grains et les agrégats. Cette dernière est exprimée à l'aide de la loi de Fick, et en utilisant souvent l'hypothèse que les grains sont sphériques. La seconde, est une cinétique de transfert de masse de premier ordre, mais généralement cette approche ne permet pas d'avoir une bonne description de la dynamique du processus de sorption (*ex.* difficulté de reproduire la phase initiale rapide de la sorption observée dans les essais en batch). Ces deux formulations ont été étendues dans un but d'intégrer les hétérogénéités locales observées. Dans le cas des modèles de cinétique de premier ordre, les modèles obtenus sont souvent appelés modèles bi-continuum ou bi-couche. En effet, ils utilisent une approche dans laquelle la sorption est supposée se produire sur deux compartiments : la sorption est régie, dans le premier, par une sorption instantanée (équilibre), avec une concentration du sorbant (S_1), et dans le second par une cinétique de sorption de premier ordre, réversible et avec une concentration du sorbant (S_2) (Brusseau et al., 1991 ; Brusseau, 1992, Adeel et al., 1995). Le processus global peut être schématisé par



avec k_1 et k_2 sont les constantes de cinétique de sorption et de désorption du premier ordre.

Les équations utilisées dans chaque domaine sont données par (Brusseau et al., 1991) :

$$S_1 = F \cdot f(C_w) = F \cdot K_d C_w \quad (1.32a)$$

$$S_2 = (1 - F) \cdot f(C_w) = (1 - F) \cdot K_d C_w \quad (1.32b)$$

en plus, la dynamique de la sorption est décrite par les équations suivantes :

$$\frac{\partial S_1}{\partial t} = F \cdot K_d \frac{\partial C_w}{\partial t} \quad (1.32c)$$

$$\frac{\partial S_2}{\partial t} = k_1 S_1 - k_2 S_2 = k_2 [(1-F)K_p C_w - S_2] \quad (1.32d)$$

avec F est la fraction du sorbant dans laquelle la sorption est instantanée.

1.3. MODELISATION D'ÉCOULEMENT MULTIPHASIQUE ET DE TRANSPORT EN MILIEUX POREUX

Historiquement, les modèles d'écoulement multiphasique et de transport dans les milieux poreux ont été développés pour l'industrie pétrolière, dont le souci principal était la production d'huile et/ou de gaz et l'amélioration des techniques d'extraction. Au cours des deux dernières décennies, des chercheurs se sont intéressés au développement de modèles numériques pour mieux appréhender les mécanismes et les conditions de contaminations des milieux souterrains par les NAPLs. Bien que les modèles de décontamination environnementale et ceux liés à la production pétrolière modélisent tous deux l'écoulement et le transport d'hydrocarbures dans les milieux poreux, les résultats recherchés et les approches numériques utilisées diffèrent significativement. Les différences fondamentales entre ces deux types de modèles sont liées aux hypothèses faites sur la solubilité d'hydrocarbures dans la phase aqueuse, aux conditions aux limites et au traitement numérique de l'apparition et la disparition des phases. En effet, les modèles pétroliers ignorent le processus de dissolution d'hydrocarbures dans la phase aqueuse, qui est souvent une voie importante pour la contamination de l'eau souterraine ; de plus ils sont appliqués généralement à des aquifères profonds et confinés ; enfin les pressions capillaires, la dispersion et la diffusion sont souvent négligées vu l'échelle de discrétisation utilisée dans ces modèles. Cependant que les scénarios de contaminations souterraines impliquent souvent des aquifères peu profonds, où le transfert de composés volatils vers l'atmosphère peut être important. Dans le cas de modèles de dépollution, une attention particulière est donnée au développement de méthodes numériques qui permettent l'apparition et la disparition du polluant, et une efficacité quantitative doit être assurée, ce qui n'est pas le cas dans les modèles pétroliers.

D'une manière générale, les modèles multiphasiques et multiconstituants dans les milieux poreux résultent de la combinaison de trois principes physiques : l'équation de continuité, c'est à dire la conservation de la masse ; une loi de vitesse du fluide d'origine expérimentale, la loi de Darcy, qui correspond en mécanique des fluides classique aux équations de Navier-Stokes, et enfin des relations dites de fermeture (équations d'état des fluides, relations

d'équilibres, relations constitutives, ...). Le système d'équations qui en résulte est résolu par des techniques numériques développées pour les équations aux dérivées partielles.

1.3.1. Equations de conservation de masse

Considérons une formulation compositionnelle générale de l'écoulement et le transport multiphasique pour des systèmes comprenant N_p phases et N_c espèces chimiques, dans laquelle les mécanismes tels que les forces de capillarité, les transferts de masses entre phases et le comportement complexe de phases peuvent être importants. Le terme « formulation compositionnelle » est utilisé pour signifier que la solution du problème recherchée comprend la composition (massique ou molaire) et la fraction volumique (ou saturation) de chaque phase en fonction de l'espace et du temps, et non seulement la fraction volumique.

Les équations de conservation en milieu poreux peuvent être écrites pour la masse, la quantité de mouvement, l'énergie et l'entropie. L'équation de conservation de la masse à l'échelle macroscopique (échelle du VER) pour une espèce i dans la phase β peut être écrite sous la forme suivante (Abriola et Pinder, 1985a ; Miller et al., 1998) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_\beta \rho_\beta x_\beta^k) + \nabla \cdot (\mathbf{j}_\beta^k + \theta_\beta \rho_\beta x_\beta^k \mathbf{v}_\beta) + I_\beta^k + R_\beta^k + Q_\beta^k = 0 \quad (1.33)$$

avec θ_β est la fraction volumique de la phase β ; ρ_β est la masse volumique de la phase β ; x_β^k est la fraction massique de l'espèce k dans la phase β ; \mathbf{j}_β^k est un flux non advectif tenant compte du transport dispersif et diffusif de l'espèce k dans la phase β ; \mathbf{v}_β est le vecteur vitesse de phase macroscopique (vitesse moyenne réelle) ; I_β^k est un terme de transfert de masse entre phase traduisant l'ensemble des échanges possibles de l'espèce k entre les groupements binaires de phases ; R_β^k est un terme général de réaction représentant les réactions chimiques et biologiques de l'espèce k dans la phase β ; Q_β^k est un terme source représentant l'apport de masse de l'espèce k depuis l'extérieur.

En vertu de la définition de la fraction massique d'un constituant et du degré de saturation, l'équation (1.33) est soumise aux contraintes suivantes :

$$\sum_{k=1}^{N_c} x_\beta^k = 1 \quad (1.34a)$$

$$\sum_{\beta=1}^{n_p} \theta_\beta = 1 \quad (1.34b)$$

En partant de l'équation (1.33), on peut développer une équation de bilan de masse soit pour une phase β en sommant sur tous les constituants présents dans cette phase, soit pour un constituant k en sommant sur toutes les phases. La plupart des modèles mathématiques décrivant l'écoulement et le transport en système multiphasique utilise l'une des deux approches.

1.3.1.1. Modèle d'écoulement des fluides non miscibles

Les équations générales de l'écoulement simultané de plusieurs fluides non miscibles dans un milieu poreux sont obtenues en sommant l'équation (1.33) sur l'ensemble des espèces présentes dans une phase β et en supposant qu'il y a ni échanges de masse entre phases ni réactions chimiques. Sachant que la somme des termes de dispersion s'annule parce qu'ils décrivent le mouvement relatif des constituants au sein d'une phase, l'équation (1.33) devient

$$\frac{\partial}{\partial t}(\theta_{\beta}\rho_{\beta}) + \nabla \cdot (\theta_{\beta}\rho_{\beta}\mathbf{v}_{\beta}) + Q_{\beta} = 0 \quad (1.35)$$

avec Q_{β} représente le terme puits/source de la phase β , il est défini par la relation suivante

$$\sum_{k=1}^{N_c} Q_{\beta}^k = Q_{\beta} \quad (1.36)$$

L'équation 1.35 décrit l'écoulement de trois phases fluides non miscibles (eau, polluant, air). Ce système d'équations est parfois réduit à deux équations en supposant que la pression de l'air est constante et égale à la pression atmosphérique (Faust, 1985 ; Kueper et Frind, 1991a, b).

1.3.1.2. Modèle de transport avec échanges entre phases

Cependant, en sommant l'équation (1.33) sur toutes les phases, la somme des termes de transfert de masse entre phases s'annule parce que la masse perdue dans une phase par l'échange interphase est comptabilisée en même temps par une autre phase. L'équation de conservation de masse pour chaque constituant k présent en système multiphasique est ainsi obtenue :

$$\sum_{\beta=1}^{N_p} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\theta_{\beta}\rho_{\alpha}x_{\alpha}^k) \right] + \sum_{\beta=1}^{N_p} \left[\nabla \cdot (\mathbf{j}_{\beta}^k + \theta_{\beta}\rho_{\beta}x_{\beta}^k\mathbf{v}_{\beta}) \right] + R^k + Q^k = 0 \quad (1.37)$$

où Q^k est le terme puits/source de l'espèce k et R^k est le terme de réactions chimiques de l'espèce k . L'équation (1.37) représente la formulation mathématique généralement utilisée pour modéliser le transport multiconstituant en système multiphasique.

Dans les équations 1.33, 1.35 et 1.37, β symbolise d'une façon générale toute phase présente dans le VER de milieu poreux. La plupart des modèles conceptuels désignent quatre phases : aqueuse (w), NAPL (o), gazeuse (g), solide (s). Dans le cas où le milieu poreux serait rigide, c'est-à-dire que sa porosité ne change pas en fonction du temps, trois phases fluides mobiles sont considérées dans le VER, à savoir : aqueuse (w), NAPL (o) et gazeuse (g) ; la phase solide n'interviendra que dans le terme de transfert de masse interphase. Dans ce cas particulier, la vitesse moyenne \mathbf{v}_β est remplacée par $\mathbf{v}_\beta = \mathbf{u}_\beta / \theta_\beta$ et la fraction volumique θ_β est ainsi substituée par $\theta_\beta = \varepsilon S_\beta$ où ε est la porosité effective du milieu poreux, S_α est le degré de saturation de la phase β et \mathbf{u}_β est le vecteur de la vitesse de filtration de la phase β (vitesse de Darcy).

Généralement, l'équation de conservation de la quantité de mouvement n'est pas utilisée dans la formulation des modèles multiphasiques. Elle est substituée par la loi de Darcy écrite sous forme multiphasique. La relation entre cette approche et celle de la conservation de la quantité de mouvement (Navier Stokes) a été établie pour des écoulements monophasiques à faible nombre de Reynolds (de Marsily, 1981) ; toutefois son extension aux écoulements multiphasiques n'est pas rigoureusement démontrée. Ainsi, la vitesse macroscopique d'une phase donnée dans les équations (1.35) et (1.37) est fournie par l'équation de Darcy généralisée, exprimée en fonction des pressions et saturations :

$$\mathbf{v}_\beta = -\frac{\overline{K} \cdot k_{r\beta}}{\theta_\beta \cdot \mu_\beta} \cdot (\nabla p_\beta - \rho_\beta \mathbf{g}) \quad (1.38)$$

où \overline{K} est le tenseur de perméabilité intrinsèque du milieu poreux, $k_{r\beta}$ est la perméabilité relative de la phase β , μ_β est la viscosité dynamique de la phase β , p_β est la pression de la phase β et \mathbf{g} représente l'accélération gravitationnelle.

La résolution des équations (1.35) et (1.37) nécessite en premier lieu le choix des variables primaires. Le choix des variables primaires est spécifique à chaque formulation, et est différent d'un modèle à l'autre. D'une manière générale, les variables primaires peuvent être les saturations des phases, les pressions de phase ou une combinaison de saturations et de pressions. Dans le cas de l'équation (1.37), les fractions massiques peuvent s'ajouter aux variables primaires.

La résolution du système d'équation nécessite ensuite la connaissance des conditions initiales et aux limites de toutes les variables primaires, des paramètres hydrogéologiques en fonction

de l'espace et des propriétés physico-chimiques des fluides. Etant donné que les perméabilités relatives, les masses volumiques et les viscosités des fluides peuvent dépendre des variables primaires, les équations (1.35) et (1.37) sont non linéaires et doivent être complétées par la formulation des relations constitutives (perméabilités relatives, pression capillaire, ...) décrivant les interactions des phases fluides à l'échelle du VER.

Le système d'équations de conservation décrit ci-dessus est dit « fermé » si est seulement si le nombre d'équations est égal au nombre d'inconnues recherchées. Cette fermeture est accomplie par l'écriture des équations d'état relatives aux propriétés des phases et des relations constitutives.

1.3.2. Relations de fermeture

La capacité de calcul actuelle ne permet pas la résolution des problèmes d'écoulement multiphasique et de transport en milieux hétérogènes, vu le grand nombre d'équations qu'il faudrait résoudre simultanément. D'où la nécessité de l'utilisation d'un certain nombre d'hypothèses permettant de réduire la complexité du système à résoudre.

Les principales hypothèses utilisées dans les modèles compositionnels sont les suivantes :

- (1) la phase solide est immobile ($\mathbf{v}_s = 0$), ce qui permet d'éliminer trois inconnues et le besoin de décrire ce mouvement par des relations constitutives
- (2) la phase solide peut être considérée inerte dans le cas où les interactions géochimiques entre la phase solide et les phases fluides seraient très faibles.
- (3) certains constituants peuvent être négligés du fait qu'ils n'ont pas un rôle important dans le système et n'affectent pas la solution, ceci réduit le nombre d'inconnues et d'équations
- (4) les constituants pertinents dans le système peuvent être représentés par des « pseudo-espèces » en combinant les espèces ayant des caractéristiques physico-chimiques similaires ; cette procédure peut être utilisée par exemple pour représenter correctement un mélange complexe d'hydrocarbures contenant plus de 100 espèces par 10-50 pseudo-espèces seulement
- (5) l'équilibre local est une hypothèse communément utilisée dans les modèles multiphasiques et compositionnels (Abriola et Pinder, 1985), néanmoins sa validité a été fréquemment mise en question (Miller et al., 1990 ; Powers et al. 1991, 1992, 1994). Elle est justifiée par le fait que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est court en comparaison à la vitesse du transport. Cette hypothèse stipule que la connaissance de la concentration dans une phase donnée implique sa connaissance dans les autres phases.

1.3.2.1. Equations d'état

Les équations d'état expriment la relation d'équilibre entre la pression, le volume et la température pour les fluides ; ces relations sont généralement basées sur des modèles thermodynamiques d'origine empirique (Reid et al., 1987). Elle se présente en général sous la forme suivante :

$$\rho_\beta = \rho_\beta(p_\beta, T_\beta, x_\beta^k) \quad \text{pour } k = 1, \dots, N_c \quad (1.39)$$

avec p_β , T_β sont respectivement la pression et la température de la phase β .

Dans des systèmes où la variation de composition est faible (*ex.* systèmes dilués), l'équation d'état peut s'écrire :

$$\rho_\beta = \rho_\beta(p_\beta, T_\beta) \quad (1.40)$$

De plus, pour un système en équilibre thermique à l'échelle locale, l'équation d'état peut s'exprimer par :

$$\rho_\beta = \rho_\beta(p_\beta, T) \quad (1.41)$$

ou pour un système dilué et isotherme par

$$\rho_\beta = \rho_\beta(p_\beta) \quad (1.42)$$

1.3.2.2. Relations pression-saturation-perméabilité

La dépendance de la pression capillaire pour un couple de phases (w , o) en fonction de la saturation est formulée par la relation pression capillaire-saturation $p_c(S_w) = p_o - p_w$. On exprime aussi la dépendance de la perméabilité relative de la phase β par rapport à la saturation par une relation perméabilité relative-saturation $k_{r\beta}(S_\beta)$. Les relations pression-saturation-perméabilité p - S - k peuvent être déterminées par des expériences de laboratoire pour un milieu poreux donné. Ces relations obtenues à l'échelle de $10^{-2} m$ à $10^0 m$ (Miller et al., 1998) sont ensuite appliquées à l'échelle qui nous intéresse. Plusieurs aspects importants de ces relations constitutives qui caractérisent les propriétés essentielles du système doivent être considérés : (1) la variation des échelles étudiées, (2) l'échelle et les conditions dans lesquelles ces relations ont été obtenues, (3) l'échelle de mesure et d'identification des paramètres, (4) l'échelle d'applications et (5) la consistance mathématique de ces relations. Cependant, il faut souvent appliquer les relations constitutives à des échelles plus grandes car les ressources de calcul disponibles actuellement ne permettent pas de discrétiser les modèles d'écoulement multiphasique à des échelles comparables à celles auxquelles elles ont été dérivées. Il n'est pas raisonnable d'appliquer des relations constitutives développées pour des

systèmes homogènes de petite échelle à des systèmes hétérogènes qui sont plus grands de plusieurs ordres de grandeur. Ceci est pourtant une pratique courante pour la modélisation des systèmes multiphasiques.

Les modèles mathématiques pour les relations p - S - k peuvent être classés selon les catégories suivantes : (1) les modèles pression-saturation (p - S), (2) les modèles saturation-perméabilité relative (S - k) et (3) les modèles hystérétiques pour les relations p - S et S - k . Ces modèles sont considérés pour des systèmes diphasiques et triphasiques.

Dans la littérature, il existe différentes expressions empiriques ou semi-empiriques qui fournissent une relation entre la pression capillaire ou la perméabilité relative avec les propriétés des fluides, des milieux poreux et la saturation de l'eau.

Les formulations p - S les plus fréquemment employées pour caractériser un système diphasique, composé d'une phase mouillante (w) et une phase non mouillante (n) (ex. eau/air, eau/huile), sont les modèles de Brooks et Corey (1964) et van Genuchten (1980). Ils font intervenir des paramètres qui tiennent compte de la géométrie et l'interconnectivité des pores et de la distribution de la taille des pores.

La formulation mathématique du modèle de Brooks et Corey est donnée par

$$\begin{aligned}\bar{S}_w &= \left(\frac{p_d}{p_{cow}} \right)^\lambda && \text{pour } p_{cow} > p_d \\ &= 1 && \text{pour } p_{cow} \leq p_d\end{aligned}\tag{1.43}$$

et de van Genuchten par

$$\begin{aligned}\bar{S}_w &= \left(1 + (\alpha p_{cow})^n \right)^{-m} && \text{pour } p_{cow} > 0 \\ &= 1 && \text{pour } p_{cow} \leq 0\end{aligned}\tag{1.44}$$

avec $m = 1 - 1/n$; $\bar{S}_w = (S_w - S_{wr}) / (S_{ws} - S_{wr})$ est la saturation effective de la phase mouillante ; S_{ws} est la saturation maximale de la phase mouillante qui est égale à 1 si la saturation résiduelle de la phase non mouillante est nulle ; S_{wr} est la saturation résiduelle ou irréductible de la phase mouillante ; $p_{cow} = p_o - p_w$ est la pression capillaire entre la phase mouillante (w) et celle non mouillante (o) ; p_d est la pression d'entrée ou pression seuil qui est la pression que doit exercer la phase non mouillante pour déplacer la phase mouillante (figure 1.12). Les paramètres α, n, m et λ caractérisent le milieu poreux. Lenhard et al. (1989) proposent une relation de conversion entre les paramètres de Brooks et Corey et van Genuchten.

Les pressions capillaires diphasiques huile/eau et air/huile peuvent être exprimées en fonction de la pression capillaire air/eau en appliquant le principe de similitude (*cf.* Leverett, 1941 ; Parker et al. , 1987) et en utilisant les tensions interfaciales air/eau, air/huile et huile/eau :

$$p_{cow}(\bar{S}_w) = \frac{1}{\beta_{ow}} \cdot p_{cgw}(\bar{S}_w) \quad (1.45)$$

$$p_{cgo}(\bar{S}_o) = \frac{1}{\beta_{ow}} \cdot p_{cgw}(\bar{S}_w) \quad (1.46)$$

avec $\beta_{ow} = \sigma_{gw}^0 / \sigma_{ow}$ et $\beta_{go} = \sigma_{gw}^0 / \sigma_{go}$ sont des facteurs de similitude pour les systèmes fluides huile/eau et air/huile, σ_{gw}^0 , σ_{ow} et σ_{go} sont les tensions interfaciales air/eau, huile/eau et air/huile.

Bien que les modèles de Brooks et Corey et de van Genuchten ont été développés au départ pour des systèmes diphasiques, Leverett (1941) était le premier à proposer l'idée d'étendre la relation p - S diphasique pour des systèmes triphasiques. En effet, Leverett a supposé que la saturation liquide totale de la phase aqueuse et organique $S_t = S_w + S_o$ est fonction de la courbure de l'interface gaz-liquide, indépendamment de la composition en fluides dans la phase liquide en système multiphasique. En utilisant cette hypothèse, Parker et al. (1987) ont étendu le modèle de van Genuchten à un système triphasique (phase aqueuse w , phase gazeuse g , phase liquide non aqueuse n) :

$$\begin{aligned} \bar{S}_w^{gow} &= \left[1 + (\alpha_{ow} p_{cow})^n \right]^{-m} \quad \text{pour } p_{cow} > 0 \\ &= 1 \quad \text{pour } p_{cow} \leq 0 \\ \bar{S}_t^{gow} &= \left[1 + (\alpha_{go} p_{cgo})^n \right]^{-m} \quad \text{pour } p_{cgo} > 0 \\ &= 1 \quad \text{pour } p_{cgo} \leq 0 \end{aligned} \quad (1.47)$$

$$\text{avec } \bar{S}_a^{gow} = \frac{S_w^{gow} - S_{wr}}{1 - S_{wr}}, \quad \bar{S}_t^{gow} = \frac{S_t^{gow} - S_{wr}}{1 - S_{wr}}, \quad S_t^{gow} = S_w^{gow} + S_o^{gow}$$

Les relations S - k sont exprimées par la perméabilité relative à la phase β , $k_{r\beta}$. Corey (1954) a obtenu expérimentalement les relations S - k pour plusieurs types de sols en système diphasique. La perméabilité relative de la phase mouillante est donnée par

$$k_{rw} = \bar{S}_w^4 \quad (1.48)$$

et de la phase non mouillante par

$$k_{row} = (1 - \bar{S}_w)^2 (1 - \bar{S}_w^2) \quad (1.49)$$

Mualem (1976) et Parker et al. (1987) ont développé des modèles statistiques pour les relations diphasiques $S-k$ permettant de tenir compte des propriétés physiques du milieu poreux et la distribution de tailles des pores à travers les relations $p-S$ mesurées.

Un exemple de cette approche statistique est le modèle de perméabilité-saturation de Brooks et Corey qui a été obtenu en appliquant le modèle de Burdine (1953) avec la relation $p-S$ de Brooks et Corey. Ce modèle est donné par les relations $S-k$ suivantes :

$$k_{rw} = \bar{S}_w^{\frac{2+3\lambda}{\lambda}} \quad (1.50)$$

$$k_{row} = (1 - \bar{S}_w)^2 \left(1 - \bar{S}_w^{\frac{2+\lambda}{\lambda}} \right) \quad (1.51)$$

De la même manière, le modèle de perméabilité-saturation de van Genuchten est obtenu en combinant le modèle statistique de Mualem (1976) avec la relation $p-S$ de van Genuchten. Il est exprimé par les relations suivantes :

$$k_{rw} = \bar{S}_w^l \left[1 - \left(1 - \bar{S}_w^{\frac{1}{m}} \right)^m \right]^2 \quad (1.52)$$

$$k_{row} = (1 - \bar{S}_w)^\gamma \left[1 - \bar{S}_w^{\frac{1}{m}} \right]^{2m} \quad (1.53)$$

avec l et γ sont des paramètres qui décrivent la connectivité des pores ; les valeurs $l = 1/2$ et $\gamma = 1/3$ sont généralement utilisées.

La difficulté de déterminer à l'aide de mesures expérimentales les relations $S-k$ triphasiques a incité plusieurs chercheurs à développer des méthodes pour prédire ces relations à partir des mesures effectuées pour des systèmes diphasiques (Aziz et Settari, 1979 ; Stone, 1973). Kaluarachchi et Parker (1992) ont étendu le modèle $S-k$ de van Genuchten en se basant sur le modèle $p-S$ de Mualem à un système triphasique.

Les relations de pression capillaire et perméabilité relative présentent des phénomènes d'hystérésis avec la saturation suivant qu'il s'agit d'une imbibition ou d'un drainage du milieu poreux (figure 1.12). L'effet d'hystérésis dans les relations $p-S$ et $S-k$ est le résultat de : (1) les effets à l'échelle de pore liés à l'hystérésis de l'angle de contact et à ce qu'on appelle l'effet de la « bouteille d'encre » et (2) piégeage de la phase non mouillante durant l'inversion de l'écoulement. Les modèles à hystérésis les plus connus rencontrés dans la littérature sont ceux de Scott et al. (1983), Kool et Parker (1987) et Lenhard et al. (1989). Ces modèles utilisent les paramètres calés du modèle de van Genuchten sur les courbes primaires d'imbibition et de drainage. Le modèle de Scott et al. (1983) ne tient pas compte du piégeage

de la phase non mouillante alors que le modèle de Lenhard et al. (1989), qui est plus compliqué, incorpore les effets de l'échelle des pores et le piégeage de la phase non mouillante. Comme pour les modèles sans hystérésis, les modèles à hystérésis p - S triphasiques ont été dérivés à partir des relations diphasiques (Lenhard et Parker, 1987 ; Lenhard et al., 1989). Des relations S - k à hystérésis ont été développées par Lenhard et Parker (1987) en combinant une relation p - S à hystérésis avec un modèle S - k corrigé de Mualem pour tenir compte des effets du piégeage de fluides.

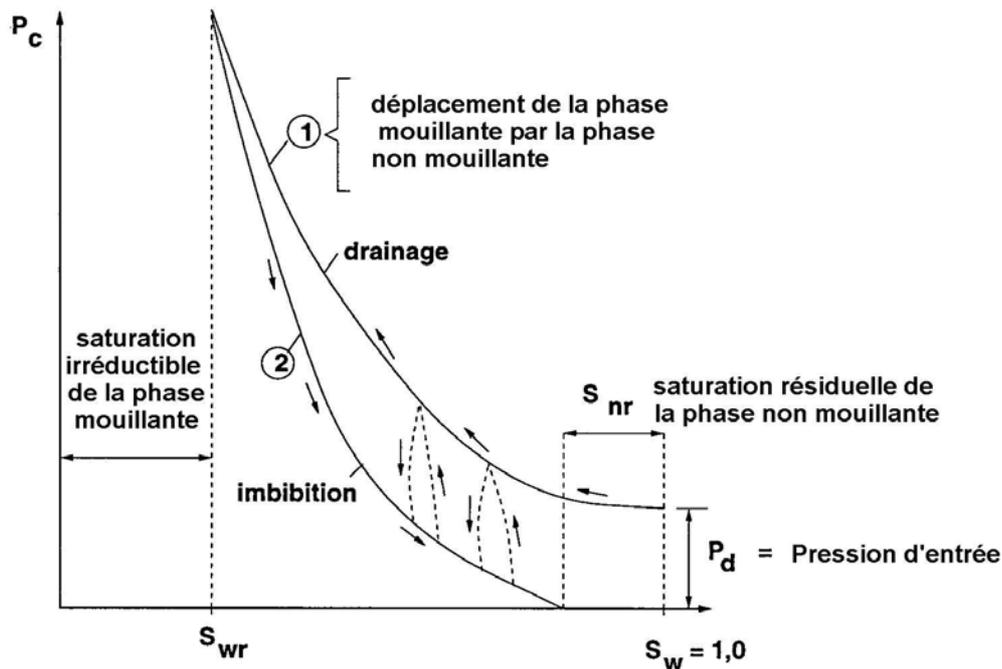


Figure 1.12 : Courbes de pression capillaire en fonction de la saturation : effet d'hystérésis

En pratique, l'utilisation des relations p - S - k sans hystérésis reste toujours la norme car moins de données et de ressources de calculs sont requises. L'hystérésis peut être négligé pour modéliser les réservoirs pétroliers, car le plus souvent le déplacement de la phase huile par la phase aqueuse se fait sans inversion du sens de l'écoulement. Cependant, dans les scénarios de décontaminations souterraines, le sens de l'écoulement change souvent. Lenhard (1992) a montré qu'une erreur sur la saturation en fluide pouvait aller jusqu'à la moitié du volume de pore peut être commise si l'on néglige le phénomène d'hystérésis dans l'algorithme de prédiction de la distribution de la saturation en fluide avant et après la contamination.

1.3.3. Techniques de résolution numériques

Les équations présentées dans la section 1.3.1 sont des équations aux dérivées partielles du premier ordre non linéaires de type mixte : les équations (1.33), (1.35) et (1.37) sont généralement des équations de type paraboliques, et deviennent hyperboliques dans le cas d'un flux de masse purement convectif. Dans la plupart des cas, la mise en œuvre de ces modèles mathématiques nécessitent une résolution qui est plus au moins précise selon le type d'équation.

Pour résoudre une équation parabolique/elliptique, les méthodes des différences finies, des éléments finis, des volumes finis ou des éléments finis mixtes sont les plus fréquemment utilisées.

Ces méthodes classiques ne sont pas adaptées pour traiter une équation hyperbolique et peuvent ne pas être suffisamment précises selon les données du milieu naturel (milieux hétérogènes, champ de vitesse avec forts contrastes, dimensions du domaine trop grandes compte tenu de la discrétisation, ...). Dans le cas d'un écoulement multiphasique en l'absence de capillarité, les fronts d'infiltration sont alors décrits à l'aide des caractéristiques. Les méthodes Lagrangiennes qui sont spécialement conçues pour résoudre ce type d'équation, calculent la solution par projection le long des caractéristiques. Ces dernières permettent d'utiliser des pas de temps relativement grands.

Vers la fin des années 1970 et pendant les années 1980, des méthodes originales ont été développées permettant de réaliser un calcul plus performant du champ de vitesses (éléments finis mixtes) et de réduire les problèmes de diffusion numérique (éléments finis discontinus).

Le système d'équations non linéaire 1.35 ou 1.37, décrivant l'écoulement multiphasique ou le transport des constituants en système multiphasique est linéarisé par des méthodes itératives. Deux méthodes sont généralement utilisées : la méthode de Picard et la méthode de Newton-Raphson.

La méthode de Picard est simple à mettre en œuvre et relativement robuste. Néanmoins, elle ne converge que linéairement ce qui lui confère deux handicaps : un temps de calcul qui peut être très long et des difficultés de convergence près de la solution.

La méthode de Newton-Raphson utilise un processus itératif identique à celui utilisé dans la méthode de Picard, et nécessite le calcul de plusieurs dérivées de matrices. Elle a l'avantage de converger de façon quadratique, c'est à dire plus rapidement près de la solution (Paniconi et Putti, 1994).

1.3.4. Les modèles multiphasiques dans la littérature

Dans cette section, nous donnerons un aperçu sur les travaux de modélisation les plus pertinents.

Les modèles d'écoulement multiphasique et de transport peuvent être classés en trois groupes selon les approches de modélisation utilisées (Abriola, 1989) : (1) les modèles d'écoulement diphasique à interface raide sans effets de pression capillaire ou modèles de Buckley-Leverett, (2) les modèles d'écoulement immiscible avec capillarité, et enfin (3) les modèles de transfert de masse entre phases ou modèles compositionnels. Nous allons par la suite nous intéresser plus particulièrement aux modèles du troisième groupe.

L'application d'un modèle numérique aux problèmes de pollutions à l'échelle du terrain passe nécessairement par une validation sur une variété d'expériences de laboratoire.

Sleep et Sykes (1989) ont simulé le transport de composés organiques volatils (COV) dans un milieu poreux partiellement saturé. Dans ce modèle, deux équations d'écoulement respectivement pour les phases aqueuse et gazeuse ont été résolues en tenant compte de l'effet de densité dans la phase gaz. De plus, le transfert de masse entre phases par dissolution, volatilisation et partage eau/gaz a été représenté par des expressions de cinétique de premier ordre, dans lesquelles le flux de masse est proportionnel à la différence entre la concentration d'équilibre et la concentration actuelle. Les constantes de proportionnalité sont des coefficients de transfert qui reflètent la contribution de la géométrie du milieu poreux et la distribution des phases dans ce milieu.

Falta et al. (1989) ont étudié la volatilisation d'une source de NAPL et le transport des vapeurs dans la phase gazeuse en milieu poreux. Les équations de conservation de la masse pour l'air et les vapeurs ont été résolues en considérant les phases gaz et NAPL mobiles et la phase aqueuse immobile. Le transfert de masse entre phase est simulé en utilisant l'hypothèse de l'équilibre local. Kaluarachchi et Parker (1990) ont développé un modèle pour le transport de plusieurs espèces organiques dans un système triphasique. Dans ce modèle, deux équations d'écoulement respectivement pour la phase aqueuse et organique ont été résolues simultanément en supposant les gradients de pression en gaz négligeables. Les densités des phases liquides (eau, NAPL) en fonction des compositions des phases en constituants sont supposées être constantes sur un pas de temps, et sont recalculées à la fin de chaque pas de temps. Les équations de transport des constituants ont été résolues séquentiellement après le calcul de l'écoulement en utilisant l'hypothèse d'équilibre local.

Mendoza et Frind (1990a) ont simulé le transport advectif/dispersif de vapeurs de composés volatils organiques denses dans la zone non saturée en utilisant une géométrie cylindrique. Ils ont négligé le transport dans la phase aqueuse et la source de pollution a été représentée par des concentrations fixes.

Mendoza et McAlary (1990) ont modélisé le transport de trichloroéthylène d'une source de pollution en zone non saturée et la dissolution dans l'eau souterraine. Un modèle robuste a été mis en œuvre par le découplage des solutions du transport dans la zone non saturée et la zone saturée. Les deux solutions sont raccordées par des conditions aux limites au niveau du toit la nappe.

Plus récemment, des efforts considérables ont été fournis pour essayer de s'affranchir des hypothèses utilisées dans les modèles précédents. Cependant, la mise en œuvre de modèles de transport cinétique en présence de trois phases, plusieurs constituants, en conditions non isothermes et avec une résolution purement implicite semble actuellement difficilement réalisable, d'où le besoin constant d'utiliser des hypothèses simplificatrices et de faire des compromis.

Falta et al. (1992a) ont étendu leur modèle précédent non compositionnel en considérant l'écoulement de la phase aqueuse et en résolvant simultanément quatre équations de transport (y compris une équation pour la conservation de l'énergie). L'hypothèse de l'équilibre local a permis la fermeture du système et les propriétés physico-chimiques des fluides ont été calculées en se basant sur la méthode des équations d'état (Reid et al., 1987). Les transitions de phase (*ex.* passage d'un système triphasique à un système diphasique et vice versa), et en particulier l'apparition et la disparition de phases ont été traitées numériquement par des schémas permettant la substitution des variables primaires. Le nombre de combinaisons de phases a été limité en appliquant les techniques du minimum résiduel aux phases gazeuse et aqueuse, ce qui a conduit pour un système triphasique à deux combinaisons de phase correspondantes à deux jeux de variables primaires.

Sleep et Sykes (1993a) ont étudié la contamination et la remédiation en milieu souterrain avec un modèle compositionnel permettant l'écoulement simultané des phases aqueuse, NAPL et gazeuse sous des conditions isothermes. Les transitions de phase ont été possibles pour le NAPL et la phase gazeuse avec un schéma de substitution des variables primaires permettant de maintenir une saturation minimale en phase aqueuse. Cette approche a conduit à quatre conditions de phases possibles, associées respectivement à quatre jeux de variables primaires.

1.3.5. Tableaux de synthèse de modèles numériques

Afin d'illustrer les approches de modélisation utilisées dans la recherche environnementale, une synthèse sélective des principaux modèles numériques issus de la littérature est présentée dans les tableaux 1.7 et 1.8. Dans le tableau 1.7 sont présentés des modèles d'écoulement multiphasique, c'est-à-dire le transfert de masse n'est pas pris en compte dans les formulations mathématiques correspondantes, tandis que le tableau 1.8 liste des modèles d'écoulement multiphasique et de transport, ce qui veut dire que les compositions des phases sont incluses dans les formulations.

Référence	Phases mobiles	Dimensions	Relations constitutives	
			Compressibilité	p-S-k
Faust (1985)	w, n	2	w, n, s	BC
Faust et al. (1989)	w, n	3	w, n, s	BC
Kueper et Frind. (1991a, b)	w, n	2		BC
Huyakorn et al. (1994)	w, g, n	3	w, g, n, s	VG/S, t S-k

Tableau 1.7 : Liste de modèles d'écoulement multiphasique (transport non compris), w : phase aqueuse, n : phase liquide non aqueuse, s : phase solide, g : phase gaz, BC : relations p-S-k de Brooks et Corey, VG : relations de pression capillaire de van Genuchten, t S-k : relations de perméabilité relative sous forme de tableau

A partir de ces deux tableaux, nous pouvons remarquer plusieurs tendances communes dans la modélisation de l'écoulement et du transport des systèmes multiphasiques :

- ◆ plusieurs modèles d'écoulement bi- et triphasique ont été publiés pour des géométries bi- et tridimensionnelles,
- ◆ tous les modèles d'écoulement multiphasique utilisent des relations constitutives p - S - k sans hystérésis,
- ◆ la plupart des modèles d'écoulement et de transport utilisent des formes des relations constitutives p - S - k non hystérétiques,
- ◆ la majorité des modèles utilise l'hypothèse de l'équilibre local pour représenter l'échange de masse entre phases ; néanmoins, quelques modèles utilisant une cinétique de transfert de premier ordre sont également présentés,
- ◆ les dimensions du domaine de simulation typique dans ces modèles sont de l'ordre de 100 à 10 000 éléments.

Référence	Phases mobiles/ immobiles	Nombre d'espèces n_s	Espèces dans	Dimension	Relations constitutives		
					Compressibilité	Relations p-S-k	Transfert de masse
Abriola et Pinder (1985a, b)	$w, n_1, n_2/g, s$	1	w, g, n_1	1	w, n_1, n_2	Coats	équilibre local
Baehr & Corapcioglu (1987)	$w/g, n, s$	8	w, g, n, s	1	néant	autre	équilibre local
Corapcioglu & Baehr (1987)	$w, n/g$	1	w, g, n	2	s	autre / t S-k	équilibre local
Forsyth (1988)	$w, g/n$	1	w, g	2	g	VG/BC	cinétique du 1 ^{er} ordre
Sleep & Sykes (1989)	$w, n/g, s$	2	w, g, n, s	2	w, g, n	P	équilibre local
Kaluarachchi et Parker (1990)	$w, g, n/s$	3	w, g, n, s	1	w, g, n	VG/S, C	équilibre local
Falta et al. (1992a, b)	$w, g, n/s$	ns	w, g, n, s	3	w, g, n, s	C/P	équilibre local
Adenekan et al. (1993)	w, g, n	3	w, g, n	3	w, g, n	BC, VG/BC, P	équilibre local
Sleep et Sykes (1993a, b)	$w, m, n/s$	4	w, m, n, s	3	néant	BC	équilibre local
Brown et al. (1994)	-	3	w, g, n	2	w, n, g	VG/P	équilibre local
Delshad et al. (1996)	w, g, n	1	w, g, n	2	w, g, n	h- VG/LP	équilibre local
Reeves & Abriola (1994)	w, n_1, n_2	3	w, n_1, n_2	1	néant	T p-S/E	équilibre local
van Geel & Sykes (1994)	$w, n/g, s$	1	w, g, n, s	3	ns	h-VG, LP	équilibre local
Sleep (1995)							
White et al. (1995)							
Lenhard et al. (1995b)							

Tableau 1.8 : Liste de modèles d'écoulement multiphasique et transport, P : relations p-S-k de Parker, h-VG : relation de pression capillaire de van Genuchten avec hystérésis, LP : relations p-S-k de Lenhard et Parker, ns : non spécifié

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET METHODES D'ANALYSE ADAPTES AUX SOLVANTS CHLORES

Dans cette section, une description détaillée des outils expérimentaux mis en œuvre, et des méthodes d'échantillonnages et d'analyses sera réalisée.

2.1.1. Polluants utilisés

Le trichloroéthylène (TCE) et le perchloroéthylène (PCE) font partie des produits plus denses que l'eau, DNAPL pour leur dénomination anglo-saxonne. Ils sont à l'heure actuelle parmi les produits les plus répandus dans les pollutions souterraines (*cf.* § 1.1.2). Au cours de ce travail, deux qualités de TCE et PCE ont été utilisées :

- ◆ marque FLUKA, présentant une pureté supérieure à 99,5 %, utilisés pour la mise au point des diverses méthodes analytiques. Cet indice de pureté est très important puisque la présence d'impuretés pourrait interférer dans l'acquisition des résultats.
- ◆ marque PHEBUS, dont l'indice de pureté est de l'ordre de 95 %, utilisés pour la mise en place des sources de pollution dans tous les modèles physiques. La raison de ce choix est que les produits de ce genre sont utilisés dans l'industrie et de ce fait sont susceptibles de se retrouver dans les aquifères alluviaux. Par contre, grâce aux méthodes d'analyses mises au point avec les produits purs, il est possible de les déceler et surtout de les quantifier, en s'affranchissant de l'influence la présence d'impuretés éventuelles.

Les principales caractéristiques physico-chimiques du TCE et du PCE sont regroupées dans le tableau 1.5 du chapitre 1.

2.1.2. Descriptions des dispositifs de laboratoire

L'équipe de la ZAHA n°2 de l'IFARE a mis en place plusieurs modèles physiques expérimentaux au laboratoire afin d'acquérir certains paramètres physico-chimiques à petites échelles.

2.1.2.1. Réacteurs fermés

La réalisation des essais en réacteurs fermés (ou batch) est d'une grande importance pour la caractérisation de paramètres telles que la solubilité dans l'eau de solvants chlorés, la

solubilité effective dans le cas de mélanges de solvants chlorés ou encore l'obtention d'isothermes d'adsorption sur un milieu poreux. Ces essais consistent à mettre en contact deux phases fluides ou une phase fluide et un milieu poreux à une température donnée sur une durée déterminée.

A titre d'exemple, le protocole expérimental pour la détermination de la solubilité du TCE (ou PCE) est le suivant. Une masse de 10 g du solvant en phase pure est injectée dans un erlenmeyer rempli d'eau d'environ 300 ml de volume. Les erlenmeyers sont hermétiquement fermés afin d'éviter toute perte par évaporation. Ils sont mis dans un incubateur à une température fixe ($\pm 1^\circ\text{C}$). Un bon contact entre le solvant et l'eau est favorisé par un brassage continu à l'aide d'un agitateur magnétique. Celui-ci se poursuit jusqu'à ce qu'on atteigne un état d'équilibre caractérisé par une stabilité des concentrations en solvant dissous dans l'eau. Après le temps de contact eau/solvant souhaité, les échantillons d'eau chargés en traces dissoutes de solvant sont prélevés des erlenmeyers à l'aide d'un siphon en téflon (figure 2.1). Ces échantillons sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse (*cf.* § 2.1.4.1).

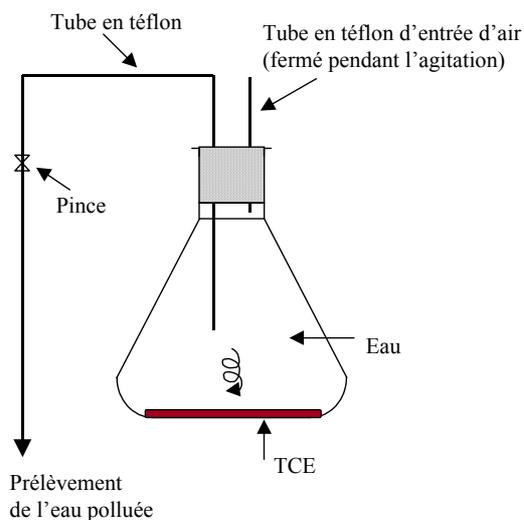


Figure 2.1 : Dispositif utilisé pour la détermination de la solubilité du TCE en batch

2.1.2.2. Colonnes 1D de milieu poreux

L'intérêt de travailler sur des colonnes de laboratoire est d'appréhender certains mécanismes physico-chimiques à petite échelle (saturation résiduelle, adsorption, dissolution,...). Les matériaux employés pour leur conception sont le verre pour la partie tubulaire (inerte aux solvants chlorés) et l'aluminium pour les embases de fixation.

L'ensemble des essais ont été réalisés sur des colonnes de 100 cm de longueur et de 9 cm de diamètre intérieur (figure 2.2). Ces colonnes sont remplies avec le sable H2F (*cf.* § 2.1.3.1) par couches successives de 5 à 10 cm d'épaisseur, tassées au fur et à mesure du remplissage. Ce sable peut être à des saturations en eau comprises entre 15 % (milieu à saturation résiduelle) et 100 % (milieu saturé). Dans le cas du milieu non saturé en eau, le sable sec (H2F) est mélangé avant le remplissage de la colonne avec une quantité bien déterminée d'eau correspondant à la teneur en eau désirée. Pour avoir un milieu complètement saturé en eau, 2 à 3 volumes de pore (V_p) de dioxyde de carbone (CO_2) sont injectés dans la colonne à un faible débit afin de saturer le milieu en CO_2 . Ensuite la colonne est imbibée avec de l'eau dégazée à un très faible débit (de l'ordre de 5 ml/min). Le CO_2 est soit chassé soit solubilisé après le passage de quelques V_p d'eau. Toute la tuyauterie utilisée est en Téflon (PTFE) afin d'éviter les interactions avec les traces dissoutes de polluant.

Dans les essais de détermination des saturations résiduelles, la mise en place du polluant (TCE et/ou PCE) dans le milieu poreux est réalisée en haut de la colonne sous une lame d'eau afin d'éviter toute perte par volatilisation (figure 2.2a). Le produit s'infiltré dans le milieu poreux sous l'effet de sa densité qui est supérieure à celle de l'eau. A la base de la colonne, un erlenmeyer rempli d'eau permet de récupérer le surplus du produit ayant percolé dans la colonne. Le volume piégé dans la colonne à saturation résiduelle est déterminé en faisant la différence entre la quantité du produit introduite en haut de la colonne et celle récupérée en bas de la colonne dans le décanteur. Ce volume permet le calcul d'une saturation résiduelle moyenne sur toute la colonne. Par ailleurs, un profil de saturation sur toute la hauteur de la colonne est réalisé en faisant des prélèvements systématiques d'échantillons de sable grâce à une sonde de prélèvement adéquate dont le principe de fonctionnement est décrit dans le paragraphe 2.1.3.3.4. Ces échantillons sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (*cf.* § 2.1.4.1).

Les essais de sorption sont effectués dans une pièce climatisée, où la température est fixée à 18°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). L'alimentation de la colonne, initialement saturée en eau, est effectuée à partir d'un bac de 20 litres, exempt d'air et contenant une solution de TCE à la concentration voulue (figure 2.2b). Le débit moyen de l'écoulement est imposé au moyen d'une pompe péristaltique. Des essais de traçage ont été systématiquement effectués avant la réalisation des essais de sorption pour déterminer les caractéristiques principales des essais (temps moyen de séjour, volume de pores,...). Le décalage de la courbe de sortie de TCE par rapport à celui du

traceur est attribué à la rétention par la matrice solide. Les échantillons d'eau sont prélevés à l'entrée et à la sortie de la colonne et ensuite analysés en chromatographie en phase gazeuse.

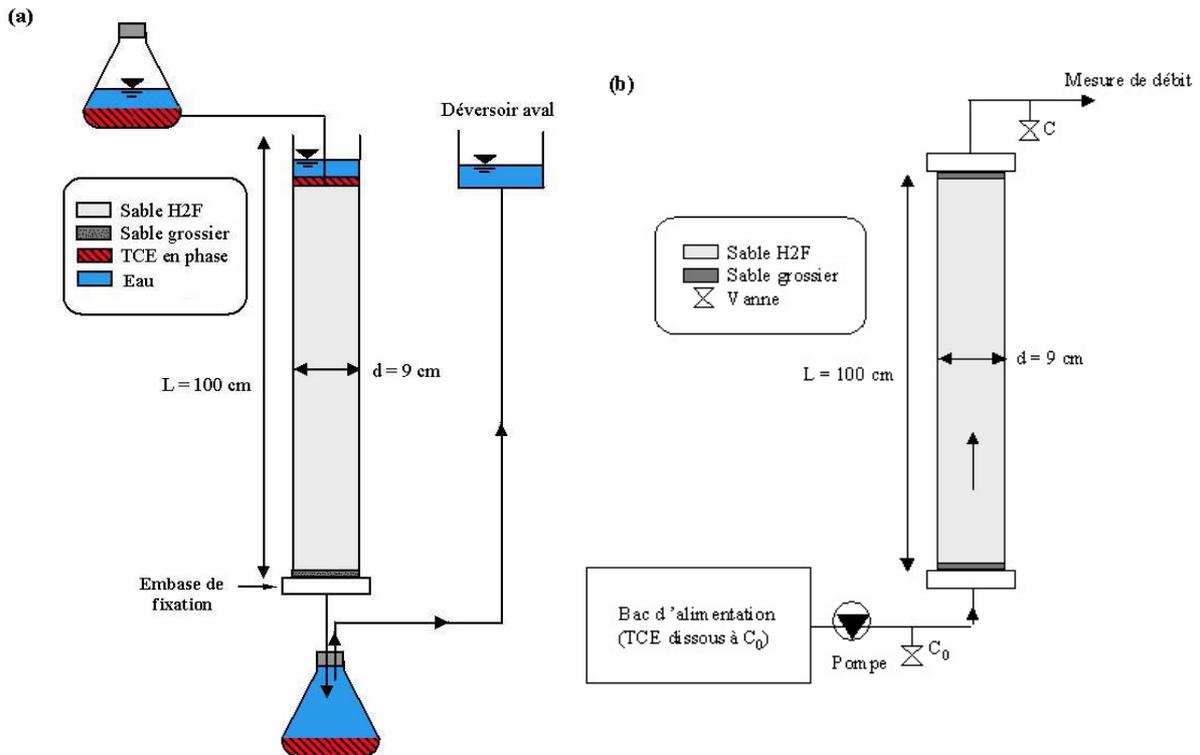


Figure 2.2 : Colonnes de laboratoire : (a) pour la détermination des saturations résiduelles, (b) pour les essais d'adsorption

Afin d'étudier de manière contrôlée la formation et l'évolution d'une pollution d'aquifère alluvial à grande échelle, la ZAFSA2 a mis en place un site expérimental de grandes dimensions.

2.1.3. Site contrôlé SCERES

2.1.3.1. Description du site SCERES

Le site expérimental SCERES (Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour la réhabilitation des Eaux et des Sols) est constitué d'un bassin en béton armé, avec des parois recouvertes d'un enduit d'étanchéité afin d'éviter toute fuite vers l'extérieur (figure 2.3 et 2.4). Les dimensions de SCERES sont 25 m de longueur, 12 m de largeur et 3 m de profondeur constituant ainsi un aquifère d'environ 1000 m³ de volume. Ce bassin est enterré dans le sol, permettant d'avoir une température stable dans le milieu, vu l'importance de la température dans le comportement des produits organiques volatiles dans le milieu souterrain.

Le bassin SCERES peut être couvert par une bâche afin de s'affranchir des précipitations. Cette couverture a été conçue de telle manière à ne pas modifier les conditions aux limites au niveau de la surface du sol et permettre ainsi un renouvellement régulier de l'air dans cette zone. Plus récemment, une nouvelle couverture sous forme de chapiteau a été installée sur le site présentant des conditions mieux adaptées pour réaliser l'échantillonnage.

Aux deux extrémités du bassin, des grilles en acier inoxydable, recouvertes par un filtre en Nylon, sont mises en place verticalement pour délimiter les bacs amont et aval dans lesquelles sont établis les niveaux d'eau de référence. Ces deux bacs sont remplis de galets afin d'éviter la déformation des grilles sous la pression du sable, d'éviter une lumière trop importante dans les bacs favorisant un développement d'algues et également d'éviter tout accident. En amont et aval du bassin, deux fosses techniques, juxtaposant la structure bétonnée, sont équipées d'instruments permettant le suivi et la gestion des expérimentations (mesure de débit, échantillonnage, réglage du gradient hydraulique et du niveau de la nappe à l'aide de déversoirs, visualisation des niveaux piézométriques).

Le milieu poreux a été mis en place par couches successives de 25 cm d'épaisseur, et compactées à l'aide d'un plateau vibrant. Le milieu principal est constitué d'un sable de quartz de dénomination commerciale H2F avec une porosité de 0,4 % et une conductivité hydraulique de 8×10^{-4} m/s à 9×10^{-4} m/s (mesurée en colonne) qui peut s'apparenter à la valeur moyenne de celle de l'aquifère alsacien. Sa composition minéralogique est donnée dans le tableau 2.1. Sa masse volumique réelle est $\rho_{ss} = 2,67$ g/cm³. Des analyses de teneur en carbone organique total f_{oc} ont été réalisées par le Laboratoire d'Étude des Matériaux (LEM, Saverne) : la valeur moyenne obtenue est de 0,09 % avec une tolérance de ± 5 %. Des mesures de surface spécifique ont été effectuées pour le sable H2F par l'IFP : la valeur moyenne est de 0,5 m²/g de sable. Cette valeur est assez élevée du fait de la présence de moins de 1 % de particules fines (diamètre inférieur à 60 μ m). La capacité d'échange cationique (CEC) mesurée est de 0,34 méq/100 g de sable.

Composé	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂	TiO ₂	MgO	CaO
% en masse	97,50	1,28	0,90	0,07	0,07	0,04	0,01	0,01

Tableau 2.1 : Composition minéralogique du sable H2F

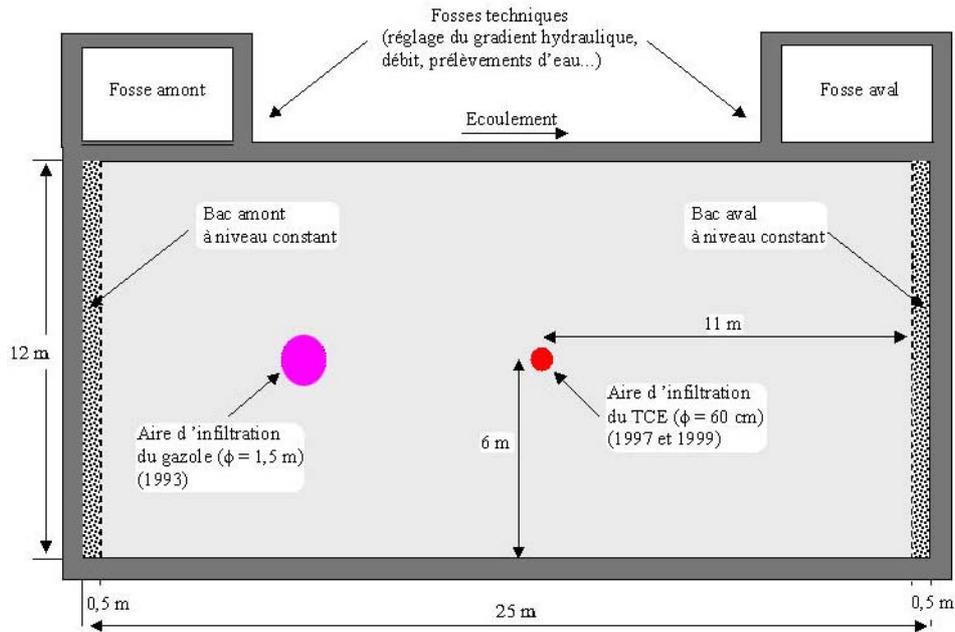


Figure 2.3 : Schéma technique de SCERES : vue de dessus

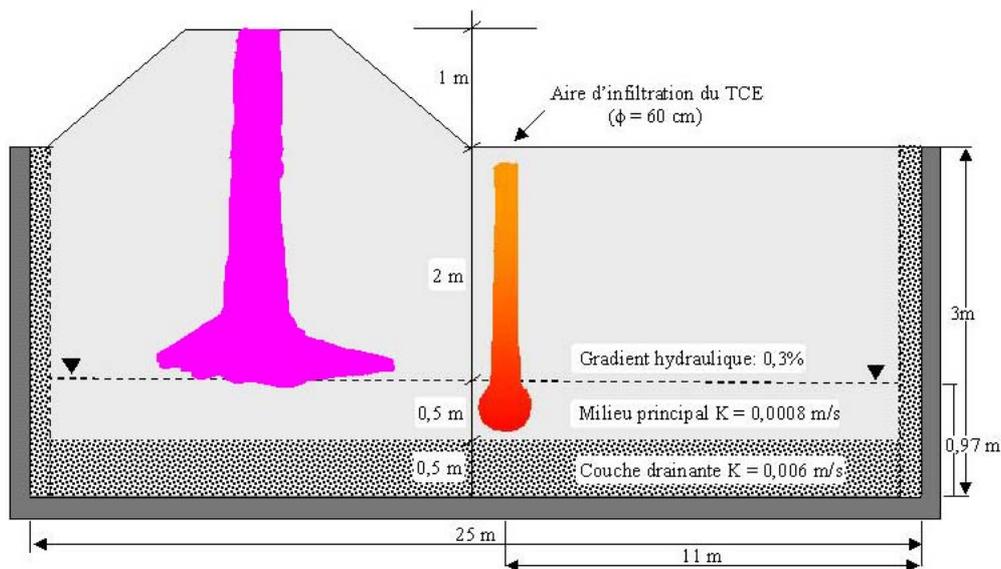


Figure 2.4 : Schéma technique de SCERES : vue en coupe

La courbe de granulométrie établie par le fournisseur et confirmée dans notre laboratoire indique un diamètre moyen des grains d_{50} est de 0,45 mm (figure 2.5), et un coefficient d'uniformité $U_i = d_{60}/d_{10}$ de 2. Ce coefficient indique que ce sable peut être considéré comme étant uniforme.

Le fond du bassin est rempli sur une épaisseur de 50 cm d'une couche drainante constituée d'un sable grossier K10 de porosité 0,38 % et de perméabilité de $6 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. Ce milieu est plus perméable que le milieu principal, permettant de disposer d'un système aquifère qui

fonctionnerait comme le seul sable H2F dont l'épaisseur de la zone saturée est plusieurs fois plus grande. En effet, en tenant compte des perméabilités des deux milieux poreux, il apparaît que la couche drainante d'une épaisseur de 50 cm est équivalente à une couche de sable H2F d'une épaisseur de 3,5 m. D'autre part, la couche drainante permet d'appliquer un débit de pompage suffisant lors des opérations de décontamination sans être gêné par les limites du bassin (Arnaud, 1995).

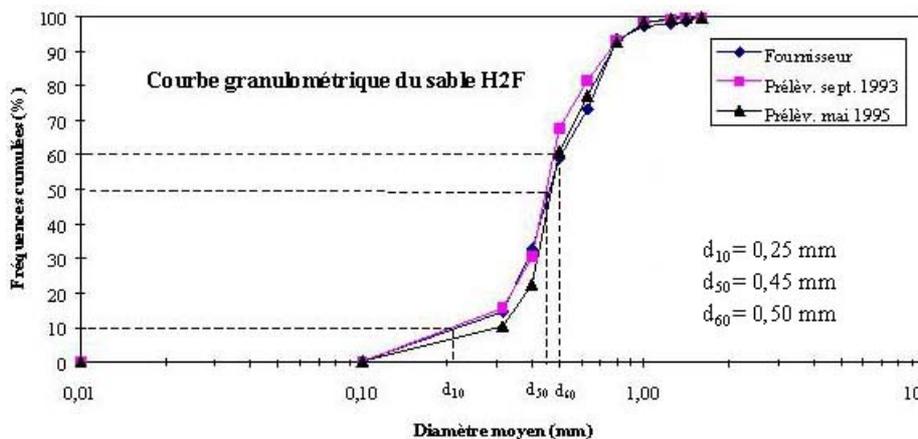


Figure 2.5 : Courbe granulométrique du sable H2F (d'après Van Dorpe, 1997)

Les avantages de l'outil SCERES

Le choix de mener des expériences sur les modèles physiques de grandes dimensions tel que SCERES se fait d'une part par rapport aux différentes solutions envisageables sur le terrain (site réel contaminé ou non contaminé), et d'autre part par rapport aux solutions qui existent en laboratoire (colonne, modèle 2 ou 3 dimensions) :

(1) Par rapport aux essais sur le terrain

- ◆ contrôle des conditions initiales et aux limites, ce qui permet entre autres d'effectuer des bilans avec une bonne précision (toutes les entrées et sorties peuvent être mesurées)
- ◆ densité importante des points de prélèvements dans le milieu poreux, ce qui permet d'avoir un suivi optimal de la pollution
- ◆ pas de risque pour le milieu naturel en cas d'échec de la décontamination
- ◆ délais et coût de mise en œuvre beaucoup moins important

(2) Par rapport aux essais en laboratoire

- ◆ écoulements non perturbés par la présence des parois, les hétérogénéités aux extrémités,...

- ◆ grandeur de la frange capillaire similaire à celle observée sur le terrain, alors qu'en laboratoire la frange capillaire a une importance relative trop grande
- ◆ dimensions globales comparables à celles du terrain au voisinage d'un foyer de pollution (longueur des trajectoires dans le sol, temps de séjour, etc)
- ◆ possibilité de mettre en œuvre de matériel de terrain (puits, pompes, réservoirs, cannes,...)

Par sa conception, le bassin SCERES constitue un véritable banc d'essai de pollution par hydrocarbures et dérivés pour mettre au point et orienter des techniques de décontamination in situ des eaux et des sols. Enfin, les résultats des essais sur SCERES sont directement transposables à une utilisation sur le terrain.

2.1.3.2. Dispositif de mise en place de la pollution dans SCERES

La méthode de mise en place de la source de pollution de solvants chlorés varie suivant les auteurs : tube permettant l'injection en profondeur du polluant (Brewster et al., 1992 ; Brewster et Annan, 1994 ; Kueper et al., 1993 ; Broholm et Cherry, 1994), excavation du milieu et mélange avec le solvant à saturation résiduelle (Hughes et al., 1992 ; Mc Clellan et Gillham, 1992 ; Rivett, 1995 ; Rivett et al., 2001). Vu la forte volatilité des solvants chlorés, ces méthodes ne permettent pas d'éviter l'évaporation même partielle du produit, qui se répercute ensuite sur le bilan final de l'expérimentation.

Pour faire face à cette difficulté, nous avons conçu et réalisé un dispositif de déversement permettant une injection sous eau et en profondeur. Il permet à la fois d'éviter toutes pertes par évaporation en contact avec l'air ambiant et d'assurer une infiltration régulière du produit en phase. Il est constitué d'un réservoir en inox alimentant 31 tubes de longueur 50 cm munis à leur extrémité de 4 trous permettant la sortie du produit sous forme de mini-jets (figure 2.6). Plusieurs expériences préliminaires ont été réalisées au laboratoire afin d'optimiser ce système. Elles ont concerné deux aspects :

- ◆ Dimensionnement des tubes : la géométrie des crépines a été optimisée (nombre et diamètre des trous). Des tubes perforés de 4 trous de diamètre 0,2 mm disposés à 90° sur un même plan ont été retenus. Le rayon d'influence correspondant (rayon sur lequel la saturation résiduelle en TCE est observée) est de 5 cm.
- ◆ Répartition du TCE dans le milieu poreux : des essais dans un fût de diamètre 58 cm et de hauteur 87 cm ont été réalisés. Le déversement du TCE a été effectué au moyen d'un prototype du système de déversement final. Il est constitué d'un réservoir métallique de

diamètre intérieur 22 cm et de hauteur 6 cm, sur lequel sont fixés 7 tubes crépinés disposés en triangles équilatéraux de côté 10 cm. L'exploration du corps d'imprégnation a montré que les saturations en TCE varient entre 2 et 4 %. Les valeurs de saturation obtenues à 5 cm autour de chaque tube étaient nulles, ceci est attribué à l'effet des bulles d'air piégées par capillarité à l'intérieur des tubes (diamètre intérieur 4 mm), entraînant un écoulement du TCE le long des tubes à l'extérieur. Pour remédier à cet effet, nous avons adopté des tubes de diamètre intérieur 6 mm, et les bulles d'air qui persistent sont ainsi éliminées au moyen de tiges fines munies de crochet à leurs extrémités. L'impact de cette méthode est visible sur le débit, passé en moyenne de 9 cm³/min par tube en présence des bulles à 17 cm³/min.

Par ailleurs, ce dispositif peut être retiré du sol tout en laissant une couche de sable suffisante au-dessus du plan de déversement, ce qui permettra à la fois d'éviter le contact avec l'air libre et de pouvoir prendre des prélèvements de sable pour le suivi du corps d'imprégnation.

Un tube latéral en verre permet de suivre le niveau du TCE jusqu'au fond du réservoir. Des tubes guides et un socle en PVC permettent le réglage en hauteur du dispositif.

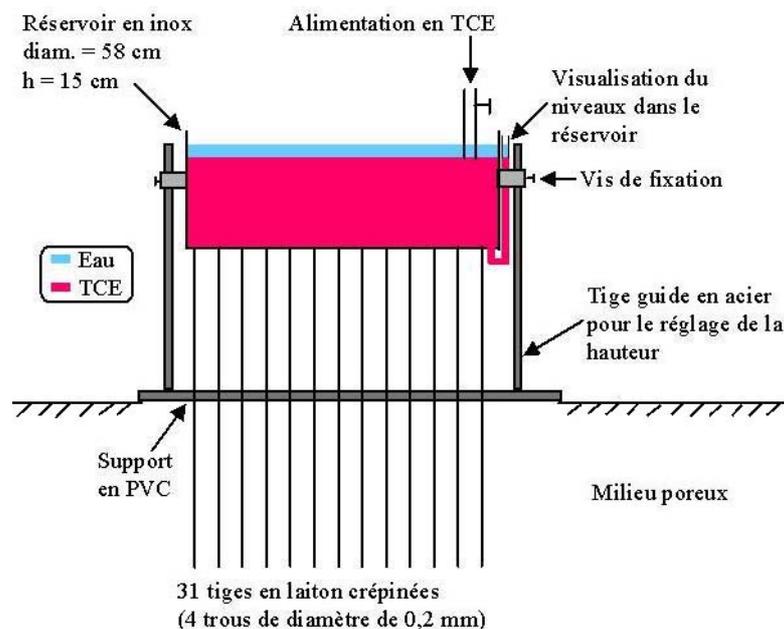


Figure 2.6 : Dispositif de déversement du TCE sur SCERES

Un autre dispositif expérimental a été réalisé au laboratoire de la ZAF2 de l'IFARE permettant d'injecter le mélange d'une manière homogène sous le toit de la nappe (figure 2.7). Il est composé de deux planches en bois solidaires et parallèles, espacées de 30 cm et percées chacune de 67 trous espacés de 10 cm. Des cannes d'injections mobiles sont introduites dans ces trous jusqu'à la profondeur d'injection de 1,10 m située sous le toit de la

nappe. Ces cannes sont des tubes de 2 cm de diamètre munis à leurs extrémités de pointes percées de 4 orifices de 2 mm de diamètre enveloppées de géotextiles (inerte aux solvants chlorés, adsorption négligeable) pour empêcher le passage des fines par les trous. L'injection du mélange est réalisée par gravité depuis la surface du sol à l'aide d'un tube en téflon partant d'un Erlen contenant le mélange sous eau et plongeant au fond de la canne. Plusieurs expériences préliminaires ont été réalisées au laboratoire afin d'optimiser le fonctionnement de ce système. Elles ont porté essentiellement sur le dimensionnement des trous d'injection (rayon d'influence de 5 cm) et la répartition du polluant dans le milieu poreux.

Ce dispositif assure une infiltration et une distribution homogène. Il présente en plus l'avantage de limiter les pertes par évaporation et par conséquent la connaissance avec une bonne précision du volume total du mélange injecté.

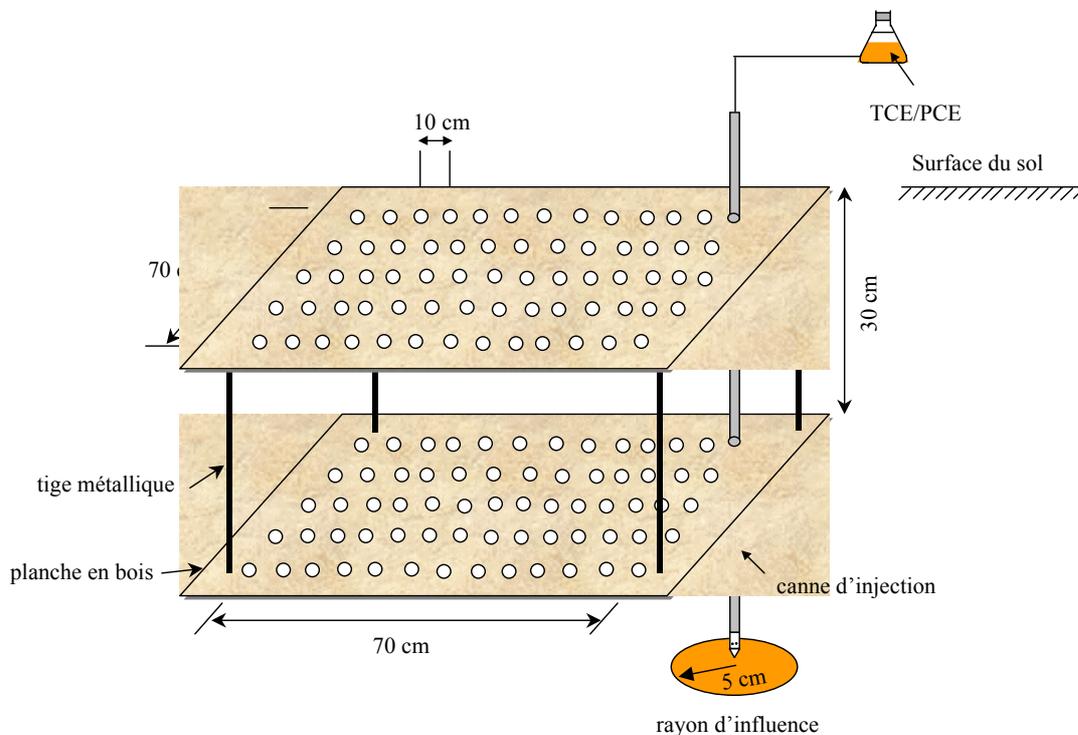


Figure 2.7 : Dispositif d'injection de la source de pollution

2.1.3.3. Méthodes d'échantillonnage sur SCERES

2.1.3.3.1. Prélèvements d'eau dans la zone saturée

Des points de prélèvement d'eau ont été mis en place lors du remplissage du milieu poreux. Un réseau de 65 capteurs constitués par des tubes en Téflon de diamètre 4/6 mm a été installé sur cinq niveaux désignés respectivement par Supérieur (S), Haut (H), Moyen (M), Bas (B) et Inférieur (I). Ces niveaux sont situés respectivement à 1,7 m, 1,45 m, 1,2 m, 0,95 m et 0,45 m

du fond du bassin. Les prélèvements des échantillons d'eau sont effectués dans les fosses techniques. Dans un premier temps, le niveau piézométrique moyen de la nappe a été maintenu à 1 m du fond du bassin, donc seuls les capteurs du niveau B ont été utilisés (figure 2.8). Dans un premier temps, le gradient hydraulique a été fixé à 0,3 %, correspondant à un débit moyen d'écoulement de l'ordre de $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$ et une vitesse réelle dans la couche principale d'environ $0,4 \text{ m/j}$.

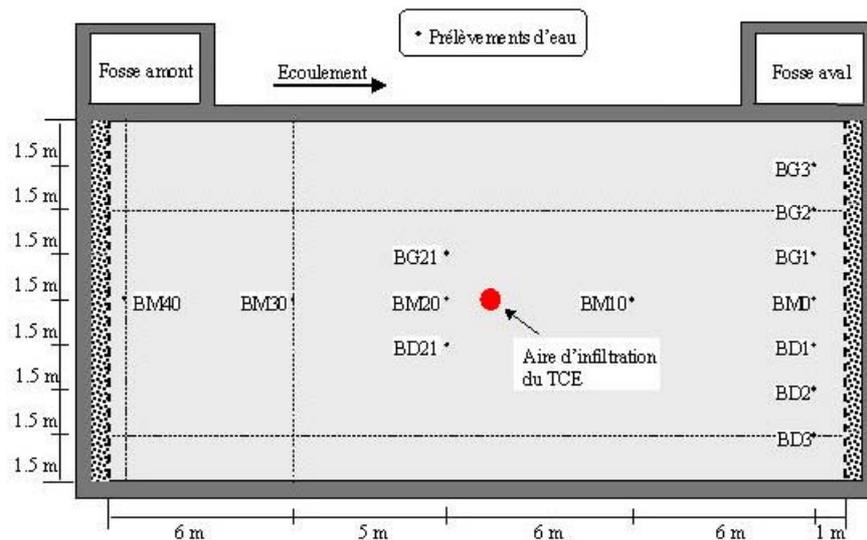


Figure 2.8 : Partie exploitée du réseau de capteurs d'eau installés dans SCERES à 0,95 m du fond du bassin

Ces capteurs mis en place lors de la construction du bassin se sont avérés insuffisants pour un bon suivi du domaine pollué par les traces dissoutes. Par conséquent, pour chaque expérience réalisée sur SCERES, nous avons installé un réseau de points de prélèvement adapté depuis la surface du sol en fonction des objectifs fixés. En effet, nous avons implanté des cannes de prélèvements situées à différentes distances du corps d'imprégnation (figure 2.9). Ces cannes sont composées d'un tube de diamètre moyen de l'ordre de $1,5 \text{ cm}$ muni à son extrémité d'une pointe crépinée en laiton enveloppée par un filtre pour empêcher toute entrée de sable à l'intérieur de la chambre de prélèvement (figure 2.12).

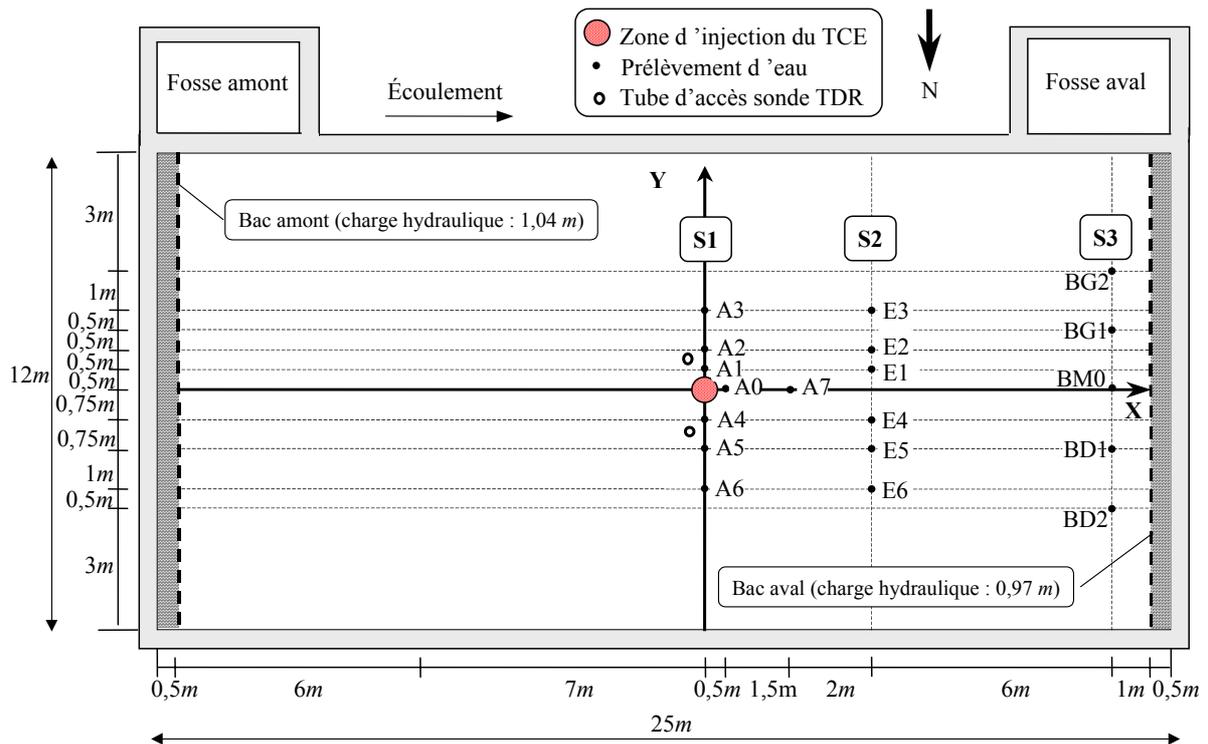


Figure 2.9 : Disposition des cannes de prélèvements d'eau installées dans le bassin SCERES (cf. § 3.2 et 3.3)

Le prélèvement d'eau est réalisé à l'aide d'une pompe péristaltique reliée à un tube en Téflon pénétrant dans la pointe de la canne (figure 2.12). Un joint en silicone isole la pointe du corps de la canne, permettant ainsi de réduire la quantité d'eau morte. Le prélèvement des échantillons d'eau est effectué avec le maximum de précautions vu l'évaporation importante des solvants chlorés. Le prélèvement est réalisé sous eau à l'aide de tube en téflon de faible diamètre plongeant dans des fioles d'échantillonnage. Ces fioles, de 120 ml de volume, sont en verre pyrex pour éviter toute rétention des traces dissoutes sur la paroi intérieure.

2.1.3.3.2. Prélèvements d'eau dans la frange capillaire

Des bougies poreuses ont été installées sur deux niveaux (1,85 m et 1,95 m) pour pouvoir prendre des échantillons d'eau dans la frange capillaire (figure 2.10). Celles-ci sont utilisables pour les prélèvements d'eau en milieu partiellement saturé, où les forces capillaires sont importantes. Le type de bougies poreuses retenu est une bougie en Téflon poreux mélangé à de la poudre d'acier inoxydable, proposées par le fournisseur Danois PRENART® (figure 2.10). Leur principal avantage est d'être inertes aux produits chimiques organiques, ce qui a été vérifié au laboratoire. Par contre, des tests en laboratoire de bougies poreuses en céramique, couramment utilisées dans la littérature (Cho et al., 1993), ont montré qu'elles ne

sont pas adaptées pour notre cas, dans la mesure où elles retiennent et relarguent le TCE dissous dans l'eau.

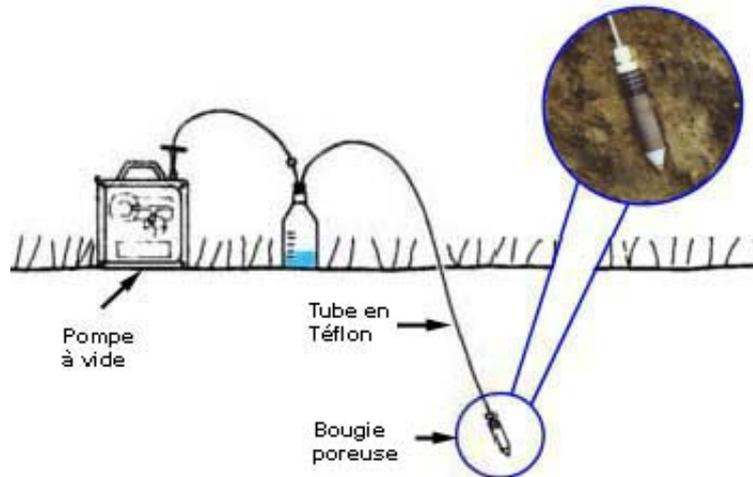


Figure 2.10 : Illustration d'un prélèvement d'eau avec une bougie poreuse

Avant leur installation dans le bassin, les bougies poreuses sont préalablement rincées par pompage dans une solution d'eau et de farine de silice durant 10-15 min. Les particules de la poudre viennent combler les macropores du corps de la bougie (6 cm de long et 2,5 cm de diamètre) et permettent ainsi d'assurer un bon contact par capillarité avec le sol. Un tube Téflon est fixé hermétiquement à la bougie pour permettre le prélèvement. Leur mise en place a été réalisée en effectuant des carottages jusqu'à la profondeur voulue à l'aide d'une tarière ayant le même diamètre que la bougie poreuse, puis injecter une boue de silice au fond du trou à l'aide d'un tube. Cette dernière a pour rôle d'assurer un bon contact entre la bougie poreuse et le milieu poreux. Le prélèvement se fait ensuite dans un erlenmeyer où l'on crée une dépression de l'ordre de 500 mbar à l'aide d'une pompe à vide. Une durée de l'ordre de 2 à 3 heures est nécessaire pour effectuer un prélèvement (temps de purge compris).

2.1.3.3.3. Prélèvements de gaz dans la zone non saturée

Un réseau de cannes a été installé dans la zone non saturée du bassin SCERES pour suivre l'évolution du panache de pollution par les vapeurs de solvants. Une partie a été implantée à différentes distances de la source sur l'axe de l'écoulement et à différentes profondeurs (figure 2.11). D'autres cannes ont été placées dans le sens transversal à l'écoulement dans le but de s'assurer de la symétrie de répartition des vapeurs. Les mesures de concentrations sont réalisées à l'aide d'un analyseur multigaz INNOVA® qui est relié aux cannes par l'intermédiaire d'un tube en Téflon (figure 2.12). Le principe de fonctionnement de cet appareil est présenté en Annexe B.

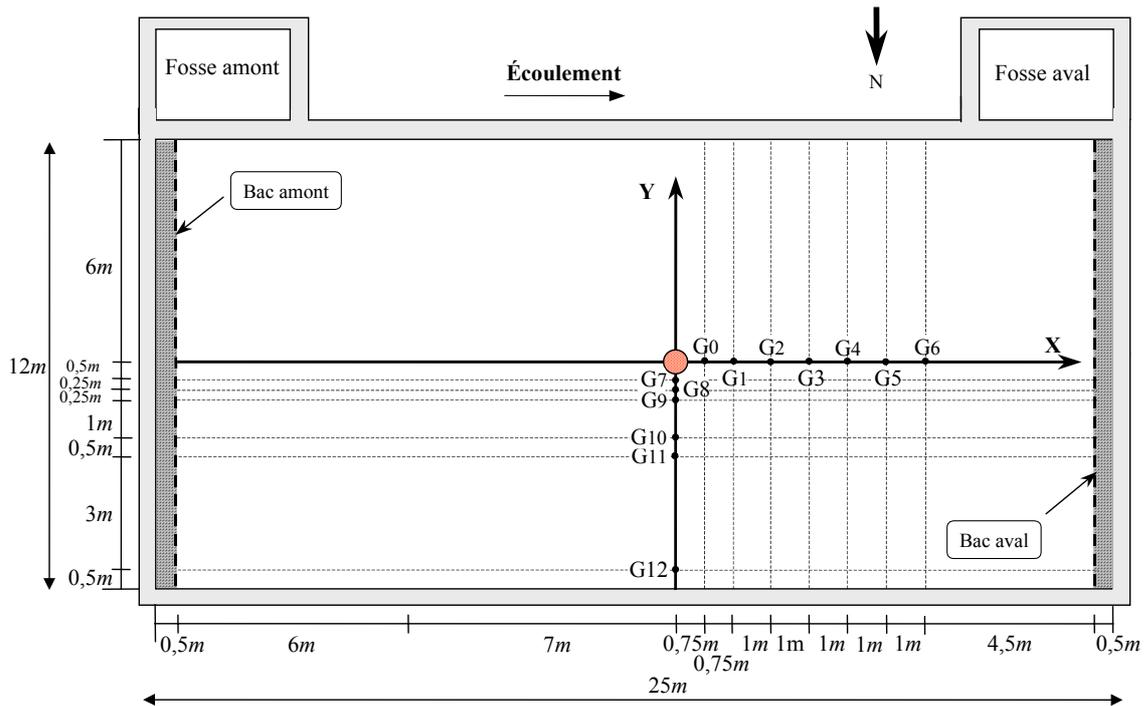


Figure 2.11 : Disposition des cannes de prélèvements de gaz installées dans le bassin SCERES (cf. § 3.2 et 3.3)

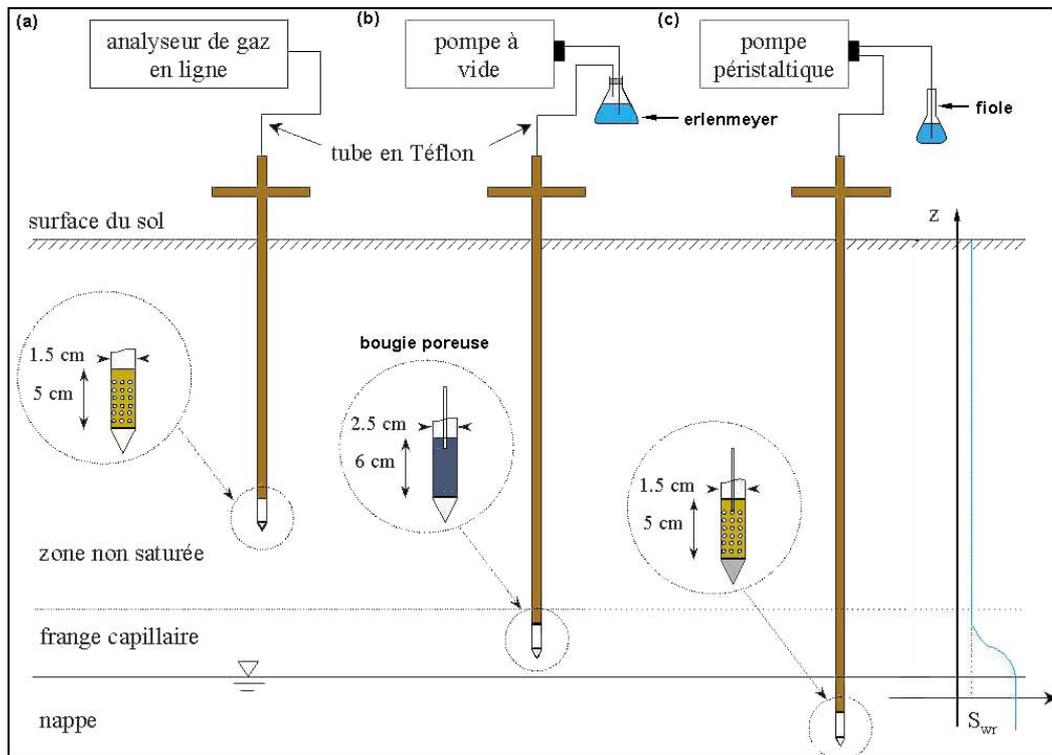


Figure 2.12 : Schéma descriptif des différents types de prélèvements dans SCERES : (a) prélèvement de gaz, (b) prélèvement d'eau dans la frange capillaire, (c) prélèvement d'eau dans la nappe

2.1.3.3.4. *Prélèvements ponctuels de sable*

Un dispositif de prélèvement de sable (figure 2.13), mise en œuvre à l'atelier de l'IMFS, permet de prélever un échantillon de sable à la profondeur souhaitée. Elle présente l'avantage de pouvoir prélever des échantillons représentatifs de plusieurs grammes sans trop perturber le milieu lors de son enfoncement ou de son retrait. La sonde est enfoncée par battage jusqu'à la profondeur souhaitée. La goupille rendant solidaire le tube extérieur à la tige intérieure est retirée, et la tige intérieure est enfoncée vers le bas afin de faire sortir la pointe d'échantillonnage. En tournant la tige intérieure, la pointe creuse se remplit de sable. La tige intérieure est remontée à sa position initiale dans le tube extérieur et l'ensemble est retiré du sol. L'échantillon de sable est recueilli dans un tube en verre contenant du méthanol et celui-ci est immédiatement fermé.

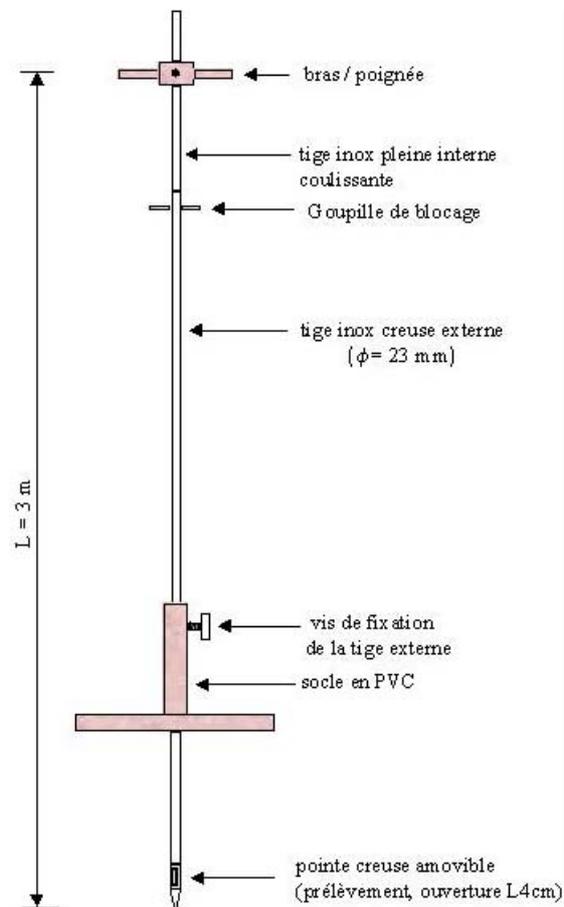


Figure 2.13 : Schéma de la sonde de prélèvement de sable

2.1.3.3.5. Méthodes de quantification des fuites vers l'atmosphère

Plusieurs approches ont été utilisées pour déterminer la masse de vapeurs quittant le bassin SCERES depuis la surface du sol vers l'atmosphère. Le principe et la mise en œuvre de ces méthodes seront exposés.

Dispositif expérimental de l'IFARE

Le flux des vapeurs de TCE vers l'atmosphère depuis la zone non saturée est un paramètre essentiel, dans la mesure où il contrôle le degré d'étendue et d'atténuation de la pollution. Ce flux de vapeurs est quantifié en utilisant un dispositif expérimental. Ce dispositif consiste en un caisson de 30 cm de côté en HDPE (Polyéthylène Haute Densité), matériau inerte aux vapeurs de TCE, et est enfoncé de 10 cm sous la surface du sol. Le volume d'air libre du système est de 18 litres (figure 2.14). Le système de recirculation d'air a été conçu de manière à limiter les risques d'adsorption des vapeurs de TCE (tuyauterie en téflon). Les trois orifices de sortie d'air sont reliés à un tube de charbon actif, à un débitmètre et à une pompe péristaltique (figure 2.14). Pour éviter l'aspiration de l'air du sol, le système fonctionne en circuit fermé, avec recirculation des vapeurs filtrées vers le caisson. Les vapeurs de TCE ayant migré à l'intérieur du caisson sont pompées en continu, et sont par la suite piégées à la sortie du système sur des tubes de charbon actif.

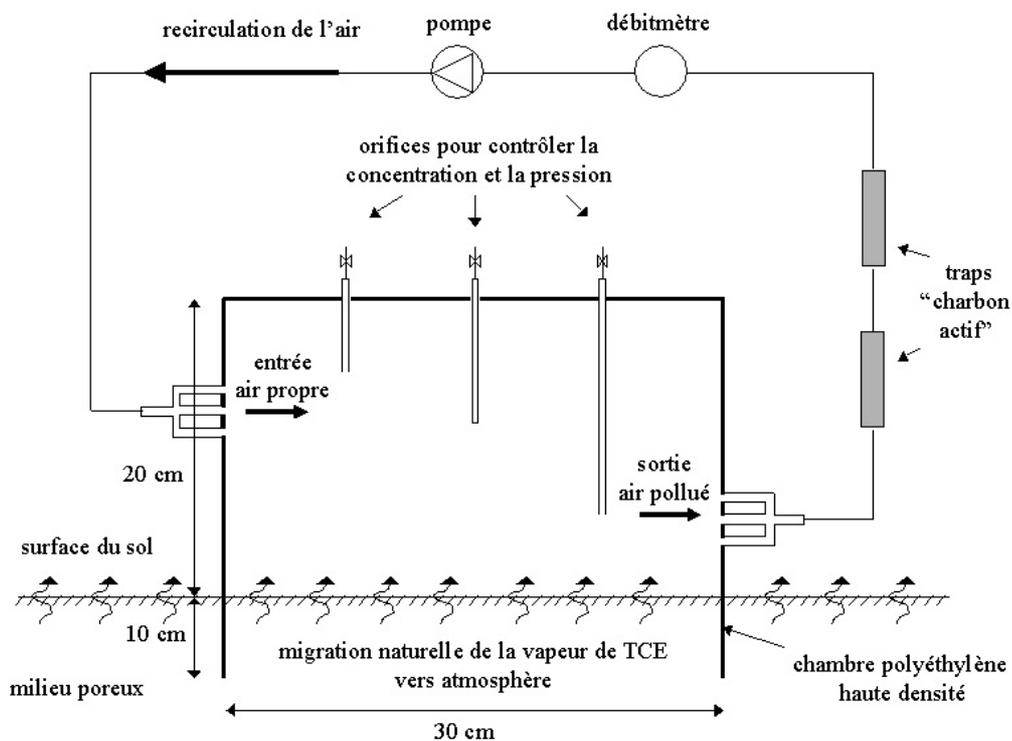


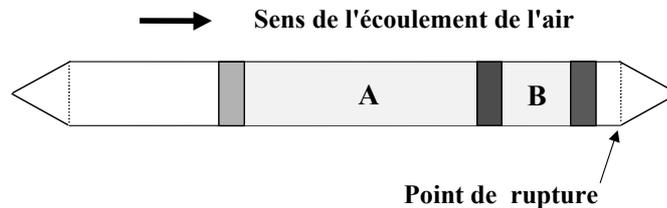
Figure 2.14 : Dispositif expérimental de mesure des fuites vers l'atmosphère

Le dispositif de mesure ne doit pas perturber la migration naturelle des vapeurs de TCE vers l'atmosphère. Pour cela, il ne doit pas créer de dépression augmentant localement le flux en pompant de l'air directement du sol et ne doit pas permettre une accumulation de TCE à la base du dispositif, pour ne pas limiter artificiellement le flux diffusif.

Les vapeurs de TCE à la sortie du dispositif de mesure sont adsorbées sur des tubes de charbon actif. Ces derniers comportent deux parties distinctes séparées par un bouchon de mousse de 2 mm d'Uréthane. La section A, contient 400 mg de produit adsorbant et est bouchée par de la laine de verre, et la partie B, contient 100 mg et est bouchée par de l'Uréthane (figure 2.15). Après une période de mesure d'environ 2 heures, les deux parties sont récupérées et analysées séparément. La partie B sert à vérifier qu'il n'y a pas eu de fuites à travers la partie A du tube de charbon actif.

La masse fixée sur le charbon actif est quantifiée par la chromatographie en phase gazeuse après extraction par l'hexane. Le protocole expérimental retenu est le suivant :

- 1- Mise en contact du charbon actif avec 3 ml d'hexane dans un flacon d'environ 5 ml.
- 2- Agitation de l'ensemble pendant une durée de 3 min.
- 3- Décantation pendant une durée minimale de 30 min



- 4- Analyse par chromatographie en phase gazeuse

Figure 2.15 : Tube de charbon actif

Le flux de TCE par unité de surface ϕ [$M L^{-2} T^{-1}$] a été déterminé pour un temps donné en utilisant l'expression suivante :

$$\phi = \frac{(m_{res} + m_{ads})}{A \times \Delta t}$$

avec m_{res} [M] est la masse de vapeurs de TCE résiduelle accumulée dans le caisson, m_{ads} [M] est la masse de TCE adsorbée sur le charbon actif, A [L^2] est l'aire de mesure au niveau de la surface du sol et Δt [T] représente la durée de la mesure.

Dispositif expérimental de l'INERIS

Ce dispositif de quantification de flux utilise une chambre à accumulation, développée initialement pour mesurer le flux d'émission d'hydrocarbures gazeux à la surface du sol, et qui a été adaptée pour mesurer le flux de certains composés organiques volatils. Il s'agit de placer la chambre à accumulation sur une surface de sol d'une manière hermétique et d'utiliser l'accumulation des vapeurs à l'intérieur de la chambre pour en déduire le flux gazeux quittant localement le bassin. Pour suivre l'enrichissement de l'atmosphère en vapeurs, un système permet de prélever le mélange gazeux qui est analysé à l'aide d'un analyseur équipé d'un détecteur FID et ensuite réinjecté dans la chambre, créant ainsi une recirculation des gaz. Le suivi de la vitesse d'enrichissement en gaz du mélange recirculé permet de déduire le flux local au point considéré. Le principe de cette méthode est présenté sur la figure 2.16.

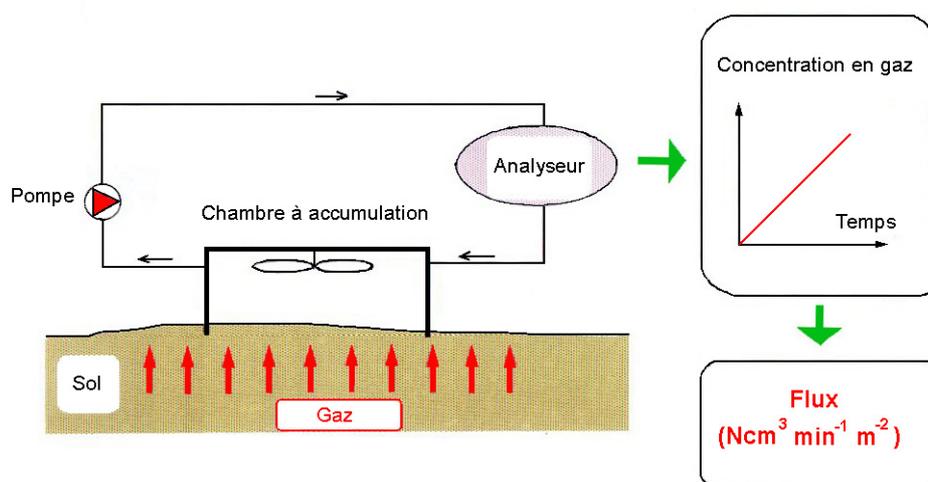


Figure 2.16 : Dispositif de mesure de flux gazeux de l'INERIS (brevet d'invention n° 96-05996).

Méthode semi-expérimentale basée sur la loi de Fick

Une méthode semi-expérimentale est utilisée pour déterminer le transfert de masse de TCE depuis la zone non saturée vers l'atmosphère en appliquant la loi de Fick. Nous supposons que le profil de concentration en TCE dans la zone non saturée est linéaire. En conditions d'équilibre, le flux diffusif par unité de surface $F_{diff} [ML^{-2}T^{-1}]$ est exprimé par la loi de Fick :

$$F_{diff} = -D_g^e \frac{\partial C_g}{\partial z}$$

où $D_g^e [L^2 T^{-1}]$ est le coefficient de diffusion effective de TCE dans l'air du sol, $C_g [ML^{-3}]$ est la concentration en vapeurs de TCE, et z est la profondeur. D_g^e est calculé par une corrélation donnée par Millington et Quirk (1960) :

$$D_g^e = D_g^* \frac{\theta_g^{10/3}}{\varepsilon^2}$$

avec $\varepsilon = \theta_g + \theta_w$.

où $\varepsilon [L^3 L^{-3}]$ est la porosité totale du milieu poreux, $\theta_g [L^3 L^{-3}]$ est la teneur volumique en air, $D_g^* [L^2 T^{-1}]$ est le coefficient de diffusion dans l'air et $\theta_w [L^3 L^{-3}]$ est la teneur volumique en l'eau.

2.1.4. Méthodes d'analyse des échantillons

Les techniques qui seront exposées sont développées et mises en œuvre dans notre laboratoire.

2.1.4.1. Mesure des concentrations dans la phase aqueuse

L'analyse des échantillons d'eau est basée sur la technique chimique d'extraction par solvant. Le choix du solvant obéit généralement aux critères suivants : (i) le solvant doit être non miscible à la phase aqueuse, (ii) le composé à extraire doit être très soluble dans le solvant, c'est-à-dire, beaucoup plus soluble dans le solvant que dans la phase aqueuse, et (iii) dans ce cas, le solvant doit être moins dense que la phase aqueuse, car le liquide d'extraction doit se trouver au-dessus de la phase aqueuse. Dans notre travail, nous avons utilisé de l'hexane marqué par un étalon interne (n-C12 : Dodécane) comme solvant pour extraire les traces dissoutes de TCE et/ou PCE dans l'eau. La concentration de l'étalon interne dans le solvant est connue.

Les fioles, contenant les échantillons d'eau, sont munies d'un col de faible diamètre. Ceci permet d'une part une meilleure séparation des deux phases et d'autre part d'obtenir une épaisseur de solvant suffisante pour faciliter le prélèvement du faible volume de solvant à analyser par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG). L'extraction est mise en œuvre par une agitation en continu pendant une durée déterminée. Dans le but d'avoir une extraction optimale, nous avons fait varier à la fois le volume d'hexane utilisé et la durée d'agitation. Pour un volume d'hexane de 1 ml et un temps d'extraction de 25 min, les résultats obtenus ont indiqué que le taux d'extraction est de 86 % pour le TCE et de 100 % pour le PCE.

Pour en déduire la concentration dans l'eau C_w^k du composé k , il suffit d'appliquer la loi de conservation de la masse :

$$C_{\text{Solvant}}^k \cdot V_{\text{Solvant}} = C_w^k \cdot V_w$$

avec C_{Solvant}^k est la concentration du polluant dans le liquide d'extraction obtenue par CPG.

2.1.4.2. Mesure des concentrations dans la phase gazeuse

Le suivi des vapeurs de TCE/PCE dans la zone non saturée a été réalisé à l'aide du moniteur multigaz INNOVA (figure 2.12). Le principe de mesure de cet appareil est basé sur la détection photoacoustique infrarouge (cf. Annexe B). Afin que le moniteur puisse afficher directement les valeurs réelles des concentrations en TCE et en PCE, il a été nécessaire de réaliser un étalonnage interne de l'appareil.

Pratiquement, la seule disposition à prendre est de s'assurer que le volume mort de la canne ainsi que du tuyau a bien été purgé. En effet, l'analyseur de gaz, placé à l'intérieur du laboratoire, est relié à une canne de prélèvement d'air du sol avec un tuyau en Téflon de 4 mm diamètre et d'une vingtaine de mètres de longueur. Le volume mort total entre l'analyseur et la zone de prélèvement est donc de l'ordre de 300 à 500 ml. Les valeurs de concentrations sont retenues lorsque les mesures deviennent stables.

2.1.4.3. Détermination des saturations dans les échantillons de sable

Cette méthode est similaire à celle utilisée pour les traces dissoutes dans l'eau et est développée pour le cas du TCE. Elle consiste en la préparation de 10 ml de méthanol marqué avec un étalon interne (butylbenzène) dans un tube en verre, dans lequel est introduit l'échantillon de sol (sable + eau + TCE en phase). Le tube est agité pendant 3 min, et étant donné le pouvoir solubilisant du méthanol, l'ensemble des fluides contenu dans l'échantillon de sable formera une seule phase. Un volume de 0,5 μL de cette phase liquide est injecté dans le chromatographe et, par la méthode de l'étalonnage interne, la concentration de TCE présente dans le mélange est déterminée.

La principale difficulté rencontrée est la présence excessive d'eau par rapport au méthanol dans l'échantillon, ce qui a provoqué l'extinction de la flamme du détecteur du chromatographe. Pour remédier à ce problème, la quantité de méthanol doit être au moins 2 fois plus grande que la quantité d'eau dans l'échantillon. L'incertitude sur la valeur de la concentration obtenue par cette méthode est de l'ordre de 3 %.

Une fois la concentration de TCE dans la phase liquide C_{liq}^{TCE} est obtenue, la saturation de TCE S_{TCE} dans l'échantillon de sable prélevé est déterminée à l'aide de la relation suivante :

$$S_{TCE} = \frac{V_{TCE}}{V_p} = \frac{m_{TCE} / \rho_{TCE}}{(m_{ss} / \rho_{ss}) \cdot \varepsilon / (1 - \varepsilon)}$$

avec $m_{TCE} = C_{liq}^{TCE} \cdot V_{liq}$

où m_{TCE} est la masse de TCE dans l'échantillon, ρ_{TCE} est la densité du TCE, V_{liq} est le volume de la phase liquide dans l'échantillon (eau, méthanol et TCE), M_{ss} est la masse du sable sec obtenu par séchage et ρ_{ss} est sa densité.

2.2. CODE DE CALCUL SIMUSCOPP

2.2.1. Présentation générale

Le code de calcul SIMUSCOPP (SIMUlation des Sites COntaminés par des Produits Pétroliers) a été mis à notre disposition par l'Institut Français de Pétrole (IFP). Ce modèle numérique est basé sur un code industriel, utilisé pour des applications dans le domaine pétrolier. SIMUSCOPP est un logiciel modulaire multifonctionnel permettant la simulation des écoulements multiphasiques en milieu poreux saturé et non saturé avec ou sans transferts de masse entre phases en condition isotherme. Les mécanismes de transfert de masse entre phases pris en compte par le logiciel sont la volatilisation, la dissolution et l'adsorption, en supposant un équilibre instantané entre phases. Ce code de calcul a été plus spécifiquement développé pour les problèmes de migration et devenir des produits pétroliers et dérivés (essence, gazole, kérosène, ...) et solvants chlorés. Par ailleurs, c'est un outil d'aide à la décision en matière d'analyse et évaluation des risques. En effet, il permet de prédire le comportement d'une pollution au cours du temps et intervient dans le choix de procédés de réhabilitation et dans l'optimisation de leur mise en œuvre.

Dans le modèle SIMUSCOPP, les équations sont résolues pour les vitesses des fluides, les pressions et les concentrations des espèces chimiques dans un écoulement multiphasique. Le nombre de phases et constituants peut être aisément varié. Le modèle considère trois phases : la phase aqueuse (w), la phase gazeuse (g) et la phase organique ou huile (o). Théoriquement, SIMUSCOPP accepte un nombre quelconque d'espèces chimiques. Ces constituants peuvent être présents dans une, deux ou trois phases fluides.

Les équations utilisées sont basées sur le principe de conservation de la masse de la mécanique des milieux continus et l'équation de Darcy généralisée.

Le code SIMUSCOPP peut réaliser deux types de simulation :

- ◆ Un cas général appelé compositionnel dans lequel il est possible de choisir une combinaison quelconque de phases et de constituants.
- ◆ Un cas appelé non compositionnel portant sur le calcul des écoulements multiphasiques, qui considère trois phases (aqueuse, gazeuse et organique).

En résumé, les hypothèses de calcul sont les suivantes :

- ◆ L'équation de Darcy généralisée.
- ◆ Les phases sont en équilibre local, c'est-à-dire les processus d'échange sont instantanés.

2.2.2. Equations du modèle

La description mathématique de l'écoulement et du transport en milieu poreux est basée sur l'établissement des équations de bilan de masse pour un volume élémentaire représentatif (VER) (Bear, 1972). Dans le cas où le transfert de masse entre phases est négligé, l'équation de conservation de masse est écrite pour chaque phase β sous la forme suivante (§ 1.3.1) :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon \cdot \rho_\beta \cdot S_\beta) + \text{div}(\rho_\beta \cdot \mathbf{u}_\beta) + Q_\beta = 0 \quad (2.1)$$

où ε est la porosité effective, ρ_β est la masse volumique de la phase β , S_β est la saturation de la phase β , \mathbf{u}_β est la vitesse de filtration (vitesse de Darcy) et Q_β représente le terme puits/source de la phase β . En tenant compte du transfert de masse entre phases, l'équation de conservation de masse est écrite pour chaque constituant k en sommant sur les N_p phases (cf. § 1.3.1) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\varepsilon \left(\sum_{\beta=1}^{N_p} \rho_\beta \cdot S_\beta \cdot x_\beta^k \right) + (1-\varepsilon) \cdot \rho_{ss} \cdot q_s^k \right] + \text{div} \left[\sum_{\beta=1}^{N_p} \left(\rho_\beta \cdot x_\beta^k \cdot \alpha_\beta^k \cdot \mathbf{u}_\beta + \mathbf{J}_\beta^k \right) \right] + Q^k = 0 \quad (2.2)$$

où x_β^k est la fraction molaire du constituant k dans la phase β , q_s^k est la fraction molaire du constituant k adsorbée sur les grains du milieu poreux, ρ_{ss} est la masse volumique des grains, α_β^k est un facteur d'échelle¹ permettant de modifier le flux de masse advectif du constituant k

¹ Si $\alpha_\beta^k=1$ alors la vitesse du constituant k est égale à celle de la phase β et si $\alpha_\beta^k < 1$, la vitesse du constituant k est inférieure à celle de la phase β .

dans la phase β , Q^k est le terme puits/source du constituant k et \mathbf{J}_β^k représente le flux de dispersion hydrodynamique du constituant k dans la phase β . Ce flux dispersif est donné par :

$$\mathbf{J}_\beta^k = -\varepsilon \rho_\beta S_\beta \overline{\mathbf{D}}_\beta^k \mathbf{grad} x_\beta^k \quad (2.3a)$$

$\overline{\mathbf{D}}_\beta^k$ étant le tenseur de dispersion (Bear, 1972) défini par

$$D_{\beta ij}^k = \alpha_T |\mathbf{v}_\beta| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_{\beta i} v_{\beta j}}{|\mathbf{v}_\beta|} + \delta_{ij} D_\beta^{k m} \tau_\beta \quad (2.3b)$$

où α_L et α_T sont respectivement la dispersivité longitudinale et transversale, $v_{\beta i}$ et $v_{\beta j}$ sont les composantes de la vitesse moyenne de pore, δ_{ij} est le symbole de Kronecker, $D_\beta^{k m}$ est le coefficient de diffusion moléculaire du constituant k dans la phase β , τ_β est le facteur de tortuosité. La vitesse de filtration est donnée par la loi de Darcy généralisée :

$$\mathbf{u}_\beta = -\frac{\overline{\mathbf{k}} \cdot k_{r\beta}}{\mu_\beta} \cdot (\mathbf{grad} p_\beta - \rho_\beta \cdot \mathbf{g}) \quad (2.4)$$

où $\overline{\mathbf{k}}$ est le tenseur de perméabilité intrinsèque, $k_{r\beta}$ est la perméabilité relative pour la phase β , μ_β est la viscosité dynamique, p_β est la pression dans la phase β , \mathbf{g} est le vecteur de l'accélération gravitationnelle.

Pour un système composé de N_c constituants, l'équation (2.2) est écrite pour chaque constituant. Cependant, le nombre de variables dépendantes dans cette équation est égal à $(4N_c + 10)$; donc $(3N_c + 10)$ équations indépendantes supplémentaires sont nécessaires pour la fermeture du problème.

(1) La somme des saturations sur l'ensemble des phases et la somme des fractions molaires dans chaque phase β (cas compositionnel) doivent être égales à l'unité (4 relations) :

$$\sum_{\beta=1}^{N_p} S_\beta = 1 \quad (2.5a)$$

$$\sum_{k=1}^{N_c} x_\beta^k = 1 \quad \text{avec } \beta = (w, o, g) \quad (2.5b)$$

(2) Les perméabilités relatives sont fonctions des saturations (3 relations)

$$k_{r\beta} = k_{r\beta}(S_w, S_o, S_g) \quad \text{avec } \beta = (g, o, w) \quad (2.6)$$

et de façon analogue pour les pressions capillaires (2 relations)

$$p_{cgw} = p_g - p_w = p_{cgw}(S_w, S_o, S_g) \quad (2.7a)$$

$$p_{cow} = p_o - p_w = p_{cow}(S_w, S_o, S_g) \quad (2.7b)$$

$$p_{cgo} = p_g - p_o = p_{cgo}(S_w, S_o, S_g) \quad (2.7c)$$

Notons que les pressions capillaires sont reliées par la relation suivante

$$p_{cow} = p_{cgw} - p_{cgo} \quad (2.7d)$$

et par conséquent, seulement deux relations de pressions capillaires sont indépendantes.

(3) La masse volumique de la phase gazeuse est fonction de la pression, la température et les compositions de la phase gazeuse en constituants (1 relation) :

$$\rho_g = \rho_g(p, T, x_g^1, \dots, x_g^{N_c}) \quad (2.8)$$

Les masses volumiques de la phase aqueuse et la phase huile, les viscosités et les tortuosités sont des paramètres ajustables par l'utilisateur (valeurs constantes, corrélations, ...).

(4) A l'état d'équilibre thermodynamique, chaque constituant k se partage entre les phases présentes. Les constantes d'équilibre entre la phase gazeuse et la phase organique, la phase gazeuse et la phase aqueuse, la phase organique et la phase aqueuse sont données respectivement par ($2N_c$ relations) :

$$K_{go}^k = x_g^k / x_o^k \quad (2.9a)$$

$$K_{gw}^k = x_g^k / x_w^k \quad (2.9b)$$

$$K_{ow}^k = x_o^k / x_w^k \quad (2.9c)$$

Pour un composé présent dans les trois phases, l'équilibre est calculé en utilisant seulement les constantes K_{go}^k et K_{gw}^k . Les constantes d'équilibre sont reliées par la relation suivante :

$$K_{gw}^k = K_{go}^k \cdot K_{ow}^k \quad (2.9d)$$

Par ailleurs, les composés dissous dans l'eau peuvent s'adsorber sur les grains de la matrice solide. Deux modèles d'adsorption à l'équilibre (*cf.* § 1.2.5), décrivant la relation entre la concentration du constituant k sur la phase solide (S_s^k) et celle dans la phase aqueuse (C_w^k), sont possibles dans le modèle SIMUSCOPP (N_c relations) :

◆ modèle linéaire

$$S_s^k = K_d^k \cdot C_w^k \quad (2.10a)$$

◆ modèle de Langmuir

$$S_s^k = \frac{S_s^{k \max} \cdot C_w^k}{B_w^k + C_w^k} \quad (2.10b)$$

Les relations constitutives décrites ci-dessus feront l'objet d'une étude détaillée dans les deux sections suivantes.

2.2.3. Transferts de masse entre phases

Le code SIMUSCOPP calcule les compositions des phases fluides à partir des constantes d'équilibre correspondantes aux différents constituants. Ces constantes peuvent être exprimées en fonction de la solubilité, de la pression de vapeur et de la constante de la loi de Henry. Dans cette section, les expressions des constantes d'équilibre K_{ow}^k , K_{gw}^k et K_{go}^k sont développées.

L'équilibre thermodynamique nécessite l'égalité du potentiel chimique pour chaque constituant dans toutes les phases présentes (Adenekan et al., 1993). Pour un gaz réel, le potentiel chimique peut être exprimé en terme de fugacité f , qui est une pression effective, et un coefficient de fugacité γ . L'égalité des potentiels chimiques est ainsi équivalente à l'égalité des fugacités dans toutes les phases.

$$f_w^k = f_o^k \quad (2.11a)$$

$$f_w^k = f_g^k \quad (2.11b)$$

$$f_o^k = f_g^k \quad (2.11c)$$

avec f_w^k , f_g^k et f_o^k sont les fugacités du constituant k dans les phases aqueuse, gazeuse et organique, respectivement. La fugacité d'un constituant k dans une phase donnée est reliée à la fraction molaire du constituant k dans cette phase par l'intermédiaire de l'équation de fugacité :

$$f_w^k = x_w^k \gamma_w^k f_k^R \quad (2.12a)$$

$$f_o^k = x_o^k \gamma_o^k f_k^R \quad (2.12b)$$

$$f_g^k = x_g^k \gamma_g^k f_k^R \quad (2.12c)$$

avec γ_w^k , γ_o^k et γ_g^k sont les coefficients de fugacité de k dans les phases aqueuse, organique et gazeuse respectivement, et f_k^R est la fugacité de référence du constituant k en phase liquide pure à la température du système.

Les hypothèses suivantes sont introduites pour le calcul de l'équilibre entre phases décrit par les équations (2.11) :

(i) le coefficient de fugacité dans la phase gazeuse est égale à 1. Sachant que la fugacité f_g^k est une pression effective (d'après la loi de Raoult, cf. § 1.2.3.1.1), le rapport (f_g^k / x_w^k) est égal à la pression de vapeur, d'où il vient que :

$$f_k^R = p_k^0 \quad (2.13)$$

(ii) le comportement de la phase gazeuse est semblable à celui d'un mélange gazeux idéal, ce qui veut dire que la pression partielle d'un constituant est égale à sa fugacité :

$$p_g^k = f_g^k \quad (2.14)$$

(iii) le mélange de NAPL est idéal dans le sens où le coefficient de fugacité de chaque composé est égal à 1. Cette hypothèse est correcte si les composés sont chimiquement similaires. Pour la plupart des mélanges de NAPL rencontrés, l'erreur inhérente à cette hypothèse est faible.

2.2.3.1. Equilibre huile/eau

En utilisant les équations (2.11a) et (2.12a, b), nous avons :

$$\gamma_w^k x_w^k = \gamma_o^k x_o^k \quad (2.15)$$

Le coefficient de fugacité γ_w^k du constituant k dans l'eau est estimé en appliquant la relation (2.15) au constituant k en phase liquide pure. Dans ce cas, x_o^k et γ_o^k sont égaux à 1, on obtient γ_w^k est égal à $1/x_w^k$. A l'équilibre huile/eau, la fraction molaire x_w^k du constituant k dans l'eau est égale à la fraction molaire à la solubilité $x_w^{k\ sol}$. En vertu de l'équation (2.15), la constante d'équilibre K_k^{ow} du système huile/eau donnée par l'équation (2.9c) s'écrit :

$$K_{ow}^k = x_o^k / x_w^k = 1 / x_w^{k\ sol} \quad (2.16)$$

D'autre part, nous avons :

$$x_w^{k\ sol} = \left(\frac{m_k}{M_k} \right) / \left(\frac{m_w}{M_w} \right) = \frac{1}{\rho_w} \cdot \frac{m_k}{V_w} \cdot \frac{M_w}{M_k} = 10^{-3} \cdot \frac{S_k}{\rho_w} \cdot \frac{M_w}{M_k} \quad (2.17)$$

et nous obtenons :

$$K_{ow}^k = 10^3 \cdot \frac{\rho_w}{S_k} \cdot \frac{M_k}{M_w} \quad (2.18)$$

avec S_k [mg/l] est la solubilité du constituant k en phase pure dans l'eau, M_k et M_w [g/mole] sont les masses molaires de l'eau et du constituant k respectivement et ρ_w est la masse volumique de l'eau.

2.2.3.2. Equilibre gaz/eau

Sur la base des équations (2.13) et (2.14), les équations (2.11b) et (2.12a) donnent :

$$p_g^k = (p_k^0 / x_w^{k\ sol}) x_w^k \quad (2.19)$$

De la même façon que dans l'équation (2.17), on obtient :

$$x_w^k = 10^{-3} \cdot \frac{C_w^k}{\rho_w} \cdot \frac{M_w}{M_k} \quad (2.20)$$

L'équation (2.19) devient alors :

$$p_g^k = (p_k^0 \cdot M_k / S_k) \cdot C_k^w / M_k = H_k \cdot C_k^w / M_k \quad (2.21)$$

avec $p_g^k [atm]$ est la pression partielle du constituant k , $p_k^0 [atm]$ est la pression de vapeur du constituant k en phase pure, $C_k^w [mg/l]$ est la concentration du constituant k dans la phase aqueuse. L'équation (2.21) est une expression de la loi de Henry avec la constante de Henry $H_k [atm \cdot m^3 / mole]$ égale à $(P_k^0 \cdot M_k / S_k)$. Cette relation suppose que le mélange gazeux obéit à la loi de Dalton pour les pressions partielles exprimées par la relation suivante :

$$p_g^k = x_g^k p_g \quad (2.22)$$

avec $p_g [atm]$ est la pression totale de la phase gazeuse. Les équations (2.21) et (2.22) donne la constante d'équilibre gaz/eau :

$$K_{gw}^k = x_g^k / x_w^k = \frac{p_k^0}{x_w^{k sol}} \cdot \frac{1}{p_g} \quad (2.23)$$

En utilisant la relation (2.17), nous obtenons la formule suivante pour K_{gw}^k :

$$K_{gw}^k = 10^3 \cdot \frac{\rho_w}{M_w} \cdot \frac{1}{P_g} \cdot (P_k^0 \cdot M_k / S_k) = 10^3 \cdot \frac{\rho_w}{M_w} \cdot \frac{H_k}{P_g} \quad (2.24)$$

2.2.3.3. Equilibre gaz/huile

La constante d'équilibre gaz/huile est obtenue à partir de l'équation (2.9d) :

$$K_{go}^k = \frac{H_k \cdot S_k}{M_k} \cdot \frac{1}{p_g} \quad (2.25)$$

2.2.4. Relations constitutives

Le modèle SIMUSCOPP peut simuler des écoulements monophasique, diphasique et triphasique. Dans le cas d'un écoulement diphasique, les perméabilités relatives et les pressions capillaires doivent être introduites dans le modèle sous forme de tableau.

Les perméabilités relatives et les pressions capillaires peuvent être définies pour différents types de sol. Dans la version actuelle, le modèle suppose que les déplacements par drainage et par inhibition sont identiques, c'est-à-dire que le phénomène d'hystérésis n'est pas pris en compte.

La pression en gaz est la pression de référence du modèle ; la pression en eau et la pression en huile sont déduites à partir de la pression capillaire. La simulation de différentes situations

nécessite l'introduction des fonctions de pression capillaire dans les systèmes diphasiques gaz/eau, huile/eau et gaz/huile. La construction de ces différentes courbes est présentée en annexe (cf. Annexe C.1).

2.2.5. Géométrie, maillage et sous-maillage

Le milieu poreux est généralement décrit par une série de couches. Dans chaque couche, les propriétés moyennes découlent des cartes géologiques ou de programmes géostatistiques. Le nombre et la taille des cellules sont en effet des facteurs déterminants pour la finesse de la description du milieu poreux et de l'écoulement. Un compromis est souvent nécessaire entre l'avantage d'augmenter le nombre de cellules pour améliorer la précision de la simulation et celui de limiter ce nombre pour réduire les exigences en temps de calcul.

Dans un modèle numérique, l'utilisation d'un maillage irrégulier, ayant une grande flexibilité dans le découpage du domaine de simulation, permet d'optimiser le nombre de mailles nécessaires pour une bonne description du milieu poreux. Cependant, un maillage régulier favorise la rapidité et la précision des calculs avec une entrée/sortie facile des différents paramètres du modèle.

Dans le modèle SIMUSCOPP, le domaine de simulation peut être décrit soit par un maillage régulier soit par un maillage irrégulier avec la possibilité d'introduire des sous-maillages. Dans chaque maillage (ou sous-maillage), les cellules sont ordonnées en lignes (le long de l'axe des abscisses x), en rangées (le long de l'axe des ordonnées y) et en colonnes (le long de l'axe z). Dans chaque direction, deux cellules voisines partagent la même facette. La configuration horizontale des cellules peut être en géométrie radiale ou en géométrie cartésienne orthogonale (figure 2.17).

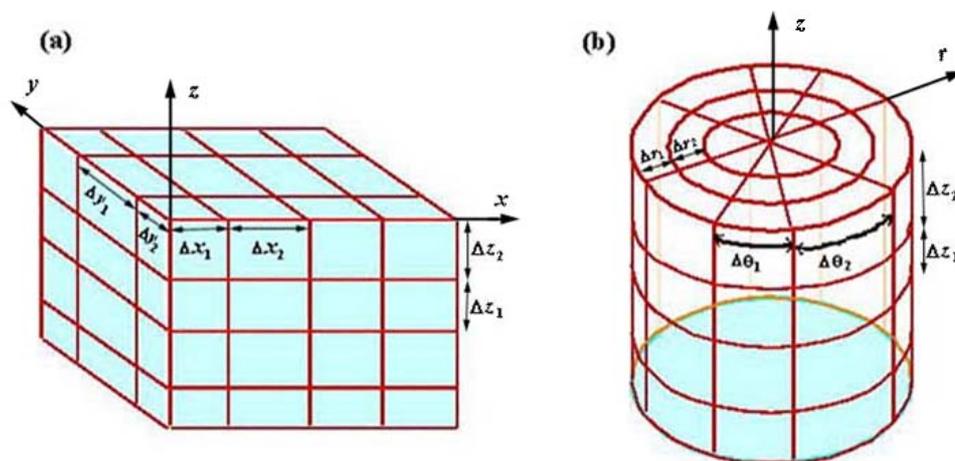


Figure 2.17 : Maillages réguliers : (a) cartésien, (b) cylindrique

2.2.6. Conditions initiales et condition aux limites

Les conditions initiales d'une simulation sont introduites en spécifiant les valeurs des variables primaires dans l'ensemble des éléments du domaine de simulation. Quant aux conditions aux limites, elles permettent de définir les contraintes imposées au niveau des limites du domaine de simulation, en décrivant les échanges avec le milieu extérieur. Le modèle SIMUSCOPP dispose de deux types de conditions aux limites. La première est une condition aux limites de Dirichlet où la pression en gaz (variable primaire) est imposée au niveau de l'interface de la limite. La deuxième est une condition aux limites de Newman où un flux d'une phase donnée ou un groupe de phases est maintenu au moyen d'un terme puits/source (*cf.* Annexe C.2).

2.2.7. Techniques de résolution numérique

Les équations présentées dans la section 2.2.2 sont des équations aux dérivées partielles du second ordre non linéaires de type mixte. Les équations (2.1) et (2.2) sont généralement de types paraboliques, et deviennent hyperboliques dans le cas d'un flux de masse purement convectif. Une description synthétique des techniques numériques pour la mise en œuvre du modèle mathématique et les fonctionnalités du modèle SIMUSCOPP est présentée en annexe (*cf.* Annexe C.3).

2.2.8. Test du modèle SIMUSCOPP pour la diffusion numérique

Dans cette section, nous procédons à une simple vérification du modèle SIMUSCOPP. Cette démarche permet de tester si le modèle est capable de décrire correctement des processus physiques intervenant dans les milieux poreux.

2.2.8.1. Problème de Buckley et Leverett

Les mécanismes de convection et de diffusion sont modélisés par des équations aux dérivées partielles de natures différentes. En effet, la convection est représentée par une équation non linéaire de premier ordre de type hyperbolique et la diffusion par une équation non linéaire de type parabolique.

Nous allons appliquer le modèle SIMUSCOPP sur un problème purement convectif dit de Buckley Leverett (1942). Le front de déplacement est donné par la solution analytique de Buckley et Leverett. Cette dernière nous servira de référence pour vérifier le module convectif du modèle SIMUSCOPP en mode diphasique.

Le problème de Buckley et Leverett (1942) consiste en le déplacement unidimensionnel de l'huile par l'eau. Cet écoulement étant dominé par la convection, les effets des forces de capillarité sont négligés. Le domaine simulé a une longueur de 300 m et une section transversale de 10 m². Le milieu poreux est supposé homogène et isotrope, de perméabilité intrinsèque $k=10^{-7}$ m², de porosité $\varepsilon=0,2$ et $\lambda=2,0$. Le milieu est initialement saturé en huile contenant de l'eau à saturation résiduelle ($S_{wr}=0,2$). Les conditions aux limites sont de type Dirichlet à l'entrée, avec une pression imposée à $2,0 \times 10^5$ Pa et de type Neumann à la sortie, avec un flux total imposé à $1,5 \times 10^{-3}$ kg/s. Les deux fluides possèdent chacun une masse volumique $\rho_w = \rho_n = 1000$ kg/m³ et la même viscosité dynamique $\mu_w = \mu_n = 0,001$ kg · m⁻¹ · s⁻¹. La saturation en eau est imposée à $S_w = 0,8$ sur la section d'entrée.

Les profils de saturation en eau calculés au bout de 1500 jours pour différentes discrétisations spatiales sont présentés dans la figure 2.18. Le profil correspondant au maillage grossier ($\Delta x = 9,375$ m) a plus de difficulté à approcher le front raide de saturation, et présente de plus une diffusion numérique relativement importante. Les profils successifs obtenus avec trois autres discrétisations plus fines ($\Delta x = 4,6875$ m, 2,34375 m, 1,171875 m) se rapprochent rapidement du profil analytique.

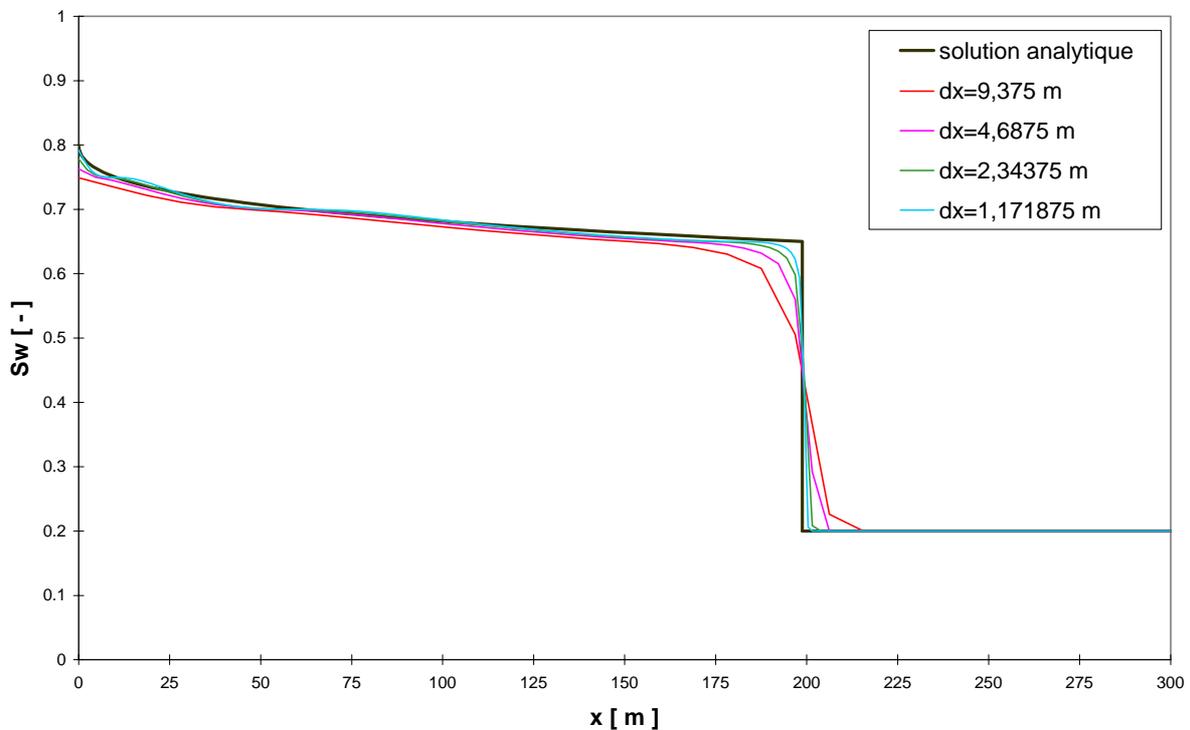


Figure 2.18 : Profils de saturation calculés par le modèle numérique SIMUSCOPP

2.2.8.2. Problème d'Ogata & Banks

Dans ce test, nous allons comparer la solution numérique de l'équation d'advection /diffusion en milieu saturé obtenu avec le modèle SIMUSCOPP avec la solution analytique d'Ogata et Banks (1961).

La forme unidimensionnelle de l'équation d'advection /diffusion pour le transport des espèces non réactives dans un milieu saturé, homogène et isotrope, en régime d'écoulement permanent et uniforme est exprimée par :

$$D_L \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \cdot \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.26)$$

avec $C [M/L^3]$ est la concentration de l'espèce, $v [L/T]$ est la vitesse moyenne de pore, $D_L [L^2 / T]$ est le coefficient de dispersion hydrodynamique. En écrivant l'équation (2.3b) pour la phase aqueuse, le coefficient D_L peut s'écrire sous la forme unidimensionnelle :

$$D_L = \alpha_L \cdot v + D_w^* \quad (2.27)$$

où $\alpha_L [L]$ est la dispersivité longitudinale du milieu poreux, $D_w^* [L^2 / T]$ est le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce en milieu poreux.

Les conditions aux limites de la solution d'Ogata et Banks (1961) sont les suivantes :

$$C(x=0, t) = C_0 \quad (2.28a)$$

$$C(x \rightarrow \infty, t) = 0, \quad \forall t \quad (2.28b)$$

La solution analytique d'Ogata et Banks (1961) est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{C(x, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - v \cdot t}{2\sqrt{D_L \cdot t}} \right) + \exp \left(\frac{x \cdot v}{D_L} \right) \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x + v \cdot t}{2\sqrt{D_L \cdot t}} \right) \right] \quad (2.29)$$

D'après la solution analytique (2.29) de l'équation d'advection /dispersion, les concentrations sont données, en tout point x de l'espace et à tout temps t , par une fonction d'erreur erf . De ce fait, l'étalement des concentrations relatives C/C_0 est théoriquement continu de 1 à 0 sur l'axe.

Par la suite, nous allons supposer que la diffusion moléculaire est négligeable par rapport à la dispersion mécanique. Dans ce cas, le coefficient de dispersion s'écrit : $D_L = \alpha_L \cdot v$.

Pour simuler ce problème, nous considérons un domaine horizontal d'une longueur de $L = 100 \text{ m}$. La porosité du milieu poreux est de 0,2. La vitesse moyenne de pore est de $7,5 \times 10^{-6} \text{ m/s}$.

Le profil de concentration en soluté est calculé après 60 jours pour différentes discrétisations. La figure 2.19 représente les profils de concentration dans la colonne pour deux discrétisations spatiales ($\Delta x = 1 \text{ m}$; $\Delta x = 0,1 \text{ m}$). Les résultats montrent que la discrétisation fine ($\Delta x = 0,1 \text{ m}$) approche mieux la solution analytique d'Ogata & Banks et donne un profil moins diffusif que celui de la discrétisation grossière ($\Delta x = 1 \text{ m}$). Par ailleurs, la position médiane du front x_M/L correspondant à une concentration $C/C_0 = 0,5$ est de 0,3888 dans le cas de la solution analytique. Pour la solution numérique, elle est de 0,3881 pour $\Delta x = 0,1 \text{ m}$ et de 0,3865 pour $\Delta x = 1 \text{ m}$.

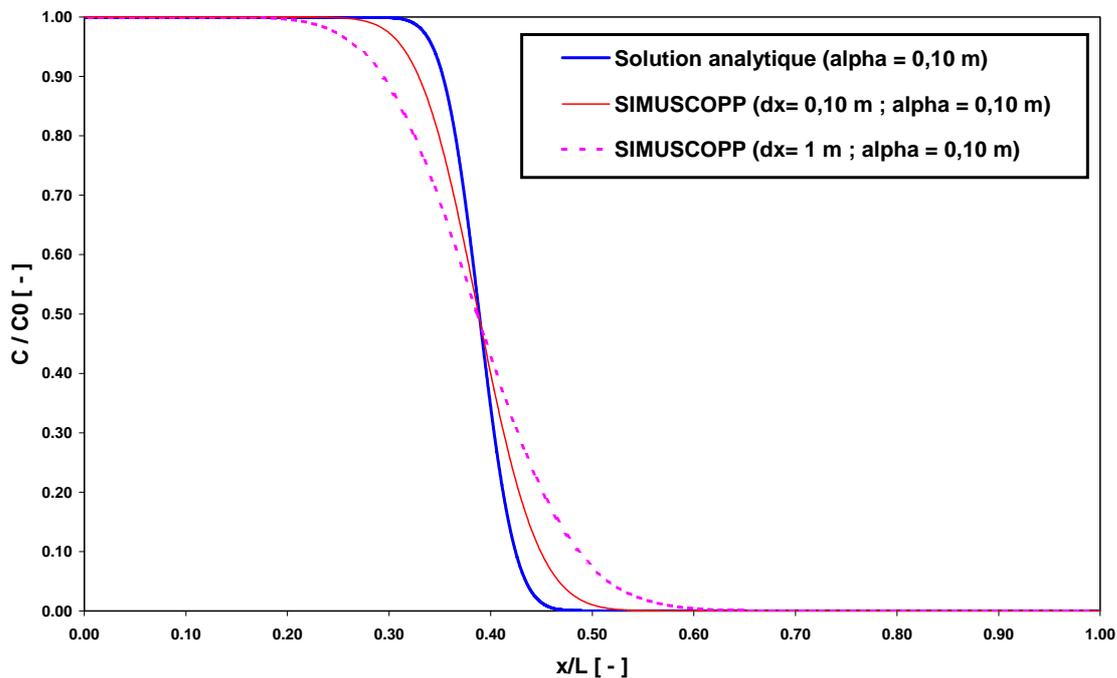


Figure 2.19 : Analyse de l'effet de la discrétisation spatiale

Afin d'estimer la diffusion numérique générée par le code de calcul, les profils de concentration du traceur, obtenus à partir de la solution analytique (2.29) pour différentes dispersivités, sont comparés avec celui calculé par SIMUSCOPP pour une valeur de dispersivité nulle (figure 2.20 et 2.21). La diffusion numérique produite par le code de calcul est équivalente à une dispersivité comprise entre 0,5 et 0,6 m dans le cas du maillage grossier ($\Delta x = 1 \text{ m}$) et entre 0,1 et 0,2 m dans le cas du maillage fin ($\Delta x = 0,1 \text{ m}$). Ainsi, la diffusion numérique due à la discrétisation du domaine de simulation est de l'ordre de la taille de la maille.

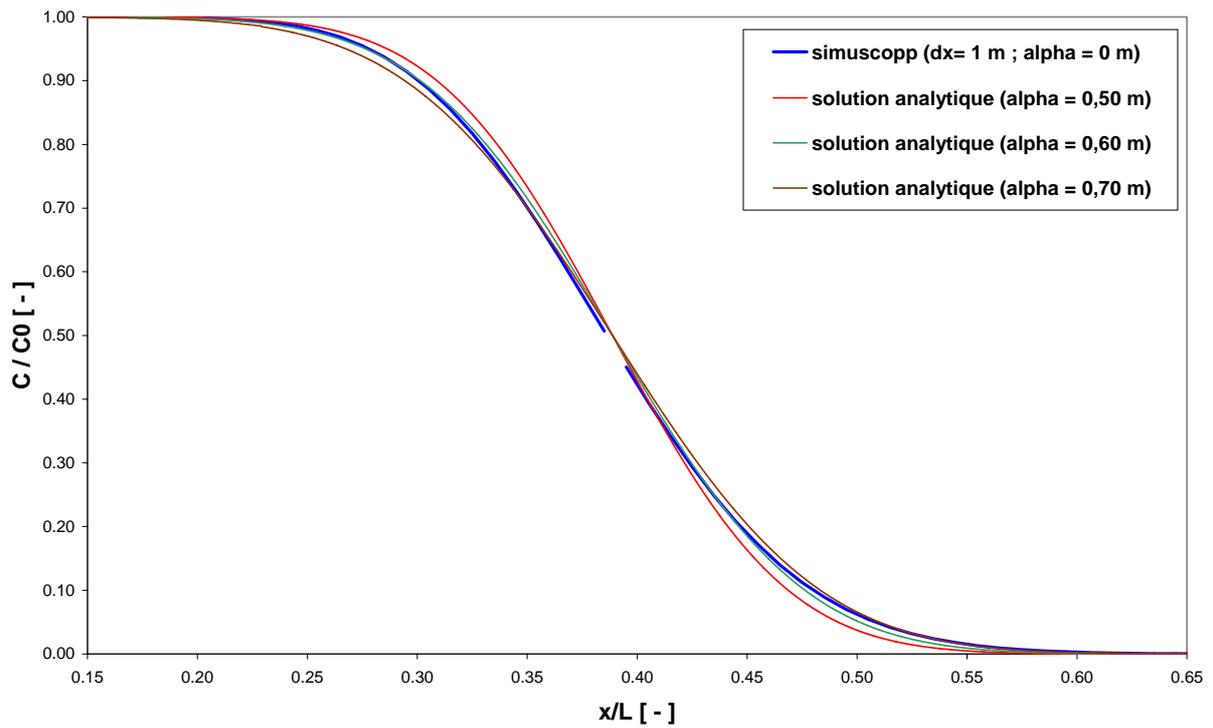


Figure 2.20 : Illustration de la diffusion numérique générée par le modèle *SIMUSCOPP*($\Delta x = 1 m$).

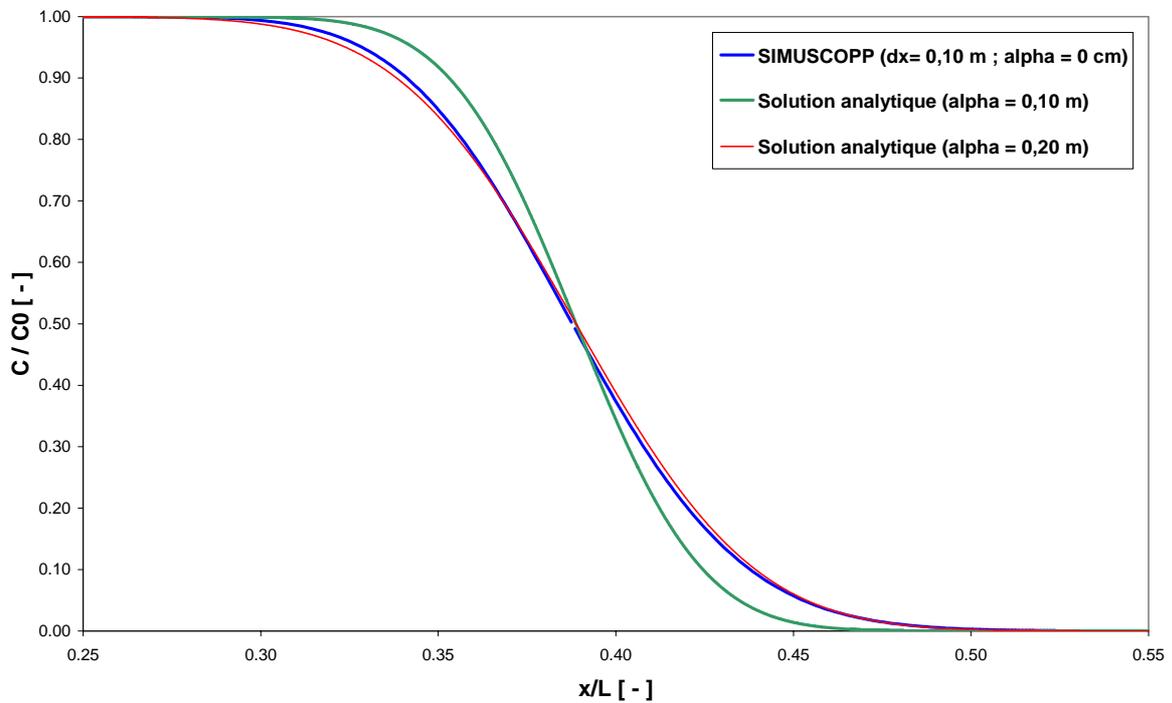


Figure 2.21 : Illustration de la diffusion numérique générée par le modèle *SIMUSCOPP*($\Delta x = 0,1 m$)

3. DISPERSION PASSIVE ET DISSOLUTION DES VAPEURS DE TCE : IMPACT SUR LA POLLUTION DE LA NAPPE

Avant d'exposer en détail les deux expérimentations portant sur le comportement des vapeurs de TCE dans la zone non saturée et leur transfert vers la nappe et l'atmosphère, nous allons présenter brièvement les principaux résultats liés à un essai antérieur à ce travail. L'ensemble de ces essais font l'objet d'une modélisation numérique qui sera présentée dans le chapitre 4.

3.1. PRESENTATION DES ACQUIS ANTERIEURS

Dans le cas d'une pollution par des solvants chlorés, la profondeur de pénétration est fortement dépendante de la nature du sol, du volume et du débit d'injection. La quantité piégée dans la matrice solide forme le corps d'imprégnation. Afin de déterminer la saturation résiduelle du sable H2F en TCE en zone non saturée et en zone saturée, des essais en colonne de laboratoire ont été réalisés et développés dans des travaux antérieurs au laboratoire de la ZFAA2 (Jellali, 2000). Le protocole expérimental correspondant est décrit au paragraphe 2.1.2.2. Les résultats obtenus à l'issue de ces essais sont les suivants : 3 à 4 % de saturation résiduelle en zone non saturée et 11 à 12 % en zone saturée. Nous avons réalisé des essais similaires pour le PCE en milieu saturé et partiellement saturé, qui seront présentés dans le chapitre 5.

L'épuisement de la source de pollution et l'ampleur de la pollution de la nappe sont fortement conditionnés par la solubilité du polluant dans la phase aqueuse. Ce dernier paramètre est généralement déterminé au laboratoire au moyen de réacteurs fermés. Le protocole expérimental correspondant est décrit au paragraphe 2.1.2.1. La valeur moyenne de la solubilité du TCE dans l'eau, déterminée dans notre laboratoire est de l'ordre de 1280 mg/l (Jellali, 2000). Notons que les valeurs de solubilité de TCE dans l'eau citées dans la littérature varient beaucoup en fonction des auteurs : elle varie de 700 mg/l à 1470 mg/l (Pankow et Cherry, 1996). La valeur moyenne retenue dans notre cas se trouve approximativement au centre des différentes propositions.

Une expérience de déversement de TCE sur le bassin SCERES a été réalisée en interaction avec les essais de laboratoire (Jellali, 2000). Bien qu'il s'agisse des acquis antérieurs à ce travail, les résultats marquants de cette expérience sont présentés ici, vu leur importance pour l'interprétation et la valorisation des expériences que nous allons développer par la suite.

3.1.1. Conditions de l'expérience de base

L'expérience a consisté à créer une source de pollution de TCE sur toute la hauteur de la zone non saturée. L'injection de TCE dans le bassin SCERES a été réalisée à l'aide du dispositif décrit dans le paragraphe 2.1.3.2 sur une aire de 56 cm de diamètre, en évitant toute perte de masse par volatilisation. Un volume de 9 litres de TCE a été déversé à 35 cm de profondeur pendant 21 min avec un débit moyen d'infiltration de 0,4 l/min. Pendant toute la durée de l'expérience, les trois phases de TCE ont été suivies : la phase organique constituant le corps d'imprégnation, le panache des vapeurs dans la zone non saturée et les traces dissoutes dans la nappe. Afin de suivre l'évolution du panache de pollution par les vapeurs en fonction de l'espace et du temps, plusieurs points de prélèvements de gaz ont été installés sur l'axe de l'écoulement et transversalement à différentes distances du centre du corps d'imprégnation et à différentes profondeurs. L'expérience a duré environ six mois.

3.1.2. Principaux résultats obtenus

Les résultats de cette expérience peuvent être résumés

- ◆ L'essentiel du mouvement du polluant se fait sous forme vapeur. En effet, plus de 70 % du volume déversé quitte la zone non saturée vers l'atmosphère en une durée de l'ordre de 70 jours. La répartition de ces vapeurs est très influencée à la fois par l'advection et la diffusion moléculaire.
- ◆ Les saturations résiduelles en zone non saturée de SCERES coïncident bien avec celles mesurées au laboratoire. Toutefois les valeurs observées dans la zone saturée, sont plus faibles que celles déterminées au laboratoire. Ceci peut s'expliquer par la pénétration hétérogène du TCE dans la nappe et aux difficultés de mesure.
- ◆ La pollution de la nappe par les traces dissoutes est importante, car une partie du polluant en phase a atteint la nappe. La dissolution du TCE piégé à saturation résiduelle est effectuée à une concentration maximale et est favorisée par la faible vitesse de la nappe. Cette pollution persiste dans le temps vu la faible solubilité du TCE. Les concentrations sont diluées au fur et à mesure du transport, mais restent bien supérieures à la concentration admissible.
- ◆ Un flux d'eau vertical en zone non saturée peut lessiver le panache des vapeurs et les transporter vers la nappe. Ceci aurait pour conséquence l'élargissement de la pollution de la nappe car le panache des vapeurs couvre un large domaine autour de la zone de déversement.

Cet essai de base nous a ouvert de nombreuses perspectives de recherche et a servi par la suite de référence pour la mise en œuvre d'essais complémentaires pour l'approfondissement de certains aspects de migration du TCE dans le milieu poreux (cf. § 3.2 et 3.3). Par ailleurs, cette expérience représente une base de données pertinente que nous avons utilisée pour la validation du code de calcul SIMUSCOPP (cf. § 4.3).

3.2. DISPERSION PASSIVE DES VAPEURS

Une expérience de déversement de trichloroéthylène (TCE) a été réalisée sur la plate-forme expérimentale SCERES en créant une source de pollution limitée à la zone non saturée. Cette configuration de la source a permis de déterminer l'effet des vapeurs sur la pollution de la nappe. Ce travail a pour objectifs de :

- (1) mesurer expérimentalement le transfert de masse de TCE entre la zone non saturée et l'atmosphère, et comparer les flux mesurés avec ceux calculés en utilisant la loi de Fick,
- (2) quantifier le flux de TCE depuis la zone non saturée vers la zone saturée avec la détermination des profils de concentration dans la zone non saturée, dans la frange capillaire et dans la nappe,
- (3) vérifier la validité d'une solution analytique pour la détermination du flux de masse depuis la zone saturée vers la nappe.

3.2.1. Conditions de l'expérience

Afin de créer une source résiduelle de TCE de 1,4 m de hauteur limitée à la zone non saturée, et pour éviter que le solvant atteigne la nappe, la quantité injectée a été déterminée à l'aide de SIMUSCOPP en utilisant la valeur de la saturation résiduelle obtenue sur colonne de laboratoire (cf. § 3.1). Le 29/06/1999, 5 l de TCE ont été déversés à 35 cm sous la surface du sol de SCERES au moyen du dispositif d'injection décrit dans la section 2.1.3.2. L'aire d'injection est situé à 11 m du bac aval et 6 m des parois latérales (cf. figure 2.9). La durée d'injection était de l'ordre de 11 min, correspondant à un débit moyen d'injection de l'ordre de 0,4 l/min. Le gradient hydraulique est de l'ordre de 0,3 % correspondant à une vitesse moyenne de pore dans la couche principale d'environ 0,4 m/j.

Trois sections de prélèvements d'eau (S1, S2 et S3) ont été installées dans le bassin permettant de suivre le transfert de TCE dissous dans la frange capillaire et dans la nappe.

Elles sont situées à des distances de 0 m, 4 m et 10 m respectivement du centre de la source de pollution (*cf.* figure 2.9).

Dans la frange capillaire, les prélèvements ont été réalisés dans 6 points de mesures, A1 à A6, de la section S1. Tout point de mesure est équipé de deux bougies poreuses installées à 1,85 m et 1,95 m de profondeur respectivement (*cf.* figure 2.9). Ces bougies poreuses sont décrites dans le paragraphe 2.1.3.3.2.

Dans la zone saturée, les cannes de prélèvement d'échantillons d'eau sont installées dans 6 points de mesure dans la section S1 (A1 à A6) et dans la section S2 (E1 à E6), et dans des points de mesure additionnels (A0 et A7) à 2,05 m et 2,15 m de profondeur. Enfin, des prélèvements d'eau sont réalisés dans 5 points de mesure dans la section S3 (BM0, BG1, BG2, BD1, BD2) à 2,05 m de profondeur. Notons que cette dernière section est constituée par les capteurs mis en place lors de la construction du bassin.

La migration du panache de pollution par les vapeurs de TCE a été suivie à l'aide d'un réseau de cannes de prélèvement de gaz installé dans la zone non saturée du bassin SCERES (*cf.* figure 2.11). Une partie de ces cannes a été implantée à différentes distances de la source sur l'axe de l'écoulement et à différentes profondeurs. D'autres cannes ont été placées dans le sens transversal à l'écoulement dans le but de s'assurer de la symétrie de répartition des vapeurs. Chaque point de mesure de gaz G_i dispose de cinq cannes de prélèvements de gaz distinctes implantées à 0,25 m, 0,5 m, 1 m, 1,3 m et 1,7 m de profondeur.

Le profil hydrique du milieu poreux a été mesuré sur toute la hauteur de la zone non saturée en utilisant deux tubes d'accès pour sonde TDR implantés dans le bassin au voisinage de la source (*cf.* figure 2.9). Le profil de température du sol a été mesuré en utilisant des thermocouples installés à 20, 50, 80, 110, 140, 170 et 200 cm de profondeur. Le bassin a été arrosé une semaine avant le début de l'expérience afin d'humidifier le sol et de remettre en place le milieu poreux modifié lors de l'implantation des différents tubes de prélèvements. Les profils hydriques mesurés, présentés sur la figure 3.1, montrent que la saturation résiduelle en eau est comprise entre 15 et 20 % depuis la surface du sol jusque environ trente centimètres du toit de la nappe. La saturation en eau dans la frange capillaire est de l'ordre de 57 et 90 % respectivement à 1,85 et 1,95 m de profondeur, profondeurs où nous avons implanté les bougies poreuses.

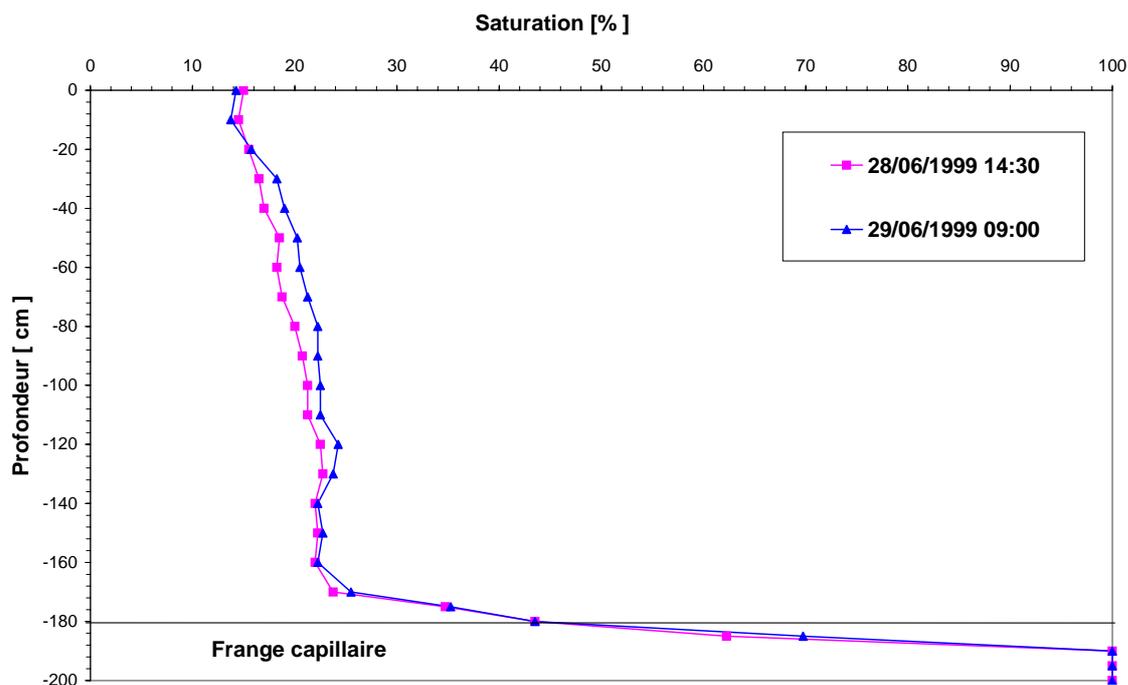


Figure 3.1 : Profils hydriques sur SCERES avant la création de la source

Pour éviter le lessivage des vapeurs de TCE par les eaux de pluie et leur entraînement vers la nappe, le bassin SCERES a été couvert à l'aide d'une bâche sur toute sa largeur et sur une longueur allant de 5 m en amont du point d'injection à 8 m en aval. Elle est surélevée par rapport au sol de 60 cm au centre et de 25 cm sur les cotés de telle sorte qu'il restait un volume d'air assez important entre le sable et la couverture. Ce système de couverture permet d'une part de ne pas modifier les conditions aux limites de SCERES au niveau de la surface du sol, et d'autre part un renouvellement régulier de l'air dans cette zone. Notons que la couverture a été appliquée la nuit et pendant les chutes de pluie.

3.2.2. Suivi des vapeurs dans la zone non saturée

Deux jours après l'injection de la source, des teneurs en vapeurs de TCE élevées ont été détectées au voisinage de la source de pollution. Une concentration de 60 000 ppmv a été relevée à 0,75 m dès le début de l'expérimentation. Le relevé de concentrations de la figure 3.2 met en évidence la durée mise par le panache des vapeurs pour arriver aux différents points de mesure. Le maximum de concentration est observé rapidement en G0, après 4 jours en G1, après 7 jours en G2. Les courbes de sortie présentent des paliers de concentrations en vapeurs à différents points, et ce jusqu'au début de l'épuisement de la source. Ce dernier commence au bout de 13 jours à 0,75 m de distance, suivi d'une lente décroissance linéaire (figure 3.2). Après 50 jours, nous observons que les concentrations en

vapeurs de TCE sont quasiment nulles, et seules des traces de l'ordre de 50 ppmv sont encore perceptibles.

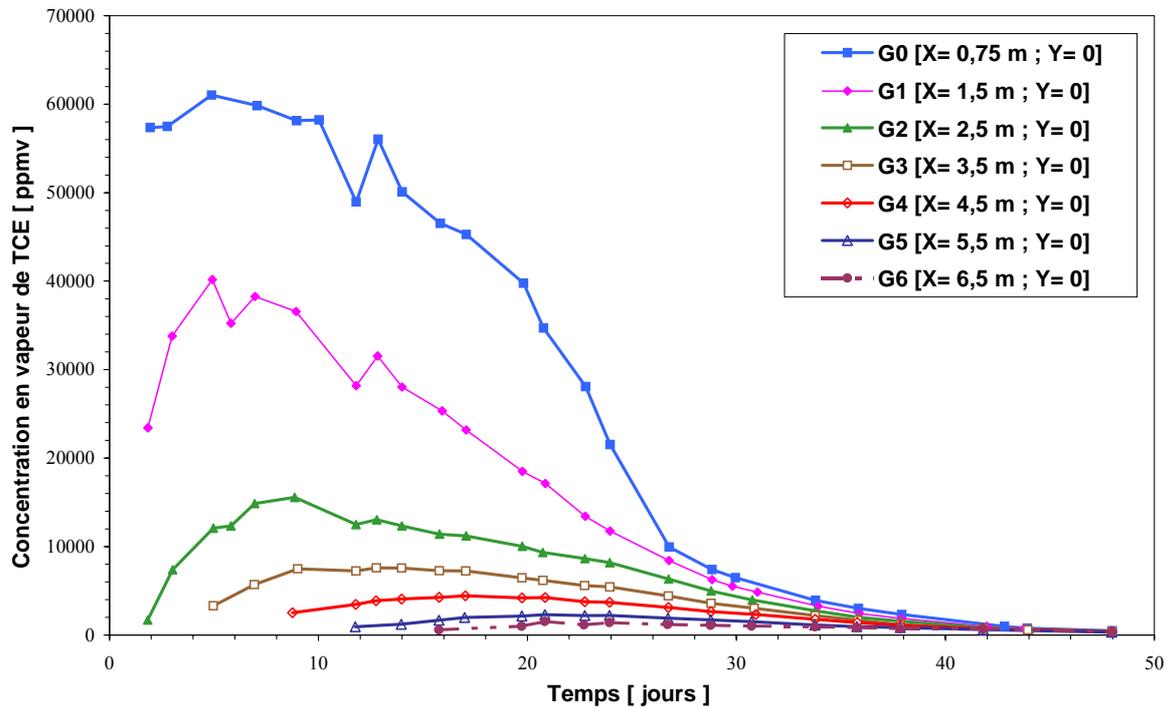


Figure 3.2 : Evolution des concentrations en vapeur de TCE dans le sens de l'écoulement de SCERES à 1,7m de profondeur

La comparaison entre les teneurs en vapeurs dans le sens de l'écoulement et dans le sens transversal a montré qu'une symétrie de répartition des teneurs en vapeurs est observée (figure 3.3). Ce constat est différent à celui de l'essai de base où les concentrations dans le sens de l'écoulement étaient plus élevées que celles enregistrées dans le sens transversal, particulièrement loin de la source (*cf.* Jellali, 2000, pp. 77). Le fait que les concentrations dans l'axe de l'écoulement soient légèrement supérieures à celles qui sont dans l'axe transversal pourrait venir d'une éventuelle dissymétrie du corps d'imprégnation ou bien du fait que le transfert de masse puisse être plus important dans le sens de l'écoulement (influence de la pente de la nappe).

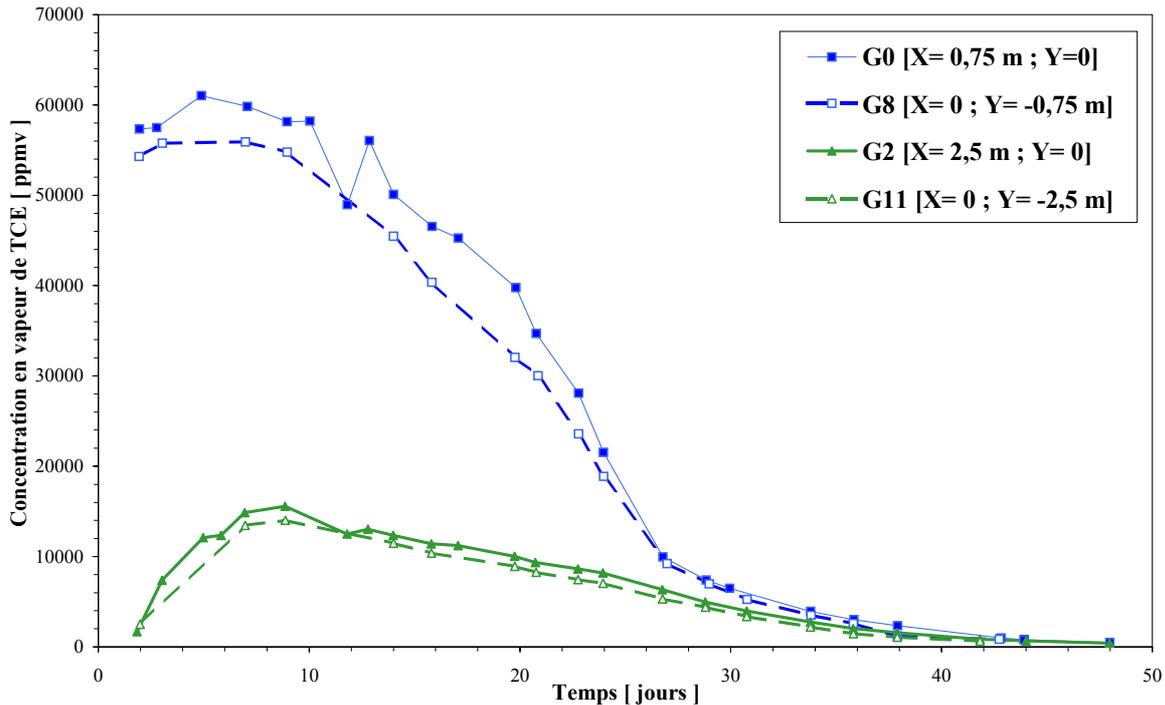


Figure 3.3 : Comparaison entre les concentrations en vapeurs dans le sens de l'écoulement et dans le sens transversal à 1,7 m de profondeur

Les différents profils verticaux de concentrations en vapeurs montrent le même mode de répartition des concentrations en vapeurs que celui observé sur la figure 3.4. En effet, les concentrations en TCE augmentent avec la profondeur et les gradients dans la zone non saturée sont quasi-linéaires (figure 3.4). Au début de l'expérience, le rapport de la concentration à 1,7 m et 0,25 m de profondeur était de l'ordre de 9, correspondant à un rapport de densité totale de 1,14. Ceci montre qu'en plus de la diffusion moléculaire, l'advection par effet de densité du mélange gazeux influence largement la migration verticale des vapeurs (Falta et al., 1989 ; Mendoza et Frind, 1990a). L'évolution temporelle des profils verticaux est accompagnée d'une chute de concentration de ces profils qui se traduit par un épuisement régulier sur toute la hauteur de la zone non saturée et une diminution des gradients de concentrations.

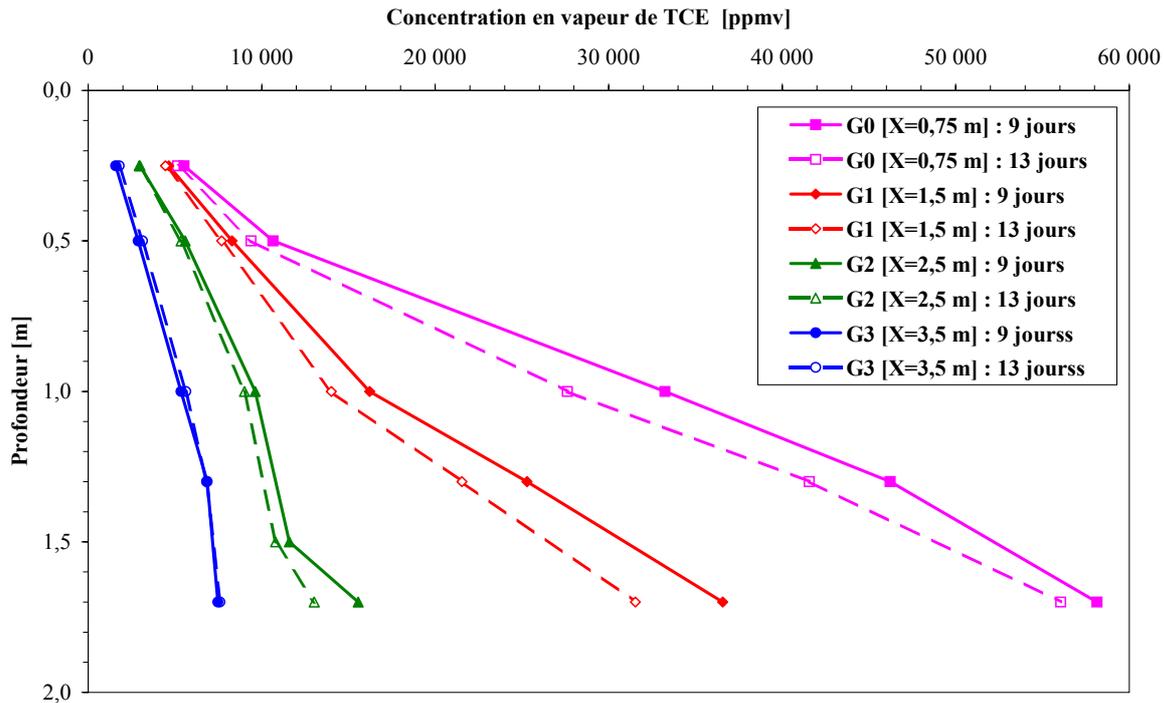


Figure 3.4 : Evolution temporelle des profils de concentrations de vapeurs de TCE sur l'axe de l'écoulement

Les mesures de température dans la zone non saturée ont montré que le profil de température est relativement stable, avec des températures moyennes de 22°C et 16°C respectivement au voisinage de la surface du sol et au niveau du toit de la nappe. L'écart type calculé sur la base des valeurs des 18 premiers jours suivant le déversement est inférieur à 2°C. L'effet de la température sur l'étendue et la distribution des vapeurs de TCE dans la zone non saturée a été appréhendé en faisant la comparaison entre cet essai et l'essai de base (cf. Jellali, 2000). Au point G0, situé à une distance de 0,75 m de la source et à 1,7 m de profondeur, les concentrations maximales observées sont respectivement de 60 000 ppmv dans cette expérience pour une température de 17°C et de 40 000 ppmv dans l'essai de base pour une température de 12°C. L'extension maximale des vapeurs est de plus de 6,5 m pour le déversement actuel, et de 5,5 m pour l'essai de base. La décroissance des concentrations est plus rapide lors de cet essai avec une durée totale de l'ordre de 40 jours, et 90 jours pour l'essai de base. Cette disparité de comportement est due également à la faible quantité de TCE déversée dans l'expérience actuelle.

3.2.3. Transfert de masse entre la zone non saturée et la nappe

3.2.3.1. Propagation de la pollution à travers la frange capillaire

Les concentrations mesurées dans la frange capillaire à l'aide des bougies poreuses augmentent très rapidement et atteignent des valeurs très élevées. A la profondeur de 1,85 m et en A1, la concentration maximale est de l'ordre de 1100 mg/l et est atteinte au bout de 10 jours. Les concentrations diminuent en s'éloignant du corps d'imprégnation (figure 3.5). Les concentrations relevées aux points situés 1,95 m de profondeur sont plus faibles que celles à 1,85 m de profondeur : en effet, au point A1 la concentration en TCE passe de 1100 à 350 mg/l, en A4 de 800 à 400 mg/l et en A2 de 700 à 100 mg/l (figure 3.6). Notons que les concentrations au point A1 à 1,95 m de profondeur semblent avoir un comportement inattendu, puisqu'elles sont supérieures à celles en A4 et A2 situées plus loin à la même profondeur. Ceci est probablement dû à un léger écart de positionnement de cette bougie vers le bas par rapport à la profondeur de 1,95 m, prélevant ainsi dans une zone de concentration nettement inférieure.

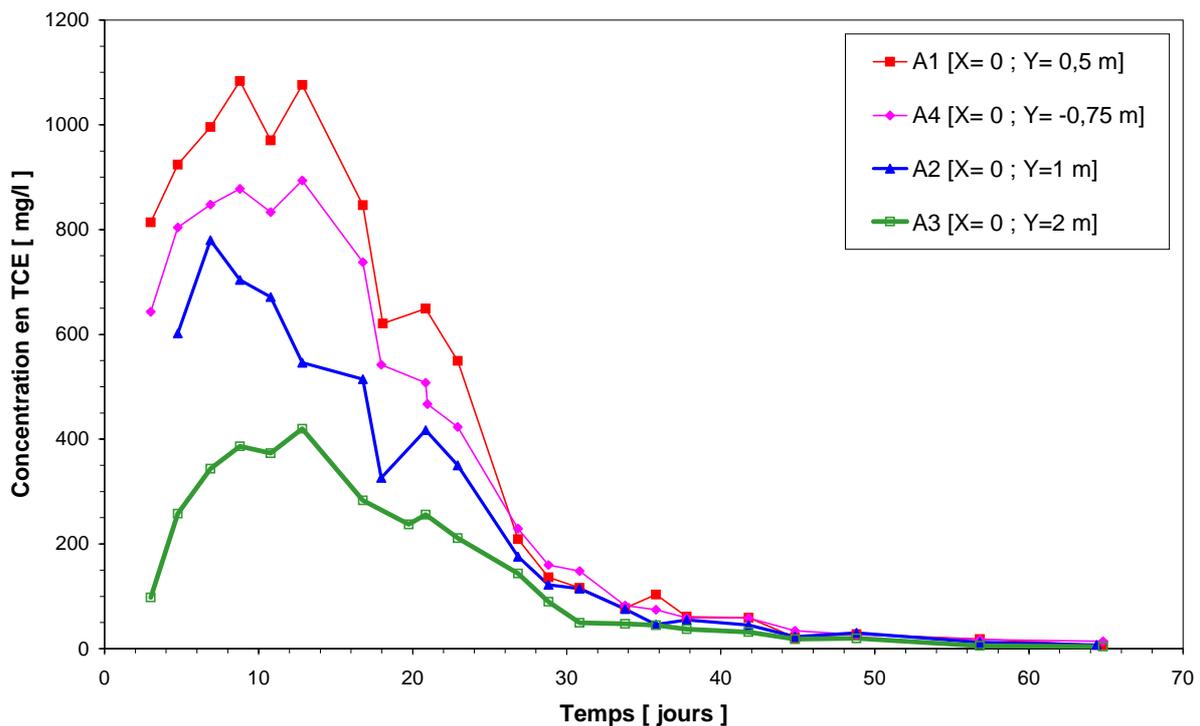


Figure 3.5 : Evolution des concentrations dans la frange capillaire à 1,85 m

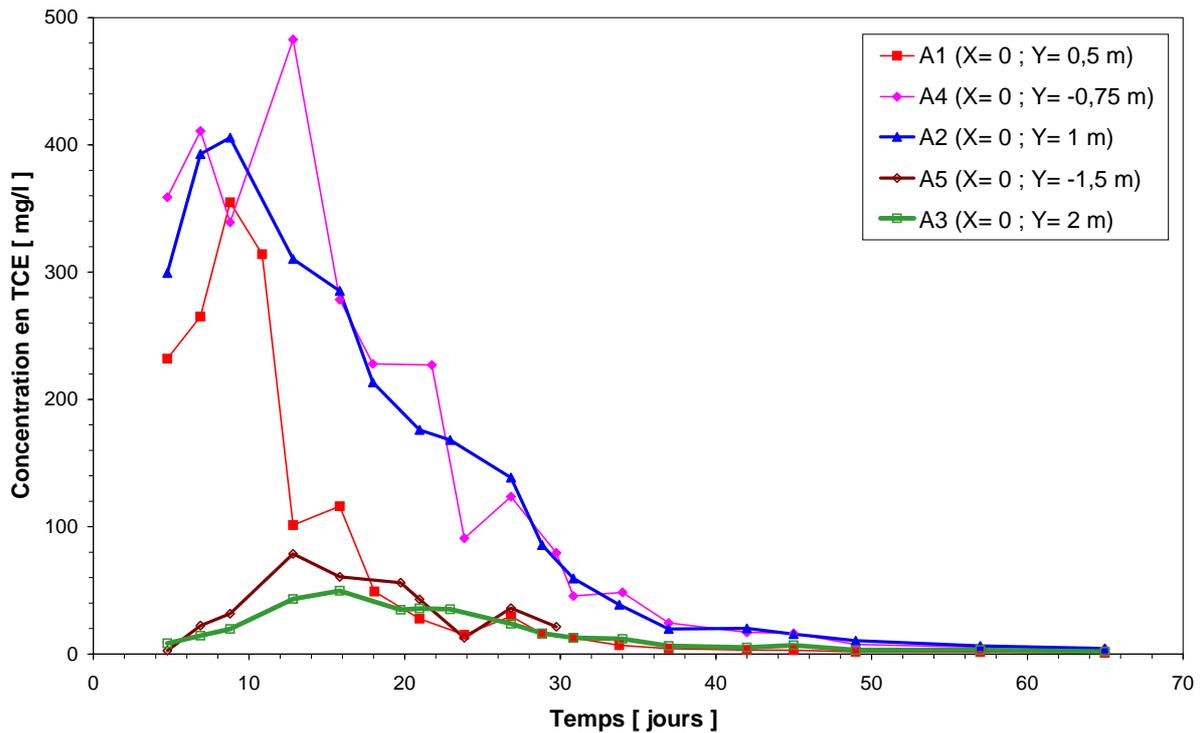


Figure 3.6 : Evolution des concentrations dans la frange capillaire à 1,95 m

Les figures 3.7 et 3.8 présentent à titre d'exemple l'évolution temporelle des concentrations en TCE dans la frange capillaire respectivement aux points A2 ($x=1\text{ m}$; $y=0$) et A3 ($x=2\text{ m}$; $y=0$). Un comportement similaire a été observé aux autres points de mesures. Notons que les concentrations dans l'eau correspondantes aux concentrations en vapeurs à 1,7 m de profondeur ont été calculées en supposant un équilibre local instantané entre la phase gazeuse et la phase aqueuse. Au point A2 et 9 jours après le début de l'essai, les concentrations en TCE dissous à 1,85 m et 1,95 m de profondeur sont respectivement de l'ordre de 75 % et 30 % des concentrations mesurées à une profondeur de 1,70 m. Notons qu'un fort gradient de concentration a été observé entre la profondeur de 1,85 m et celle de 1,95 m. A la fin de l'expérience (49 jours), les concentrations dans la partie supérieure de la frange capillaire deviennent relativement plus élevées que celles de la zone au-dessus. Cet inversement du gradient de concentration a conduit à un transfert de masse de la frange capillaire vers la zone non saturée.

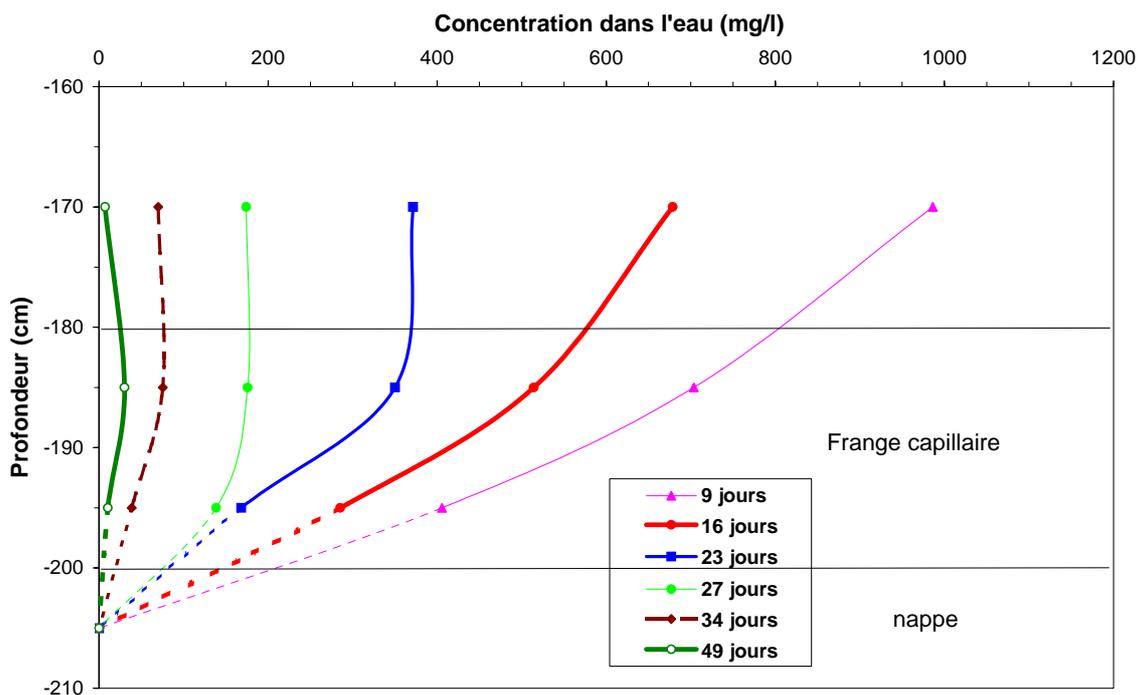


Figure 3.7 : Evolution temporelle des concentrations de TCE au point A2 ($x=0$; $y=1$ m)

Bien que nous ayons relevé des concentrations en TCE dissous relativement importantes dans la frange capillaire, les concentrations mesurées dans la nappe à 2,05 m de profondeur étaient nulles pendant toute la durée de l'expérience. Ceci est dû au fait que ce transfert de masse vers la nappe est essentiellement régi par la diffusion moléculaire dans la phase aqueuse de la frange capillaire (McCarty et Johnson, 1993) et que le coefficient de diffusion du TCE dans la phase aqueuse est très faible de l'ordre de $6,126 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{j}$ pour une température moyenne dans la nappe de $16,2^\circ\text{C}$. Sur la base de ces observations, nous pouvons déduire que la frange capillaire constitue une zone d'atténuation du transfert de la pollution vers la nappe au niveau de la première section.

Le comportement au niveau de la frange capillaire est dépendant de l'emplacement du point de mesure par rapport au foyer de pollution. Au point A3 situé à la limite de la zone fortement concentrée en vapeurs, l'inversion du gradient de concentration est assez rapide. Ceci est dû au fait qu'à cet endroit les teneurs en vapeurs sont très influencées par l'appauvrissement de la source.

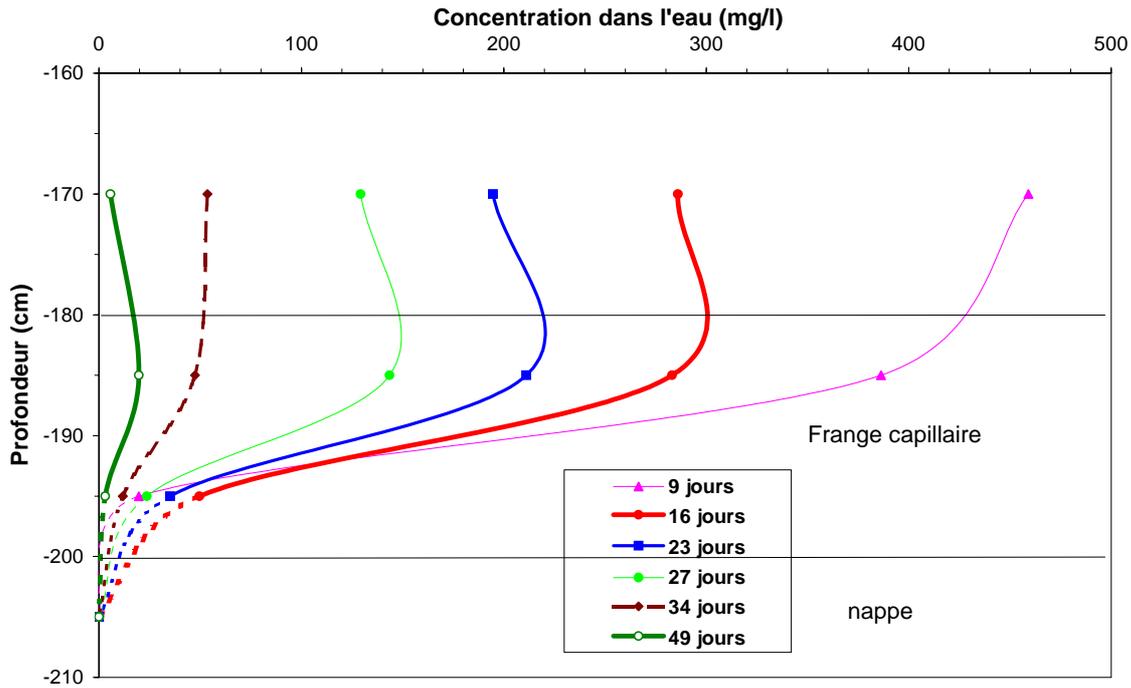


Figure 3.8 : Evolution temporelle des concentrations de TCE au point A3 (x=0 ; y=2 m)

3.2.3.2. Développement de la pollution de la nappe

3.2.3.2.1. Contamination localisée par le corps d'imprégnation

Au 14^{ème} jour après le début de l'essai, des prélèvements effectués à 50 cm en amont et sur les côtés du corps d'imprégnation à une profondeur de 2,05 m ont donné des concentrations nulles en ces points. Or le même jour, une concentration importante en TCE de l'ordre de 600 mg/l a été mesurée à la sortie du corps d'imprégnation au point A0 (figure 3.9). La présence de ces traces ne pourrait provenir que d'une dissolution directe d'une quantité de TCE ayant atteint la nappe inopinément puisqu'elle n'est ni présente à l'amont du corps d'imprégnation ni sur ses côtés. De plus, le profil de concentration réalisé au niveau du point A7 a montré que la pollution s'étend sur une hauteur de 30 cm sous la nappe, ce qui confirme que cette pollution ne peut pas être attribuée à la présence des vapeurs. Cette pollution semble être due à une dissolution d'une faible partie de la source localisée ayant atteint la nappe, compte tenu des concentrations correspondantes qui sont environ la moitié de la solubilité du TCE.

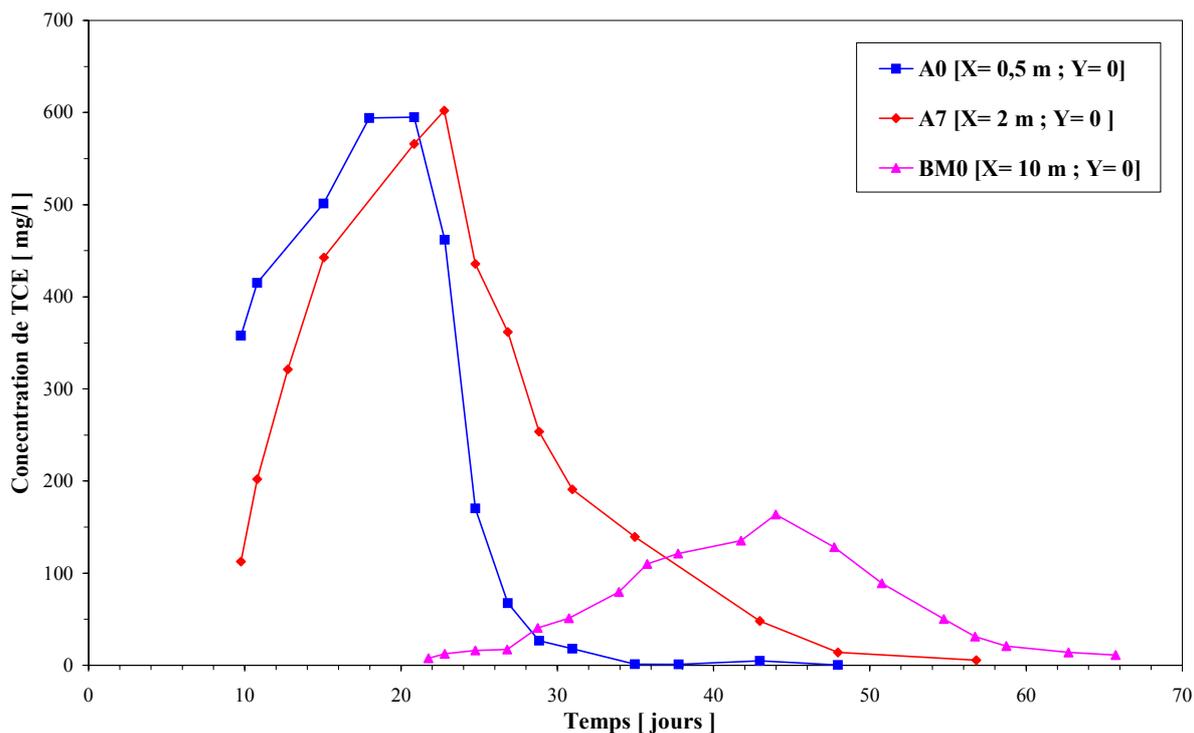


Figure 3.9 : Evolution des concentrations en TCE dissous dans l'axe de l'écoulement : contamination par le corps d'imprégnation

En admettant que le diamètre de la source dans la nappe est de 20 cm et que la variation de la concentration en profondeur par rapport à la concentration à 2,05 m suit une même loi linéaire en tout point du panache de pollution par les traces dissoutes, alors la masse de TCE ayant atteint la nappe accidentellement, calculée par la méthode des trapèzes, sera de 64 ± 15 g.

3.2.3.2.2. Mise en évidence d'une pollution supplémentaire par les vapeurs

Les concentrations en TCE relevées dans la section S2 située à 4 m de la source de pollution ne sont pas négligeables par rapport à celles de la première section S1. Elles sont comprises entre 5 et 95 mg/l et sont plus de 1000 fois plus élevées que la norme de potabilité. Les pics de pollution dans cette section ont été observés environ 8 jours avant ceux obtenus aux points A0 et A7 (figure 3.10). L'étendue élevée de cette pollution, de l'ordre de 5 m, ne peut pas provenir de la source, vu la faible distance parcourue de 4 m et la faible dispersivité du milieu poreux. Ceci montre que cette contamination ne peut pas provenir d'une dissolution de la partie du corps d'imprégnation ayant atteint la nappe et dont l'influence a été relevée au points A0 et A7, mais causée par la dispersion verticale des vapeurs de TCE à travers la frange capillaire. Au niveau de la section S2, aucune pollution n'a été détectée à 2,15 m de profondeur ; néanmoins des prélèvements d'eau supplémentaires à 2,10 m de profondeur ont révélé des concentrations de TCE de l'ordre de quelque mg/l.

Au niveau de la section d'échantillonnage S3, les concentrations maximales observées sont de l'ordre de 15 mg/l à 1,5 m de l'axe central de l'écoulement et d'environ 4 mg/l à 3 m latéralement (figure 3.10).

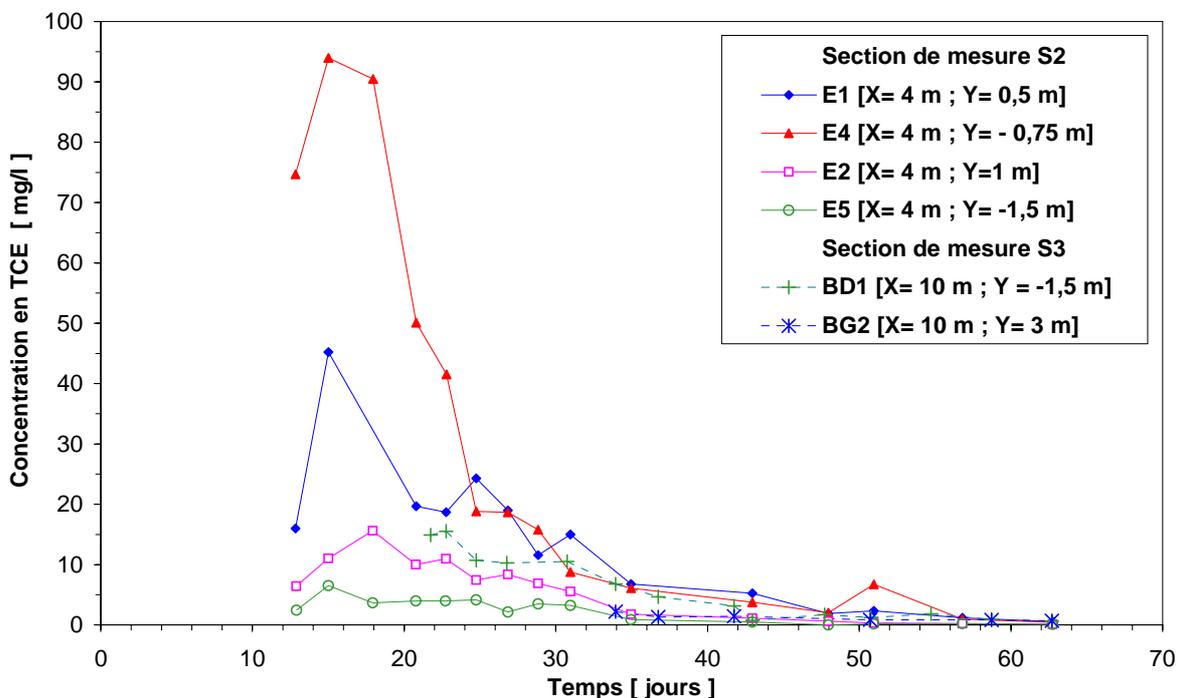


Figure 3.10 : Concentration en TCE dans les sections d'échantillonnage S2 ($x = 4$ m) et S3 ($x = 10$ m) à une profondeur de 2,05 m : mise en évidence de la contamination de la nappe par les vapeurs

3.2.4. Quantification de la pollution vers la nappe

3.2.4.1. Approche expérimentale

Les concentrations en TCE dissous mesurées au déversoir aval au niveau de la sortie du bassin étaient relativement faibles avec une concentration maximale d'environ 1,2 mg/l observée 31 jours après le déversement. La masse totale de TCE dissous est déterminée à la sortie du modèle dans le déversoir aval. L'intégration par la méthode des trapèzes de la courbe de sortie donne une masse totale de 347 g provenant à la fois de la dissolution directe de la faible quantité du corps d'imprégnation ayant atteint inopinément la nappe et de la dispersion verticale des vapeurs dans la frange capillaire. Le flux maximum correspondant à cette masse est de l'ordre de 14 g/j.

Etant donné que la masse du corps d'imprégnation qui a atteint la nappe a été estimée à 64 g (cf. § 3.2.3.2.1), alors la quantité qui proviendrait de la dispersion des vapeurs à travers la frange capillaire sur toute la durée de l'expérience sera de 283 g (figure 3.12)

3.2.4.2. Approche théorique

Une approche théorique pour quantifier le transfert de masse de TCE de la zone non saturée vers la nappe a été utilisée. Elle consiste en l'application de la solution analytique de Johnson et Pankow (1992) (cf. § 1.2.3.2.4). Pour ce faire, nous avons supposé qu'un domaine circulaire soit une représentation adéquate pour la migration radiale des vapeurs. Vu la variation des dimensions caractéristiques du domaine contaminé par les vapeurs (L_k et B_k), et aussi l'évolution temporelle de la concentration au-dessus de la frange capillaire, nous avons déterminé le flux diffusif/dispersif $dF_{diff/disp}$ passant dans la nappe sur un élément de surface dS (figure 3.11) :

$$dF_{diff/disp} = 2 \frac{C_g^{CF}}{H} \cdot \varepsilon \sqrt{\frac{(D_w^e + \alpha_T \cdot u_{CF}) \cdot u_{CF}}{\pi \cdot L_k}} \cdot dS \quad (3.1)$$

$$dF_{diff/disp} = \lambda \cdot C_g^{CF} \frac{1}{\sqrt{L_k}} L_k dB_K \quad (3.2)$$

avec B_K varie entre $-R$ et $+R$, λ est une constante :

$$\lambda = 2 \frac{\varepsilon}{H} \sqrt{\frac{(D_w^e + \alpha_T \cdot u_{CF}) \cdot u_{CF}}{\pi}} \quad (3.3)$$

et B_K est défini par (figure 3.13) :

$$L_k = 2 \cdot \sqrt{R^2 - B_k^2} \quad (3.4)$$

Dans l'équation (3.1), tous les paramètres ($\eta, H, D_w^e, \alpha_T, u_{CF}$) sont supposés être constants. Le flux de TCE $F_{diff/disp}$ transféré vers la nappe à travers la frange capillaire depuis un domaine pollué de rayon R avec une concentration C_{CF}^g est obtenu par intégration de l'élément de flux donné par l'équation (3.2) :

$$F_{diff/disp} = \sqrt{2} \lambda C_{CF}^g \int_{-R}^R (R^2 - B_k^2)^{\frac{1}{4}} dB_k \quad (3.5)$$

et en utilisant la symétrie du domaine, nous écrivons :

$$F_{diff/disp} = 2\sqrt{2} \lambda C_{CF}^g \int_0^R (R^2 - B_k^2)^{\frac{1}{4}} dB_k \quad (3.6)$$

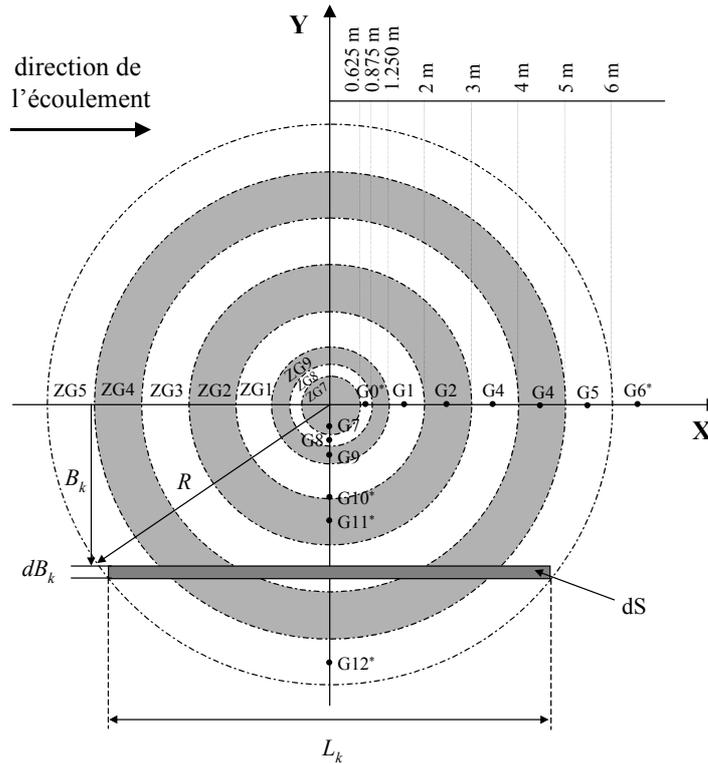


Figure 3.11 : Représentation schématique de la méthode utilisée pour la détermination de l'élément de flux vers la nappe

Pour calculer $F_{diff/disp}^i$, nous distinguons huit différentes zones ZGi en forme d'anneaux concentriques (figure 3.11). Pour chaque zone, nous supposons à un temps donné que la concentration en vapeurs mesurée au point Gi est représentative pour cette zone. Notons que la concentration varie en fonction de la surface de l'élément dS . Pour estimer le flux de TCE $F_{diff/disp}^i$ pour la zone ZGi en tenant compte de cette variation, nous appliquons la décomposition suivante basée sur l'équation (3.6) :

$$F_{diff/disp}^i = 2\sqrt{2} \lambda . C_{CF}^{ZGi} \left\{ \int_0^{R_{ZGi}^{ext}} ((R_{ZGi}^{ext})^2 - B_k^2)^{\frac{1}{4}} dB_k - \int_0^{R_{ZGi}^{int}} ((R_{ZGi}^{int})^2 - B_k^2)^{\frac{1}{4}} dB_k \right\} \quad (3.7)$$

avec R_{ZGi}^{ext} et R_{ZGi}^{int} sont respectivement le rayon intérieur et extérieur de la zone ZGi. En introduisons une fonction intégrale suivante qui dépend du rayon du domaine pollué :

$$I(R) = \int_0^R (R^2 - B_k^2)^{\frac{1}{4}} dB_k \quad (3.8)$$

le flux de TCE $F_{diff/disp}^i$ pour la zone ZGi peut s'écrire alors

$$F_{diff/disp}^i = \sqrt{2} \lambda . C_{CF}^{ZGi} \left\{ I(R_{ZGi}^{ext}) - I(R_{ZGi}^{int}) \right\} \quad (3.9)$$

Le flux total à un temps donné est la somme des flux de TCE pour les zones ZGi :

$$F_{diff/dis} = 2\sqrt{2} \cdot \lambda \cdot \left\{ \begin{array}{l} C_{CF}^{ZG5} \cdot (I(6m) - I(5m)) + C_{CF}^{ZG4} \cdot (I(5m) - I(4m)) + C_{CF}^{ZG3} \cdot (I(4m) - I(3m)) \\ + C_{CF}^{ZG2} \cdot (I(3m) - I(2m)) + C_{CF}^{ZG1} \cdot (I(2m) - I(1,25m)) + C_{CF}^{ZG9} \cdot (I(1,25m) \\ - I(0,875m)) + C_{CF}^{ZG8} \cdot (I(0,875m) - I(0,625m)) + C_{CF}^{ZG7} \cdot I(0,625m) \end{array} \right\} \quad (3.10)$$

avec C_{CF}^{ZGi} est la concentration en gaz de TCE au point Gi à 1,7 m de profondeur (0,05 m au-dessus du haut de la frange capillaire).

L'application de l'équation (3.10) nécessite l'estimation de la dispersivité verticale α_T , la vitesse moyenne de l'eau dans la frange capillaire u_{FC} et le coefficient de diffusion effective de TCE D_w^e .

Une analyse de sensibilité sur la dispersivité verticale a été réalisée en utilisant une gamme de valeurs de la littérature. McCarthy et Johnson (1993) ont utilisé une valeur de 1 mm pour un sable très proche de celui de SCERES, de 0,5 mm de diamètre moyen des grains. Johnson et Pankow (1992) ont trouvé une valeur de 0,226 mm en calant un modèle numérique sur une expérience de dissolution de Schwille (1988). Par ailleurs, Loyek (1998) a établi une relation entre le rayon moyen des grains r et la dispersivité ($\alpha_T = 0,289 \cdot r$). Pour notre sable H2F, l'application de cette formule donne une valeur de 0,062 mm.

Dans la frange capillaire, la variation de la teneur en air produit une variation de la perméabilité relative pour la phase aqueuse et conduit ainsi à une variation de la vitesse de l'eau avec la profondeur. Au niveau de la limite supérieure de la frange capillaire, la vitesse de l'eau est négligeable, et au niveau de la limite inférieure, la quasi-totalité des pores sont saturés en eau, et l'eau se déplace presque à la vitesse de la nappe. La perméabilité relative a été évaluée en déterminant les paramètres du modèle de van Genuchten par calage de ce dernier sur le profil hydrique mesuré sur SCERES ($n = 2,42$; $\alpha = 9,7 \times 10^{-4} Pa^{-1}$). En utilisant la loi de Darcy pour un écoulement en condition non saturée et en appliquant la fonction de perméabilité relative du modèle de Mualem/van Genuchten (Parker et al., 1987), un profil de vitesse dans la frange capillaire est calculé pour un gradient hydraulique de la nappe de 0,003 m/m. La valeur moyenne de la vitesse sur ce profil a été déterminée à 0,1 m/j.

Le coefficient de diffusion aqueuse de TCE est obtenu en utilisant une corrélation empirique pour la diffusion en milieu poreux de Millington et Quirk (1960) et une relation de Worch (1993) exprimant la dépendance du coefficient de diffusion aqueuse de TCE en fonction de la

température. Pour une température de $16,2^{\circ}\text{C}$ (température moyenne au toit de la nappe), il est de $1,27 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{j}$.

3.2.4.3. Comparaison entre l'approche expérimentale et théorique

La comparaison entre la masse expérimentale de TCE transférée vers la nappe et celle calculée par la méthode théorique ci-dessus (équation 3.10) est présentée sur la figure 3.12. Pour les différentes valeurs de dispersivité verticale utilisées, les masses totales de TCE varient entre 122 g (diffusion moléculaire pure) et 364 g ($\alpha_T = 1 \text{ mm}$) correspondant respectivement à des flux maximum de 5 et 16 g/j.

La valeur de dispersivité verticale optimale donnant le moindre d'écart par rapport aux données expérimentales est de 0,43 mm (figure 3.23).

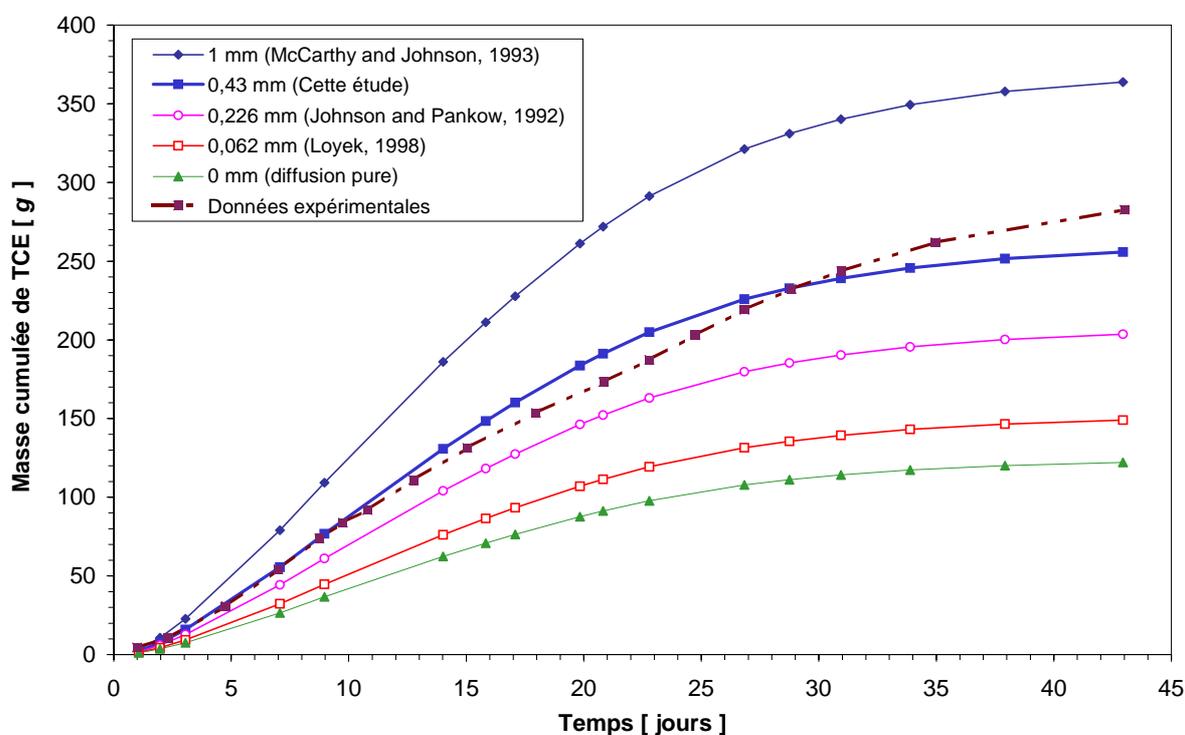


Figure 3.12 : Masses cumulées de TCE passant dans la nappe en fonction de la dispersivité transversale

Cette dispersivité verticale est du même ordre de grandeur du diamètre moyen du sable H2F. Pour cette valeur, la masse de TCE passant dans la nappe par dispersion est de l'ordre de 256 g correspondant à un flux maximum d'environ 11 g/j. Cette masse est comparable avec celle recueillie au déversoir aval du bassin SCERES (soit une masse totale de 283 g et un flux de 14 g/j). Ces résultats montrent que le transfert de masse de la zone non saturée vers la

nappe est régit à la fois par la diffusion moléculaire et la dispersion verticale. Dans notre cas, ces deux mécanismes ont une contribution presque égale. Notons que la valeur de la dispersivité verticale pour le transport à travers la frange capillaire est supérieure à celle dans le milieu saturé. Ceci est généralement attribué à la présence des bulles d'air qui font croître la tortuosité du milieu poreux et qui peuvent aussi fonctionner comme des chambres de brassage vu la domination de la diffusion gazeuse sur la diffusion aqueuse. En effet, la dispersivité transversale, dans le cas d'un milieu poreux homogène, est généralement considérée comme étant égale à 1/20 la dispersivité longitudinale (Spitz, 1985). De ce fait, la dispersivité transversale de notre sable H2F est de l'ordre de 0,05 *mm*.

3.2.5. Détermination du flux de TCE vers l'atmosphère

Le flux des vapeurs TCE quittant SCERES vers l'atmosphère a été mesuré à différentes distances de la source de pollution et en des dates choisies après l'injection de TCE grâce au dispositif décrit au paragraphe 2.1.3.3.5. Les valeurs de ce flux sont comparées à celles obtenues par une approche semi-expérimentale basée sur la loi de Fick.

Des mesures à l'intérieur du dispositif ont montré que la distribution des concentrations semble effectivement être homogène. La concentration maximale observée dans le caisson après 1 heure de pompage est de l'ordre de 100 *ppmv*. Bien que cette concentration soit relativement faible par rapport à celles observées en zone non saturée (plusieurs milliers de *ppmv* à 0,25 *m*), sa contribution au flux vertical expérimental de TCE est considérée.

Le flux semi-expérimental de vapeurs de TCE vers l'atmosphère a été estimé en utilisant la méthode décrite au paragraphe 2.1.3.3.5. Nous supposons que ce flux vertical est gouverné uniquement par la diffusion moléculaire, et que les gradients de concentration ne varient pas en profondeur (le gradient entre 50 et 25 *cm* est utilisé à la place de celui entre 25 *cm* et la surface du sol).

Les flux mesurés grâce au dispositif expérimental concordent assez bien avec ceux calculés en utilisant la loi de Fick et les gradients de concentration mesurés, malgré le rapport maximum de 1,6 observé un mois après le déversement au point G1 (tableau 3.1). Le rapport moyen entre les flux diffusifs calculés et les flux expérimentaux est de 1,19. Ce résultat suggère que, dans le cas de cette expérience, la diffusion est le mécanisme principal du transport des vapeurs de TCE vers l'atmosphère, et que le flux advectif peut être négligé. Cette expérience souligne également que le dispositif expérimental utilisé n'accroît pas le transport advectif des vapeurs de TCE.

Point de mesure de gaz	Date [j]	Flux mesuré [g/m ² /j]	Flux calculé [g/m ² /j]	Flux calculé/flux mesuré
G1	3	5,64	8,44	1,5
G1	5	7,35	7,78	1,1
G1	20	4,42	5,70	1,3
G1	30	1,60	2,54	1,6
G1	44	0,27	0,29	1,1
G2	20	4,06	4,39	1,1
G2	30	1,62	2,07	1,3
G2	44	0,30	0,27	0,9
G3	20	2,41	2,67	1,1
G3	30	1,03	1,01	1,0
G4	30	0,67	0,77	1,1

Tableau 3.1 : Flux de vapeurs de la zone non saturée vers l'atmosphère : approche expérimentale et théorique

A chaque point de mesure de gaz, un flux de TCE vers l'atmosphère par unité de surface a été calculé grâce à la loi de Fick pour différents temps. L'intégration en espace et en temps de ces flux a été réalisée en utilisant une interpolation spatiale, et a permis d'estimer la masse totale de TCE transférée vers l'atmosphère. Le volume total calculé est de l'ordre de 5,4 l (figure 3.13), excédant ainsi le volume déversé. Ceci est dû aux incertitudes de mesure, aux hypothèses de calcul (*ex.* profil de concentration linéaire) et aux erreurs liées à l'interpolation du champ de concentration. Un flux total maximal de l'ordre de 340 g/j a été observé à 10 jours après le déversement de TCE (figure 3.13).

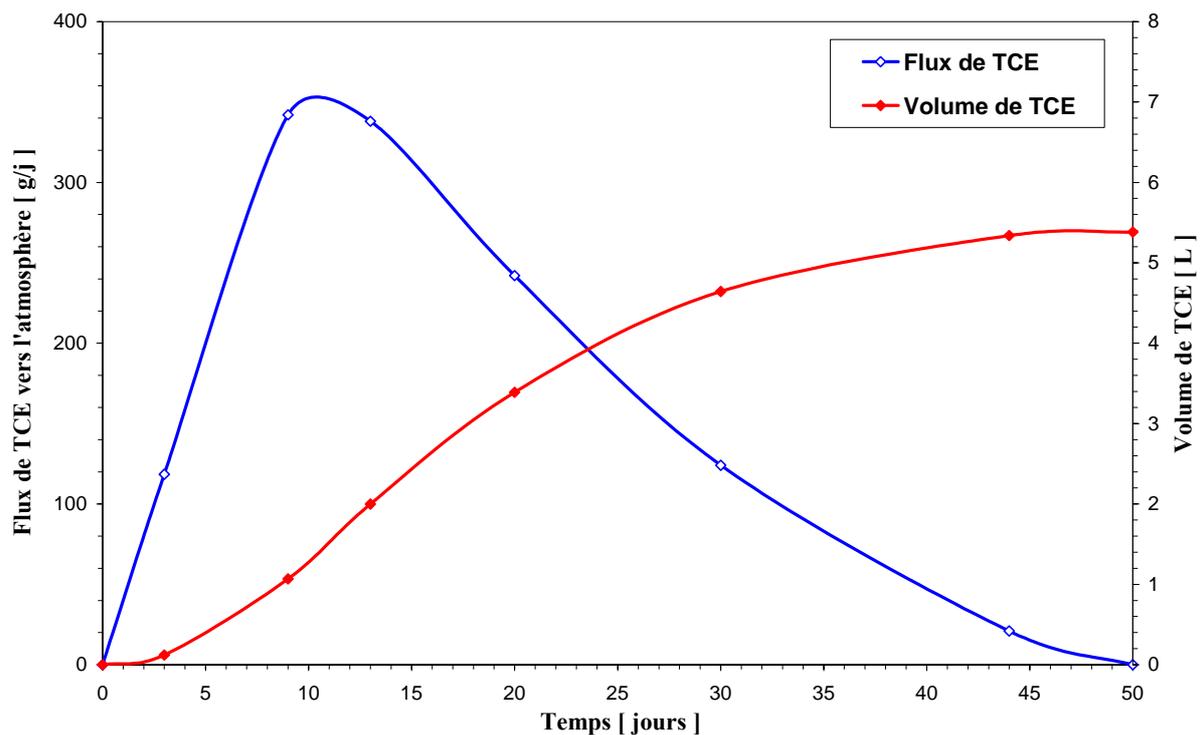


Figure 3.13 : Flux et masse de TCE partant vers l'atmosphère sur la totalité du bassin obtenus par la méthode théorique

3.3. DISSOLUTION DES VAPEURS

Cette seconde expérience sur SCERES a été réalisée à partir du 08/10/1999. Il s'agissait de créer une source de pollution de TCE limitée à la zone non saturée. Une fois que le panache des vapeurs est bien développé dans la zone non saturée, un arrosage contrôlé est appliqué permettant le lessivage des vapeurs de TCE. Le but de cet essai est de déterminer l'effet du passage du front d'eau sur les concentrations en TCE dans la zone non saturée et la frange capillaire, et d'évaluer l'impact des précipitations sur la pollution de la nappe suite à la dissolution des vapeurs de TCE.

3.3.1. Déroulement de l'expérimentation

Dans cet assai, seulement 3 l de TCE ont été déversés pour éviter que le produit en phase atteigne la nappe. Théoriquement, le corps d'imprégnation s'arrêterait à 75 cm au-dessus du toit de la nappe en prenant une saturation résiduelle de 3 %. Les conditions hydrauliques sont les mêmes que celles employées dans le déversement précédent (cf. § 3.2.1).

L'arrosage d'une durée de 6,5 heures a été réalisé 10 jours après le déversement, grâce à deux arroseurs placés à 1 m de part et d'autre du foyer de pollution dans le sens transversal à

l'écoulement. Des pluviomètres, placés à différentes distances de l'endroit de l'injection, ont permis de suivre les quantités d'eau tombées pendant l'arrosage du bassin (tableau 3.2).

Zone	Rayon [m]	Points de gaz concernés [-]	Hauteur H ₂ O moyenne [mm]	Intensité [mm/j]
1	0 - 2	G7, G8, G9, G1	68	251
2	2 - 3	G2	53	195
3	3 - 4	G3	45	166
4	4 - 5	G4	34	125

Tableau 3.2 : Répartition de l'eau de l'arrosage en fonction de l'éloignement par rapport à la source de pollution

L'évolution temporelle profil hydrique a été mesurée au moyen de la sonde TDR (cf. figure 2.9). Ce tube est situé à proximité du point de mesure A2 où une quantité d'eau de l'ordre de 60 mm a été relevée. La figure 3.14 montre que le front d'eau s'est infiltré très rapidement, et atteint la frange capillaire entre 15 à 22 heures après le début de l'arrosage.

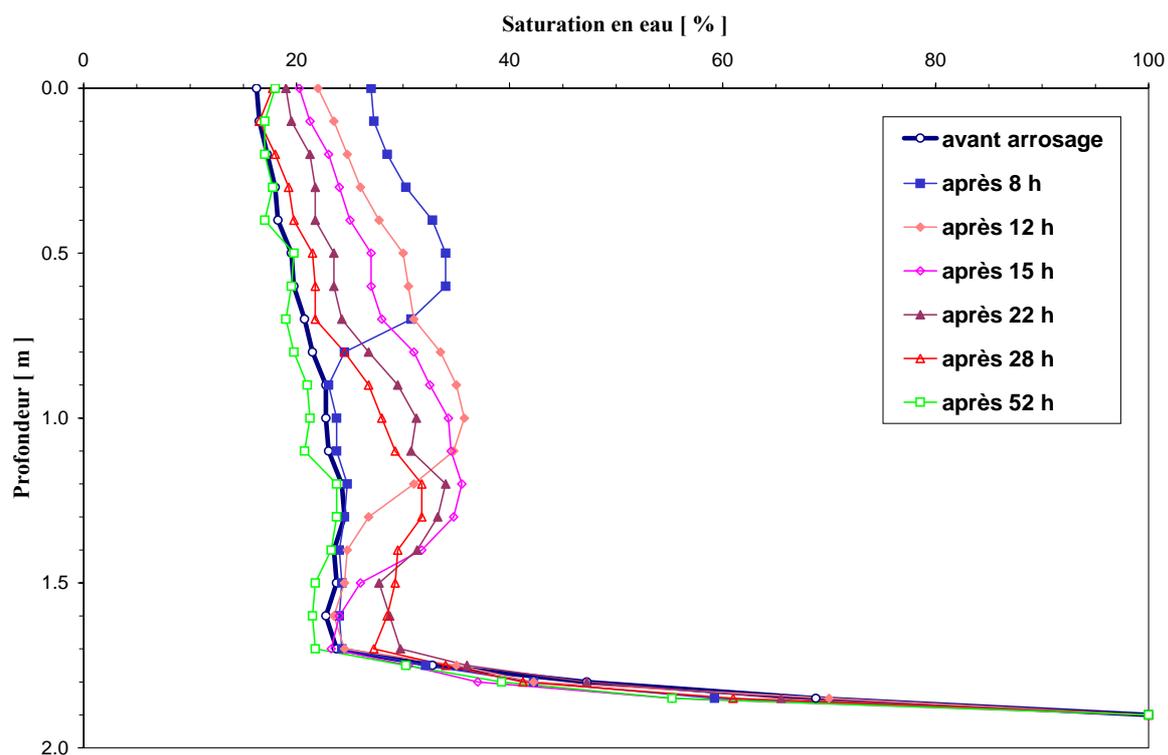


Figure 3.14 : Profils hydriques mesurés dans la zone non saturée de SCERES

3.3.2. Impact de l'arrosage sur les concentrations en vapeurs

La température moyenne observée à 1,7 m de profondeur est de 14,4°C, donc plus faible que celle observée dans l'expérience précédente. L'extension du domaine contaminé par les

vapeurs avant l'arrosage était de l'ordre de 5 m avec des concentrations maximales observées à 0,75 m de la source de l'ordre de 39000 ppmv. Les profils de concentrations, représentés dans la figure 3.15 mettent en évidence, comme pour le déversement précédent, l'effet de densité de vapeurs et le transfert de masse de vapeurs de TCE vers l'atmosphère. L'intégration de ces profils, a donné une masse totale de TCE dans la zone non saturée de l'ordre de 1,03 kg.

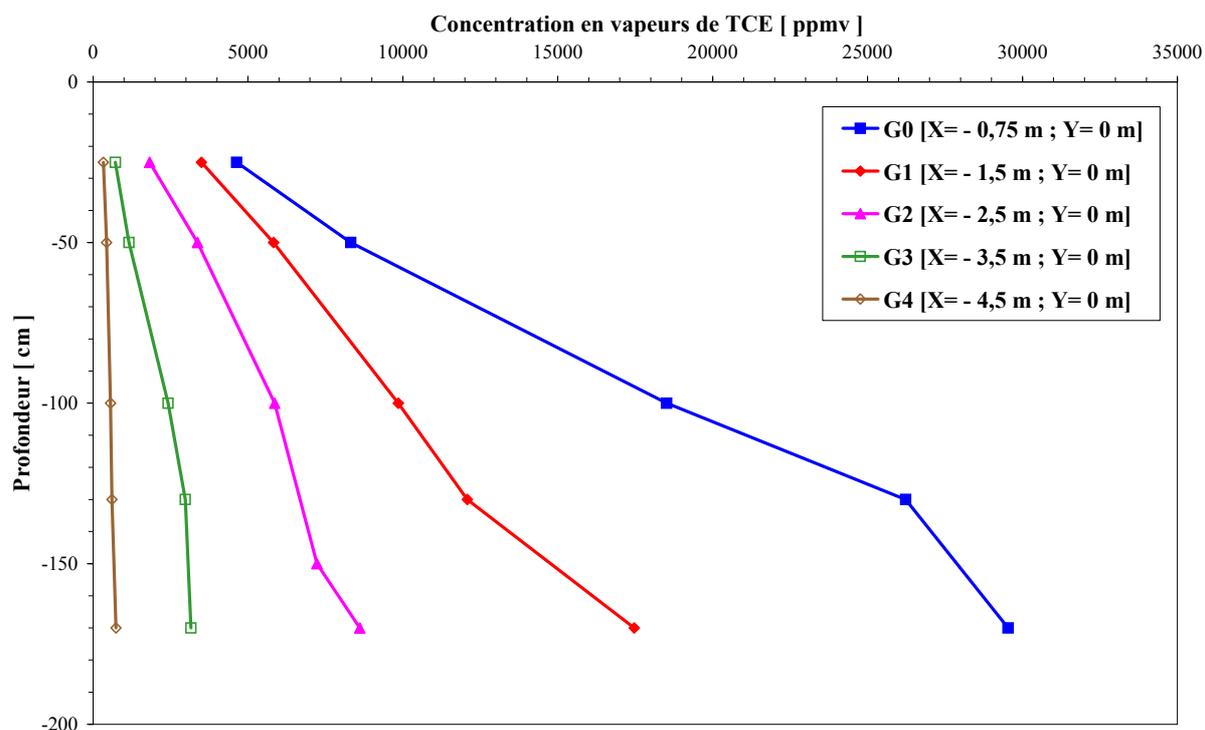


Figure 3.15 : Profils de concentrations mesurées dans SCERES avant l'arrosage et 10 jours après le déversement suivant l'axe de l'écoulement ($Y=0$)

La figure 3.16 donne l'évolution des concentrations en TCE vapeurs dans le sens de l'écoulement à plusieurs distances de la source de pollution. Elle montre que les concentrations à proximité de la source ont subi une chute significative après l'arrosage. A titre d'exemple, la concentration au point G0 passe de 29 000 ppmv à 23 000 ppmv au bout d'un jour seulement. Toutefois, cette chute de concentration a été observée au point G0 bien avant cet événement ; en effet la concentration en G0 a baissé de 38000 ppmv à 29 500 ppmv entre le 6^{ème} jour et un jour avant l'arrosage. Ceci tend à montrer que cette diminution de concentration est due à la fois à l'arrosage et à l'épuisement du corps d'imprégnation. A partir d'une distance de 3,5 m de la source, la concentration en TCE ne diminue pas sensiblement. Ceci s'explique par la faiblesse de la quantité d'eau d'arrosage tombée dans cette zone et par le fait que l'épuisement de la source ne se fait pas sentir rapidement à cette distance.

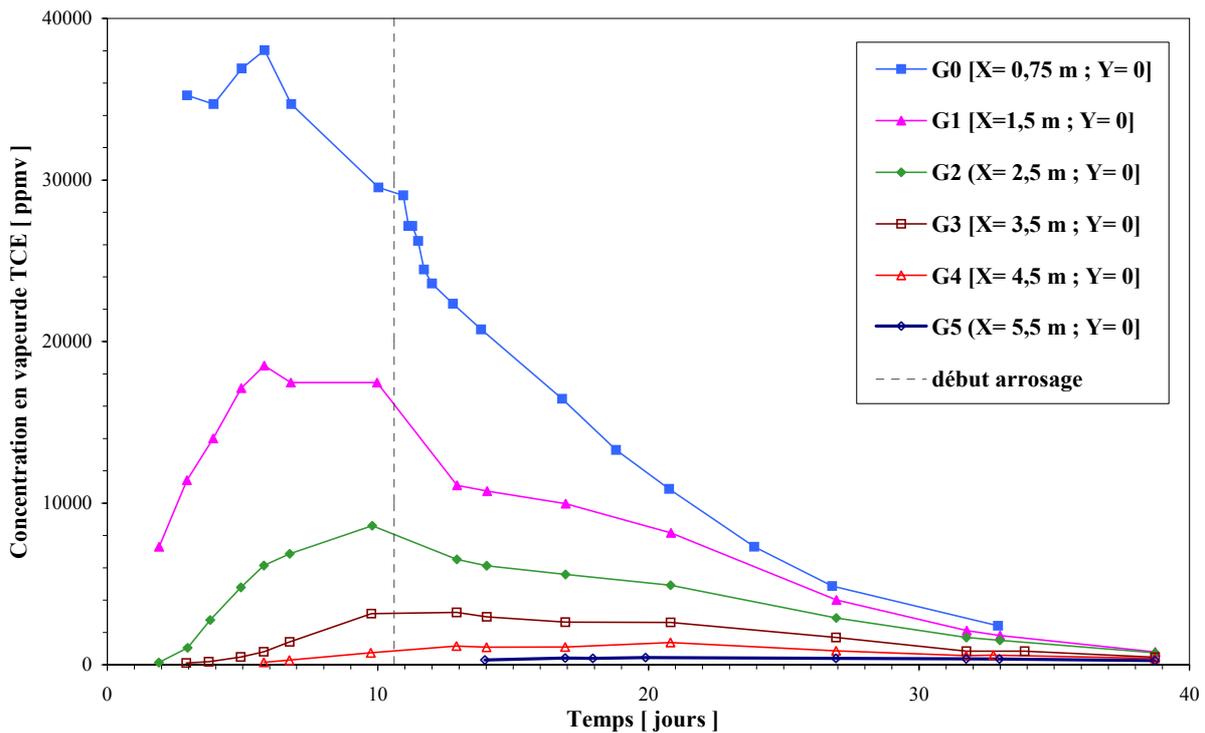


Figure 3.16 : Concentrations en vapeurs de TCE à 1,7 m de profondeur et dans l'axe de l'écoulement ($Y=0$)

3.3.3. Transfert de la pollution vers la nappe à travers la frange capillaire

La propagation du front de TCE dissous entraîné par la percolation de l'eau de l'arrosage a été suivi dans la frange capillaire au moyen de bougies poreuses mises en place à 1,85 m et 1,95 m de profondeur (cf. figure 2.9).

La figure 3.17 illustre l'évolution temporelle des profils de concentrations de traces dissoutes dans la frange capillaire au point de mesure A2 situé à 1 m du centre de la source de pollution. Les profils de concentrations observés dans les autres points de mesures montrent un comportement analogue avec une forte décroissance des concentrations maximales au voisinage de la frange capillaire en s'éloignant du corps d'imprégnation. Les concentrations en eau dans la zone non saturée à 1,7 m et 1,3 m de profondeur sont calculées à partir des concentrations en gaz en supposant un équilibre parfait basé sur la loi de Henry entre ces deux phases. Toutes les concentrations sont normalisées par la solubilité du TCE dans l'eau, qui est de l'ordre de 1300 mg/l.

Avant l'arrosage, un fort gradient de concentration dans la frange capillaire est relevé (fait remarqué dans l'essai précédent). A titre d'exemple, la concentration à 1,95 m ne représentait

que 17 % de la solubilité au point A2, et les concentrations observées à 5 cm en dessous du toit de la nappe sont nulles quelque soit la distance de la source (figure 3.17).

L'influence de l'infiltration de l'eau de l'arrosage sur les profils de concentration est assez significative. Une forte augmentation des concentrations en traces dissoutes de TCE dans la frange capillaire à une profondeur de 1,85 m et 1,95 m a été observée au bout de 1,4 jours après le début de l'arrosage. Au point A2 situé à 1 m, par exemple, la concentration à 1,95 m est passée de 222 mg/l avant l'arrosage à 500 mg/l (soit de 17 % de la solubilité à 39 %) après 1,4 jours de l'arrosage. Les concentrations dans la phase gazeuse en haut de la frange capillaire ont baissé considérablement. A titre d'exemple, au point A2 et à 1,7 m de profondeur, la concentration normalisée est passée de 55 % avant l'arrosage à environ 35 % après 1,4 jours de l'arrosage. Les concentrations à 1,85 m sont restées quasi-stables, du fait que dans cette zone, un équilibre entre les deux phases serait atteint. Au point A2, les concentrations à 1,85 m sont plus faibles que celles observées à 1,95 m. Il se peut qu'à la profondeur de 1,85 m, il y ait un échange de phase de l'eau chargée en TCE vers le gaz fortement appauvri en vapeurs lors du passage du front.

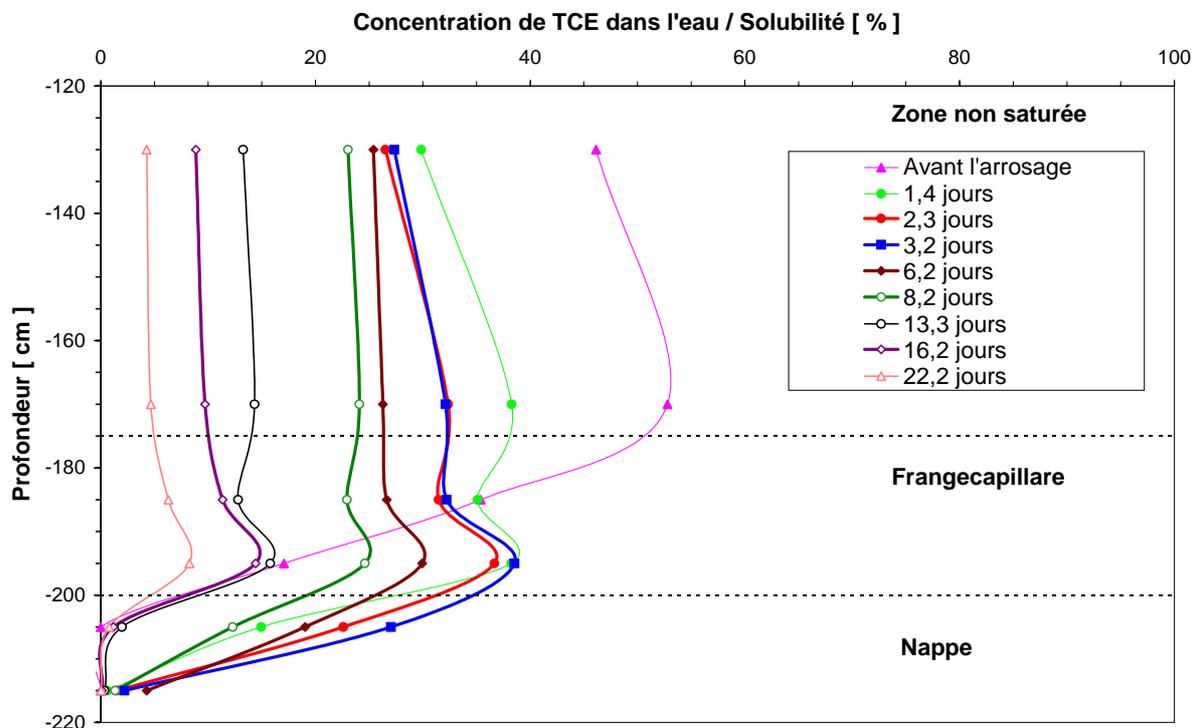


Figure 3.17 : Profils de concentrations au point de mesure A2 ($x=0$; $y=1$ m)

L'effet de l'arrosage devient négligeable après 3 à 6 jours, vu l'allure des profils de concentrations dans la frange capillaire. Après cette date, les concentrations de TCE mesurées dans la zone non saturée et dans la frange capillaire chutent fortement dans l'ensemble des points de mesure. Le transport de masse de TCE vers la zone saturée est essentiellement gouverné par la dispersion à travers la partie inférieure de la frange capillaire, laquelle est fortement contaminée en TCE dissous. La pollution dans la frange capillaire persiste pendant longtemps. Ceci est dû au fait que la vitesse d'écoulement d'eau dans cette zone est relativement faible par rapport à la vitesse de la nappe, et à la faiblesse du processus de diffusion dans cette région. Le transfert de masse depuis la frange capillaire vers la zone non saturée ou bien vers la zone saturée par diffusion/dispersion est un processus assez lent et exige des durées importantes. Ceci explique l'inversement du gradient de concentration permettant l'alimentation de la zone non saturée à partir du TCE dissous dans la frange capillaire après environ deux semaines de l'arrosage (figure 3.17).

3.3.4. Confrontation de la concentration entre le front d'infiltration d'eau et la phase gazeuse

Pendant l'avancement du front d'eau, le transport de TCE dissous vers la zone saturée a été dominé par l'advection. En supposant qu'il y a un équilibre entre l'eau en mouvement vertical et la phase gazeuse, les concentrations de TCE mesurées à 1,7 m de profondeur doivent être observées aux profondeurs de 1,85 m et de 1,95 m. Le tableau 3.3 donne l'évolution des concentrations de TCE dissous mesurées à 1,7 m de profondeur et dans la frange capillaire pendant l'infiltration de l'eau en fonction du temps et de l'espace.

	Point A1			Point A2			Point A3		
	$C_w^{1,7m}$ [mg/l]	$\frac{C_w^{1,85m}}{C_w^{1,7m}}$ [%]	$\frac{C_w^{1,95m}}{C_w^{1,7m}}$ [%]	$C_w^{1,7m}$ [mg/l]	$\frac{C_w^{1,85m}}{C_w^{1,7m}}$ [%]	$\frac{C_w^{1,95m}}{C_w^{1,7m}}$ [%]	$C_w^{1,7m}$ [mg/l]	$\frac{C_w^{1,85m}}{C_w^{1,7m}}$ [%]	$\frac{C_w^{1,95m}}{C_w^{1,7m}}$ [%]
avant arrosage	773	71	46	686	67	32	298	77	2
après 1,4j	610	80	68	497	92	100	249	89	85
après 2,3j	571	80	91	421	97	113	223	97	93
après 3,2j	559	81	100	417	100	120	224	88	85
moy.	-	80	86	-	96	111	-	91	88

Tableau 3.3 : Déplacement et évolution du front de pollution de TCE à travers la frange capillaire dans le temps

Le rapport moyen des concentrations normalisées est compris entre 80 et 111 %. Ceci indique que le front d'infiltration d'eau occasionné par l'arrosage et la phase gazeuse en haut de la frange capillaire ont atteint éventuellement un état d'équilibre. Par ailleurs, Cho et al. (1993) ont observé dans leur expérience sur colonne de laboratoire que les concentrations en TCE dissous en haut de la frange capillaire sont seulement de 20 % à 40 % de la concentration d'équilibre lorsque l'intensité de précipitations varie entre 0,76 mm/h et 2,8 mm/h. Ils ont expliqué ce comportement par l'instabilité du front d'infiltration, qui peut affecter le transport de soluté et le transfert de masse. Dans notre expérience, il semblerait que l'infiltration de l'eau à travers le milieu poreux soit relativement uniforme permettant d'avoir des conditions d'équilibre avec l'air du sol contaminé à 1,7 m de profondeur.

3.3.5. Degré et extension de la pollution dans la zone saturée

L'effet de l'arrosage sur l'entraînement du TCE dissous vers la nappe a été suivi au moyen de cannes implantées dans la nappe à trois sections différentes (S1, S2 et S3) en fonction de l'éloignement de la source (*cf.* figure 2.9). L'évolution temporelle des concentrations en TCE dissous au niveau de ces sections de mesure est donnée par les figures 3.18, 3.19 et 3.20.

Au niveau de la section de mesure S1 (*cf.* figure 2.9), les concentrations en TCE dans l'eau mesurées à 2,05 m de profondeur étaient nulles dans l'expérience précédente (*cf.* § 3.2.3.2). Dans cette expérience, l'arrosage contrôlé sur SCERES a causé une pollution sérieuse de la nappe. A 2,05 m de profondeur, les concentrations maximales ont été observées environ 3 jours après l'arrosage (figure 3.18). A titre d'exemple, au point de mesure A2, la concentration maximale était de 240 mg/l correspondant à 18 % de la solubilité du TCE. L'extension latérale maximale de la pollution dans la nappe est entre 2 et 2,5 m de rayon, vu que la concentration est nulle au point A6 situé à 2,5 m de la source. Cette extension est du même ordre que la zone fortement contaminée par les vapeurs. A une profondeur de 2,05 m, la concentration maximale est observée au point A1, qui est le point le plus proche de la source, cette concentration représente environ 30 % de la solubilité. Au point de mesure A3, la concentration mesurée est de l'ordre de 10 % de la solubilité de TCE. Ces concentrations sont significatives en comparaison avec les normes de potabilité (figure 3.18).

Au niveau de la section de mesure S2, les concentrations mesurées indiquent une pollution sérieuse de la zone non saturée suite à la dissolution des vapeurs de TCE par le front d'infiltration d'eau (figure 3.19). La largeur du domaine contaminé au niveau de cette section est de plus de 2,5 m. Les pics de concentrations sont beaucoup plus élevés que ceux de la

section S1, où seulement une partie du panache de vapeurs située en amont de la source contribue à la pollution de la nappe. La concentration maximale est observée au point de mesure le plus proche de l'axe central de l'écoulement. Au point E1, la concentration en TCE dissous est de l'ordre de 450 mg/l , tandis qu'à une distance de $2,5 \text{ m}$ de l'axe, la concentration est d'environ 150 mg/l (figure 3.19). Par ailleurs, l'extension verticale de la pollution dans la nappe est de 20 cm , et l'arrosage a causé une pollution de la nappe pendant une période de 70 jours.

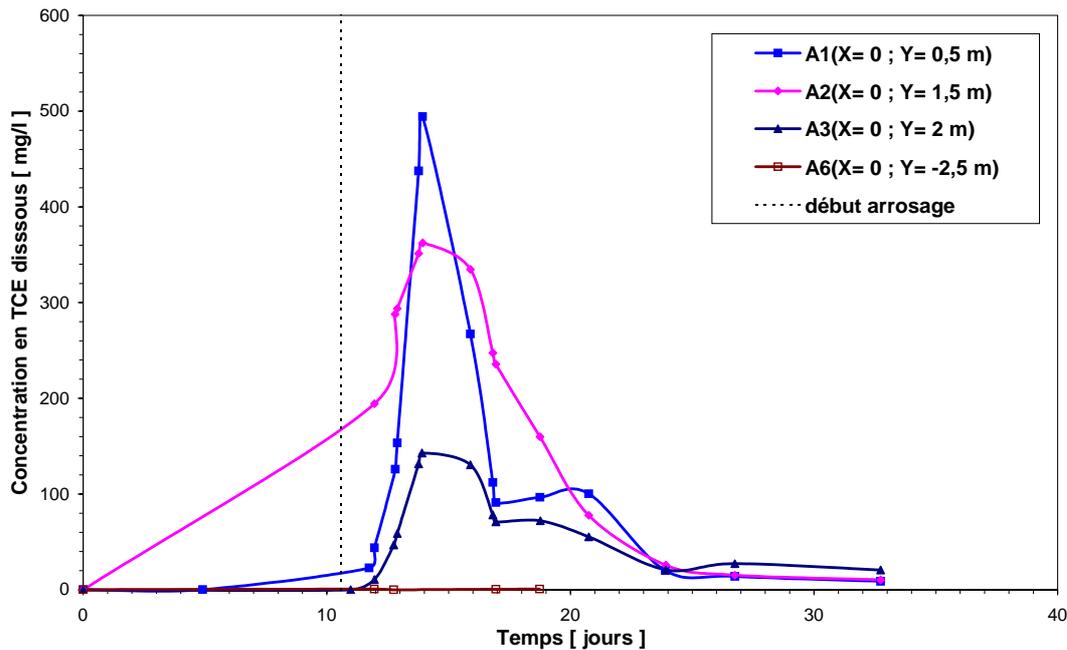


Figure 3.18 : Concentrations en TCE dissous dans la nappe au niveau de la première section à une profondeur de $2,05 \text{ m}$: effet de l'arrosage

Au niveau de la section de mesure S3, la pollution de la nappe par le TCE est plus significative que celle observée dans l'expérience précédente (cf. § 3.2.3.2), avec une extension latérale de l'ordre de 6 m . Les concentrations maximales sont de l'ordre de 190 mg/l au point BD1 et 40 mg/l au point BG2, relevées entre 38 et 42 jours après le déversement (figure 3.20). Notons que les concentrations en TCE observées à la section S3 sont plus faibles que celles à la section S2. A titre d'exemple, à une distance de $1,5 \text{ m}$ de l'axe central d'écoulement, la concentration maximale en TCE passe de 325 mg/l au point E5 à 190 mg/l au point BD1. Cette diminution importante de la concentration ne peut pas être expliquée seulement par l'effet de la dispersion hydrodynamique, elle est due principalement au transfert de masse depuis la nappe vers la zone non saturée en aval du panache de vapeurs de TCE.

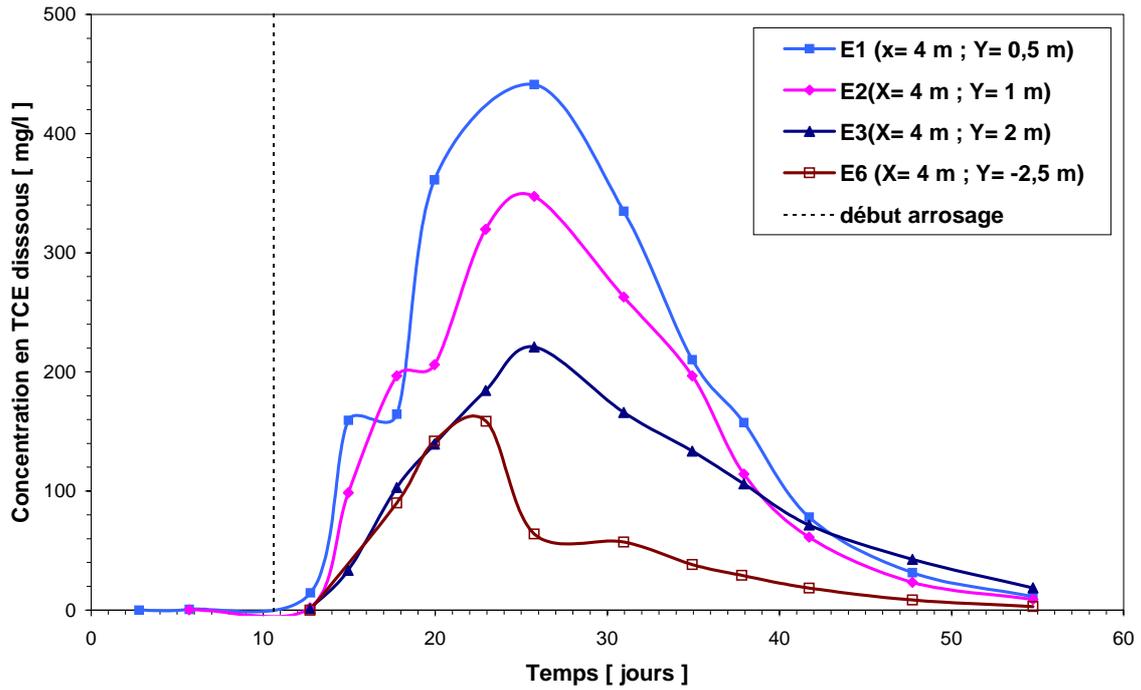


Figure 3.19 : Concentrations en TCE dissous dans la nappe au niveau de la section à 4 m à une profondeur de 2,05 m : effet de l'arrosage

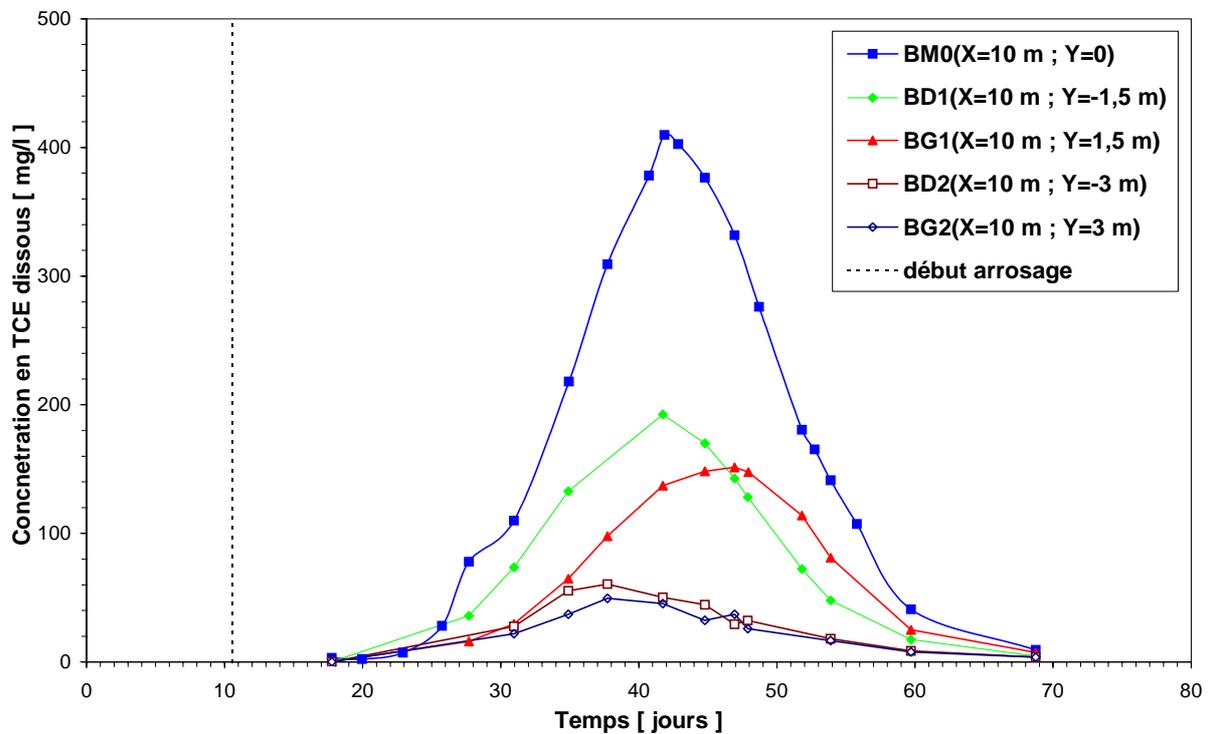


Figure 3.20 : Evolution des concentrations en TCE dissous dans la nappe au niveau de la section à 10 m à une profondeur de 2,05 m : effet de l'arrosage

3.3.6. Détermination du transfert de masse de TCE vers la nappe

Les concentrations en TCE dissous mesurées au déversoir aval au niveau de la sortie du bassin étaient plus élevées que celles observées pendant le déversement précédent avec une concentration maximale de $4,5 \text{ mg/l}$. La masse totale récupérée à la sortie du bassin, calculée en intégrant la courbe de sortie par la méthode des trapèzes, a été estimée à $1,13 \text{ kg}$. Elle comprend à la fois l'apport des vapeurs lessivées par l'eau de l'arrosage et celui de la dispersion verticale des vapeurs de TCE à travers la frange capillaire. Le flux maximum observé est de l'ordre de 53 g/j , et a été observé environ 43 jours après le déversement.

Le flux de masse de TCE entraîné par le passage du front d'infiltration d'eau a été calculé pour les différentes zones d'arrosage distinguées dans le tableau 3.2. Le flux est considéré comme étant égal au produit des vitesses d'infiltration d'eau à la profondeur de $1,7 \text{ m}$, déterminées en utilisant le code Hydrus de simulation de l'écoulement d'eau en zone non saturée, par la concentration en TCE dans l'eau à la même profondeur. Cette concentration est obtenue en supposant l'équilibre entre la phase aqueuse et la phase gazeuse. Le flux maximum est de l'ordre de 600 g/j , et a été observé environ 20 heures après l'arrosage (figure 3.21).

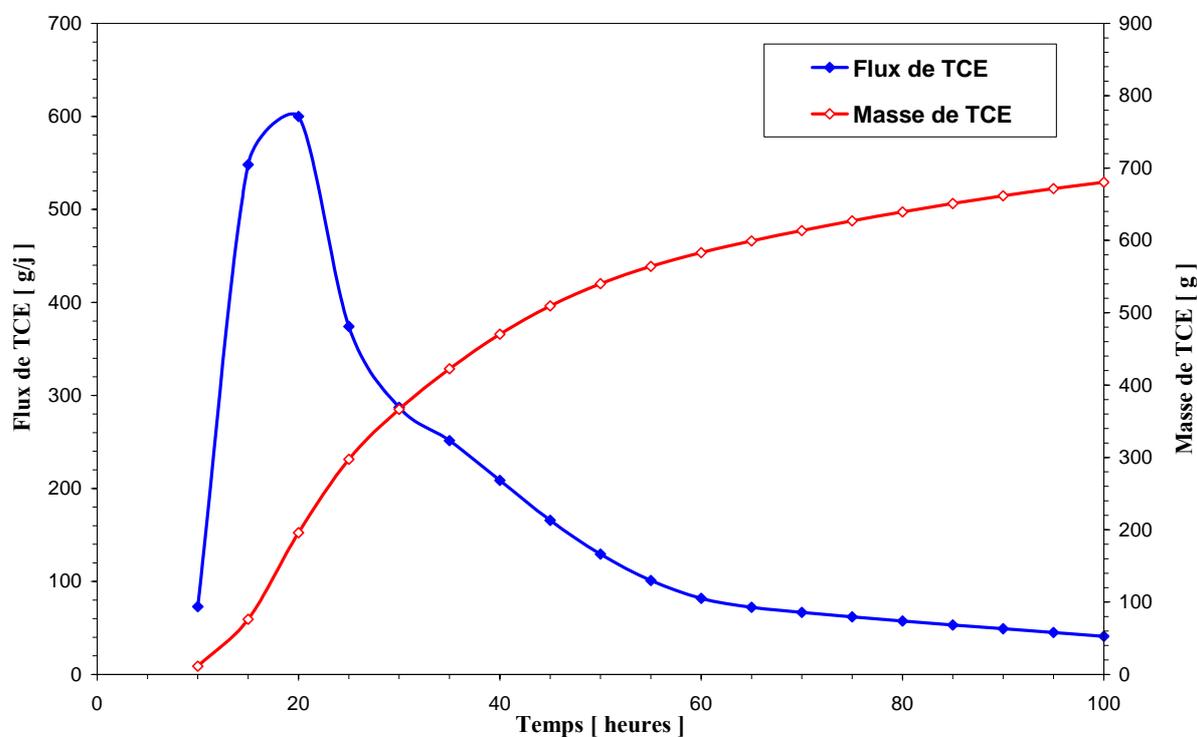


Figure 3.21 : Flux journalier et masses cumulées en fonction du temps : impact de l'arrosage

La masse totale passant dans la nappe environ 4 jours après l'arrosage est de l'ordre de 680 g (cf. figure 3.21). Elle représente environ 60 % de la masse récupérée au niveau du déversoir aval. La différence est supposée provenir de la dispersion verticale de la pollution en TCE à travers la frange capillaire et de l'écoulement résiduel lent de l'eau de l'arrosage. L'apport de la dispersion verticale de vapeurs est significatif, vu les fortes concentrations observées dans la partie inférieure de la frange capillaire. Cependant, cette partie du transfert de masse vers la nappe ne peut pas être quantifiée séparément, comme dans l'expérience précédente (cf. § 3.2), du fait de la modification des conditions aux limites suite à l'arrosage.

3.4. CONCLUSIONS

Deux expériences contrôlées ont été menées sur la plate forme expérimentale. Elles avaient pour objectif d'appréhender et quantifier le transfert de masse des vapeurs de TCE entre la zone non saturée et ses interfaces (atmosphère et nappe).

Dans la première expérience, nous avons montré que le transfert de masse des vapeurs de TCE s'effectue principalement entre la zone non saturée et l'atmosphère. Le flux de masse d'une valeur maximale de 340 g/j est essentiellement dû à la diffusion. Dans des conditions où la source serait suffisamment proche de la surface du sol, le transfert de masse vers l'atmosphère représente un mécanisme important pour l'atténuation naturelle du panache de vapeurs, et réduit significativement la pollution de la nappe. Le transfert de masse vers la zone saturée est partiellement incertain à cause de l'entrée inopinée d'une faible quantité de TCE dans la nappe. Cependant, les profils de concentrations et les effluents à la sortie du modèle indiquent que le transfert de masse des vapeurs vers la zone saturée est faible, et est de l'ordre de 285 g (environ 4 % de la masse initiale). Ceci est dû à la fois à la lenteur de la diffusion et de la dispersion dans la frange capillaire et à l'appauvrissement du panache de vapeurs dans la zone non saturée sous l'action du flux vers l'atmosphère. Environ 5 % de la quantité de TCE injectée est recueillie au déversoir aval avec une bonne estimation. Ceci indique que 95 % de TCE quittent la zone non saturée vers l'atmosphère. De ce fait, les fuites atmosphériques obtenues par la loi de Fick ont été surestimées de 13 %. Ceci est dû aux incertitudes de mesure et aux hypothèses de calcul.

Dans la seconde expérience, le lessivage des vapeurs de TCE a engendré une pollution plus intensive de la nappe avec un flux et des pics de concentrations de plusieurs dizaines de fois supérieurs. La pollution de la nappe par les traces dissoutes s'étale sur la quasi-totalité de la zone contaminée par les vapeurs. Le passage de l'eau des précipitations chargée en traces

dissoutes de TCE à travers la frange capillaire s'effectue sous forme d'un front à une concentration proche de celle rencontrée en haut de la frange capillaire.

Les deux expériences réalisées sur le bassin représentent une base de données importante pour la validation de modèles numériques. Cet aspect sera abordé dans le chapitre suivant.

4. INTERPRETATION DES EXPERIENCES MENEES SUR SCERES A L'AIDE DE LA MODELISATION NUMERIQUE

La modélisation numérique du transfert de TCE dans le bassin SCERES a été réalisée au moyen du code de calcul SIMUSCOPP (*cf.* § 2.2). Ces simulations visent à valider le modèle SIMUSCOPP par confrontation aux résultats des expériences à grande échelle menées sur le bassin SCERES (*cf.* chapitre 3).

Avant d'aborder en détail les simulations numériques et leur confrontation aux données des différentes expériences, des travaux de laboratoire ont été mis en œuvre afin de caractériser le milieu poreux H2F, vis-à-vis de la rétention des traces dissoutes, et ainsi acquérir des paramètres intervenant dans le modèle numérique.

4.1. DETERMINATION DES PARAMETRES NECESSAIRES POUR LA MODELISATION : ESSAIS DE SORPTION DE TCE EN COLONNE DE LABORATOIRE

L'adsorption de produits dissous par les grains solides est à la fois dépendante des caractéristiques du milieu poreux (particules fines, teneur en matière organique) et de la solution aqueuse contenant le polluant dissous.

Plusieurs essais en colonne de laboratoire ont été réalisés (*cf.* figure 2.2). Leur objectif étant de déterminer l'influence des paramètres, tels que la vitesse de l'écoulement, la concentration initiale et la présence d'air résiduel sur le processus de sorption du TCE dissous sur le sable de quartz du bassin SCERES. Ainsi, un coefficient de partage entre la phase liquide et la phase solide sera déterminé.

4.1.1. Influence de la vitesse

L'effet de la vitesse sur l'adsorption des traces dissoutes de TCE a été étudié en comparant trois échelons de concentration de l'ordre de 4,5 mg/l à des vitesses réelles moyennes respectives de 5, 12,5 et 25 m/j. La réponse à chaque vitesse est comparée à celle du traceur, afin d'évaluer la quantité adsorbée et, par conséquent, le facteur de retard correspondant (figure 4.1).

La figure 4.1 montre que le retard des courbes de sortie de TCE par rapport à la courbe du traceur diminue lorsque la vitesse de l'écoulement augmente à travers la colonne, mais que la concentration C_0 est atteinte plus tard.

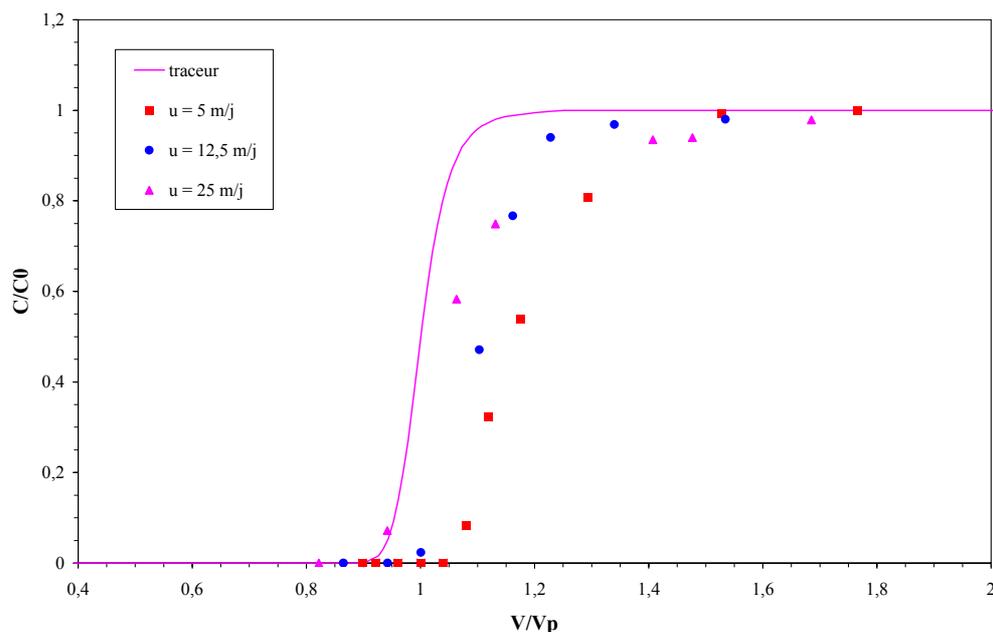


Figure 4.1 : Influence de la vitesse d'écoulement sur l'adsorption

La quantité retenue par le sable (S_s) est plus faible dans le cas où la vitesse de l'écoulement est la plus élevée (tableau 4.1), ceci s'explique par le fait que le temps de contact entre la solution de TCE et les grains du sol ne permet pas d'établir des conditions d'équilibre d'adsorption. Etant donné que la rétention est essentiellement régie par la diffusion lente dans la couche d'eau immobile enveloppant les grains, alors l'adsorption est favorisée pour les faibles vitesses. Ceci est mis en évidence dans ces essais où le facteur de retard passe de 1,06 pour une vitesse de 25 m/j à 1,17 pour une vitesse de 5 m/j (tableau 4.1).

C_w [mg/l]	Vitesse réelle [m/j]	S_s (méthode 1)* [ng/g]	S_s (méthode 2)* [ng/g]	R_f [-]
4,34	5,0	253	245	1,17
4,72	12,5	141	132	1,10
4,47	25,0	94	86	1,06

Tableau 4.1 : Effet de la vitesse sur l'adsorption du TCE dissous par le sable H2F

Dans le cas d'un écoulement de nappe souterraine, le front de pollution devrait subir un retard plus grand que celui observé sur les colonnes à cause de la faible vitesse qui est de l'ordre du mètre par jour et du processus de dispersion hydrodynamique en configuration tridimensionnelle.

* Méthodes décrites dans l'annexe C.

4.1.2. Influence de la concentration

Il s'agit de déterminer l'évolution de la concentration de TCE sur la phase solide en fonction de la concentration initiale en traces dissoutes dans l'eau pour une vitesse fixe. Pour ce faire, des essais ont été réalisés en injectant différentes concentrations dans une colonne à une vitesse réelle de pore de 12,5 *m/j*. Bien que cette vitesse ne permette pas d'avoir un état d'équilibre entre la phase aqueuse et la phase solide, elle est appropriée pour mettre en relief l'influence de la concentration sur le phénomène d'adsorption. Au cours de ces essais, les phases d'adsorption et de désorption ont été suivies.

La figure 4.2 donne les courbes de sortie de TCE par rapport à celle du traceur, confirmant qu'une certaine quantité de TCE a été retenue sur la matrice poreuse. Par ailleurs, les courbes de sortie du polluant sont presque confondues, ce qui indique que l'isotherme d'adsorption est quasi-linéaire. Nous observons aussi que la phase d'adsorption (montée) et de désorption (descente) sont symétriques, ce qui montre que le processus de sorption est réversible.

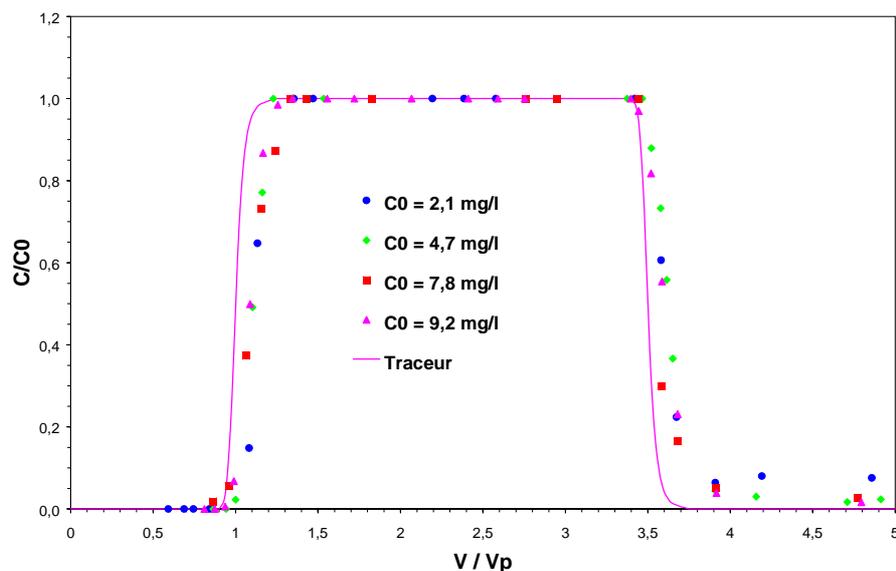


Figure 4.2 : Adsorption et désorption du TCE dissous pour une vitesse réelle de 12,5 *m/j*

Les quantités adsorbées sur la matrice solide, ainsi que les facteurs de retard mesurés sont donnés par le tableau 4.2. Notons que les quantités de TCE adsorbées sur le sable sont effectivement proportionnelles aux concentrations injectées : en effet plus la concentration à l'entrée est élevée, plus l'échange avec la phase solide est favorisé.

C_w [mg/l]	S_s (méthode 1) [ng/g]	S_s (méthode 2) [ng/g]	R_f [-]
2,12	60	56	1,11
4,66	139	129	1,10
4,72	141	132	1,10
7,78	205	189	1,09
9,17	236	217	1,08
49,12	1181	1085	1,07

Tableau 4.2 : Quantités adsorbées en fonction de la concentration initiale de TCE dissous

La bonne reproductibilité de nos essais a été confirmée par deux essais réalisés dans les mêmes conditions à une concentration de l'ordre de 5 mg/l (tableau 4.2). Les deux essais donnent, à moins de 3 %, la même quantité adsorbée.

Le tracé de la concentration en TCE adsorbée S_s en fonction de la concentration en TCE dissous C_w à la sortie de la colonne nous donne le type d'isotherme d'adsorption du milieu poreux (figure 4.3). Pour les concentrations inférieures à 10 mg/l, l'isotherme linéaire est adéquat pour modéliser l'adsorption avec un coefficient de distribution K_d de 0,025 cm³/g et un coefficient de corrélation de 0,9836. La faible valeur du coefficient de distribution est due au fait que le milieu poreux utilisé est pauvre en matière organique ($f_{oc} = 0,09$ %). En prenant la valeur du coefficient de distribution obtenu et en utilisant la relation théorique $R_f = 1 + \rho_{ss} K_d (1 - \epsilon) / \epsilon$, nous obtenons un facteur de retard théorique de 1,10. Nous constatons que les facteurs de retard mesurés (tableau 4.2) sont assez proches de cette valeur théorique.

L'isotherme linéaire n'est pas adapté à la concentration de 50 mg/l ; une relation non linéaire de type Freundlich permet de mieux approcher cette concentration. La figure 4.3 montre que pour des concentrations inférieures à 10 mg/l, les deux isothermes peuvent être appliqués. Cependant, en cas de fortes concentrations, l'isotherme de Freundlich est mieux adapté.

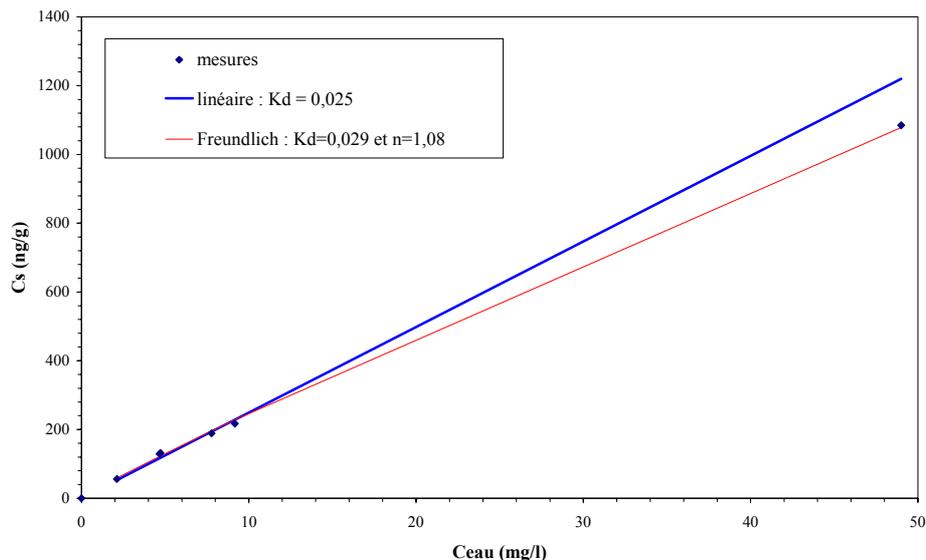


Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption linéaire et de Freundlich

4.1.3. Influence de la présence d'air résiduel

La diminution de la teneur en eau conduit à une diminution de la surface de contact eau/matrice solide, ce qui influence l'adsorption et engendre un transfert de masse eau/air résiduel. L'introduction d'une teneur en air résiduelle est obtenue en augmentant considérablement la vitesse d'imbibition lors de la saturation en eau de la colonne, empêchant ainsi le remplissage régulier de la colonne. Cette teneur en air est déterminée par pesée en comparant la masse de la colonne remplie à saturation totale (utilisation de CO_2) à celle en présence d'air résiduel. Ainsi, nous avons comparé le comportement vis-à-vis de l'adsorption du TCE sur deux colonnes de sable H2F ayant pour saturation en eau 87 % et 100 %.

Une concentration en TCE de l'ordre de 4,5 mg/l et une vitesse réelle de 12,5 m/j ont été fixées pour les deux types d'essais. Le traçage a été effectué seulement pour la colonne saturée. La courbe du traceur dans la colonne partiellement saturée sur la figure 4.4 est obtenue par translation de la courbe du traceur dans la colonne saturée en tenant compte de la modification du volume mobile d'eau dans la colonne. Les résultats obtenus sont rapportés sur la figure 4.4 et dans le tableau 4.3.

C_w [mg/l]	S_w [%]	S_s (méthode 1) [ng/g]	S_s (méthode 2) [ng/g]	R_f [-]
4,72	100	141	132	1,10
4,50	87	211	208	1,24

Tableau 4.3 : Adsorption de TCE dissous en présence de l'air résiduel

La quantité retenue par le milieu poreux est plus grande en présence d'une teneur en air résiduelle (tableau 4.3). Le partage de TCE dans la phase gazeuse serait alors responsable d'une partie non négligeable de la rétention, soit une quantité de 70 ng/g . Le contact est favorisé en présence d'air, car en supposant l'échange entre l'eau et le gaz instantané, la phase gazeuse immobile a le temps d'échanger avec la phase solide à travers le film liquide immobile autour des grains. Compte tenu de la concentration dans l'eau de 5 mg/l et en utilisant la loi de Henry pour le partage eau/air à l'équilibre ($H = 0,269$ à 18°C), la masse de TCE qui pourrait se partager dans la phase gazeuse est de l'ordre de 50 ng/g . Cette masse est plus faible que celle obtenue en comparant les deux essais (70 ng/g), ce qui permet de supposer que des conditions d'équilibre ont été atteintes lors de l'expérience. Si la teneur en air dans le milieu poreux est amplifiée, ce mode de transfert pourrait masquer totalement le partage direct entre la phase liquide et la phase solide jusqu'à l'équilibre entre les phases.

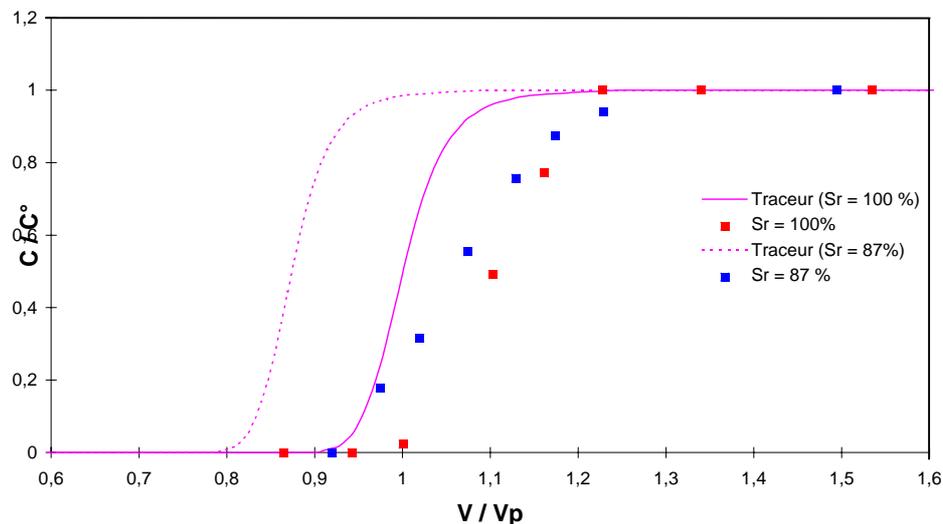


Figure 4.4 : Influence de la teneur air résiduel sur l'adsorption pour une vitesse réelle de $12,5 \text{ m/j}$

4.2. PARAMETRES UTILISES POUR L'APPLICATION DE SIMUSCOPP AUX EXPERIMENTATIONS

Nous présenterons dans cette section les conditions aux limites et les paramètres nécessaires pour la mise en œuvre de la modélisation de l'ensemble des expériences menées sur le bassin SCERES. Cependant, des données spécifiques à chaque déversement seront présentées ultérieurement.

4.2.1. Conditions aux limites et conditions initiales

Dans l'ensemble des essais sur le bassin SCERES, l'injection de TCE est réalisée à 35 cm de profondeur sous la surface du sol et sur une aire de 56 cm de diamètre à l'aide d'un système qui assure une répartition homogène et une infiltration avec un débit moyen relativement faible (cf. § 2.1.3.2). La modélisation de la source est une étape primordiale, puisqu'elle permet de fixer une partie des conditions initiales ainsi que la quantité initiale du produit. Il est possible de représenter la source de pollution de deux façons différentes dans le modèle SIMUSCOPP : la première consiste à imposer des saturations résiduelles à l'endroit de la zone source sachant que ce dernier est connu de façon approximative, la deuxième, quant à elle, consiste à imposer un débit d'infiltration (paramètre connu dans notre cas) à 35 cm sous la surface du sol. Nous avons utilisé la seconde hypothèse dans toutes les simulations car elle semble être la plus proche de la réalité.

Les conditions aux limites utilisées sont illustrées sur la figure 4.5 (cf. § 2.2.6.2). Des charges hydrauliques de 1,04 m et de 0,97 m par rapport au fond du bassin ont été imposées respectivement au niveau de la limite amont et de la limite aval pour fixer un gradient hydraulique de l'ordre de 0,3 %. Une pression dans la phase gazeuse de 1 atm a été imposée sur toutes les mailles au niveau de la surface du sol. La saturation résiduelle en eau a été fixée à 15 %. Initialement, le toit de la nappe est situé à une profondeur de 2 m.

Des simulations préliminaires ont montré que le flux de vapeurs de TCE sortant de SCERES par la limite atmosphérique est sous-estimé de manière importante par rapport au flux semi-expérimental calculé par la loi de Fick et les concentrations mesurées sous la surface du sol. Afin de remédier à cette limitation du modèle, nous avons introduit une couche supplémentaire de grande dimension (200 m de hauteur) juste au-dessus de la surface du sol, dans laquelle le coefficient de diffusion moléculaire est 100 fois plus important que celui à l'air libre. Cette couche, représentant un milieu extérieur où la concentration est quasiment nulle, accumule la masse transférée par diffusion moléculaire depuis le bassin SCERES.

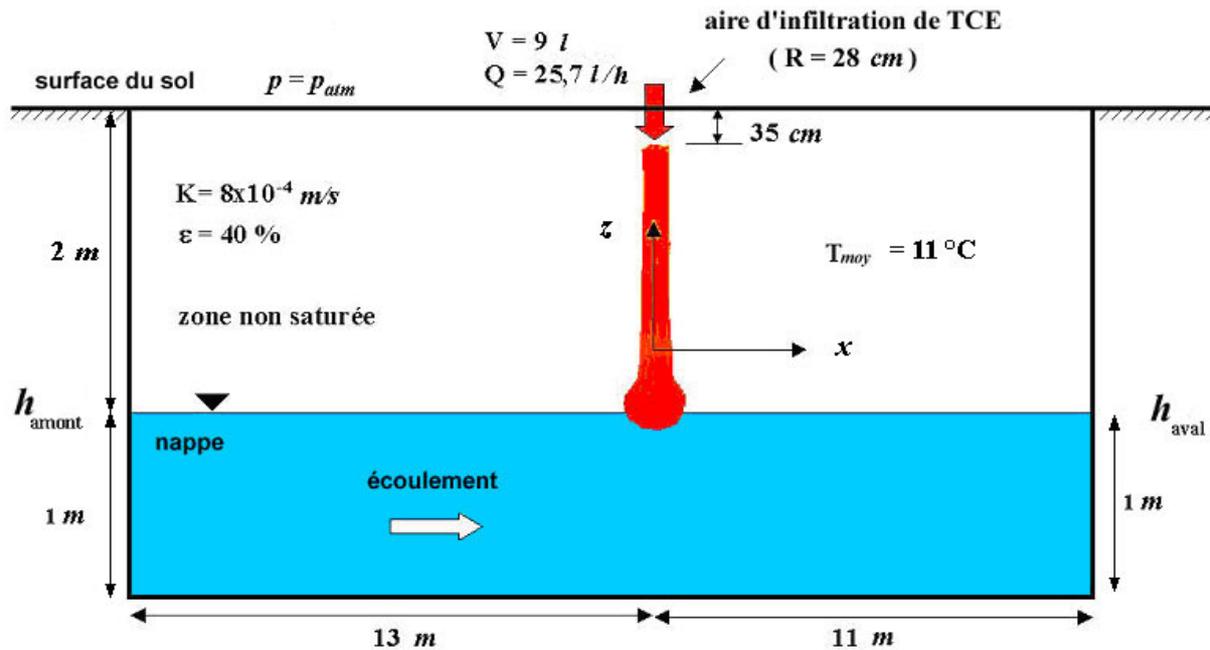


Figure 4.5 : Schéma du domaine de simulation et conditions aux limites (exemple de l'essai de base cf. § 4.3)

4.2.2. Choix des paramètres

L'utilisation du code de calcul SIMUSCOPP nécessite un certain nombre de données. Certains paramètres sont parfaitement connus et contrôlés sur SCERES, et ne dépendent que de la géométrie du système et du mode de remplissage du bassin expérimental. Ces propriétés sont présentées dans le tableau 4.4.

Propriété	Unité	Valeur
Conductivité hydraulique du milieu principal	$[m.s^{-1}]$	8×10^{-4}
Conductivité hydraulique de la couche drainante	$[m.s^{-1}]$	6×10^{-3}
Porosité	$[-]$	0,40

Tableau 4.4 : Paramètres intrinsèques du milieu poreux utilisés dans les simulations

Pour les simulations présentées, les caractéristiques du TCE, de l'air et de l'eau, telles que la masse molaire, la masse volumique et la viscosité ont été choisies pour être des constants (tableau 4.5).

Propriété	Unité	TCE	Eau	Air
Masse molaire	$[g/mole]$	131,39	18,00	28,75
Masse volumique	$[g/cm^3]$	1,46	1,00	$1,29 \times 10^{-3}$
Viscosité dynamique	$[N.s.m^{-2}]$	$0,537 \times 10^{-3}$	1×10^{-3}	$0,01728 \times 10^{-3}$

Tableau 4.5 : Propriétés physico-chimiques des fluides utilisées dans les simulations

Les mesures sur SCERES ont montré que la température n'est pas constante dans la zone non saturée (cf. § 3.2.2). Etant donné que la version actuelle du modèle SIMUSCOPP ne permet pas de prendre pas en compte la variation spatiale de la température, une température moyenne est utilisée pour chacune des expériences. Ainsi, les paramètres dépendant de la température tels que, la pression de vapeur saturante du produit, la constante de Henry, le coefficient de diffusion à l'air libre et le coefficient de diffusion dans l'eau sont calculés pour cette température moyenne en utilisant respectivement les équations (1.1) (cf. § 1.2.3.1.1), (1.3d) (cf. § 1.2.3.1.2), (1.7) (cf. § 1.2.3.2.1) et (1.14) (cf. § 1.2.4).

Les relations constitutives (pression capillaire et perméabilité relative) en systèmes diphasiques air/eau, air/DNAPL et DNAPL/eau en fonction de la saturation ont été introduites dans le modèle sous forme d'un tableau. La courbe de pression capillaire eau/air a été déterminée par calage du modèle de rétention de van Genuchten (cf. § 1.3.2.2) sur le profil hydrique (entre 1,6 m et 2 m de profondeur) mesuré dans le bassin SCERES (figure 4.6). Les coefficients de van Genuchten, n et α , ont été optimisés au moyen de l'algorithme RETC (Retention Curve Computer Code) basé sur la méthode des moindres carrés non linéaire (Yates et al., 1992). Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau 4.6.

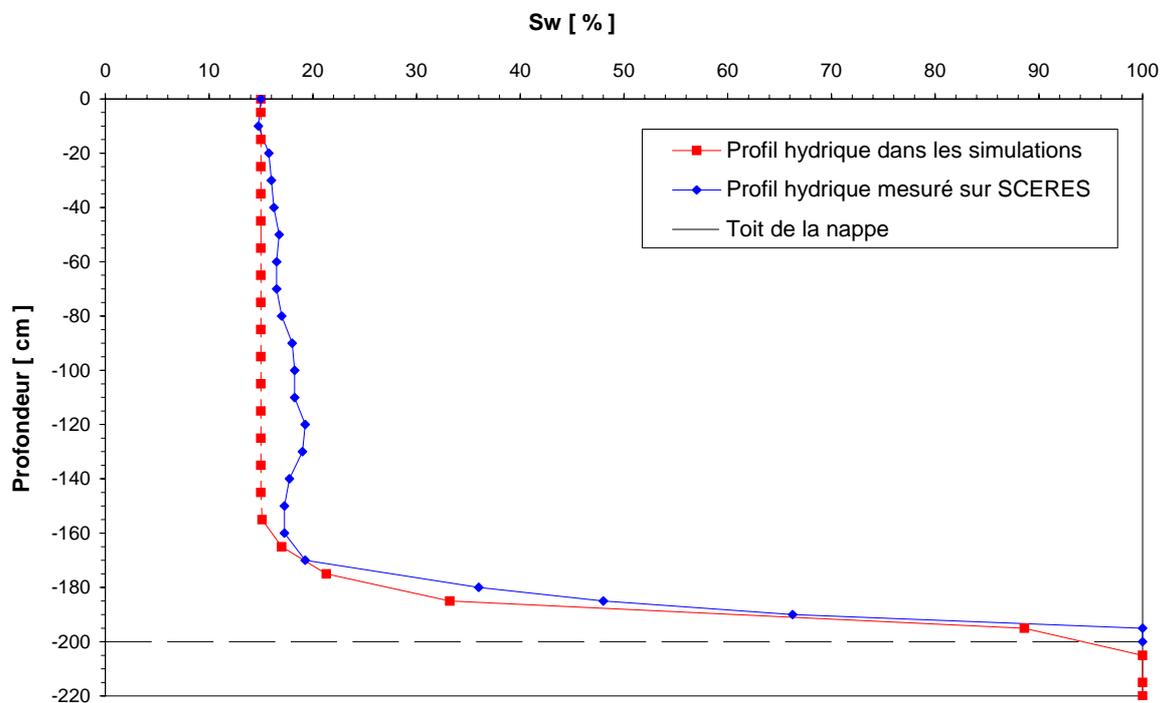


Figure 4.6 : Profil hydrique utilisé dans les simulations

Les pressions capillaires diphasiques eau/DNAPL et air/DNAPL en fonction de la saturation en eau et en air respectivement sont obtenues en appliquant les relations (1.45) et (1.46) en

combinaison avec les valeurs des tensions interfaciales entre les différentes phases (cf. tableau 4.6).

Quant aux perméabilités relatives diphasiques (air/DNAPL et DNAPL/eau), elles ont été déterminées à l'aide du modèle de Mualem-Van Genuchten. La perméabilité relative de la phase organique dans le système triphasique est calculée à partir du modèle de Stone I (normé d'après Aziz et Settari, 1979) en se basant sur les perméabilités relatives diphasiques du polluant (cf. § 2.2.4.2).

Paramètre	Symbole	Unité	Valeur
Paramètres de van Genuchten	n	—	4,2258
	α	cm^{-1}	0,1107
Tension interfaciale air/eau	σ_{gw}^o	$N.m^{-1}$	$66,4 \times 10^{-3}$
Tension interfaciale air /TCE	σ_{go}	$N.m^{-1}$	$29,3 \times 10^{-3}$
Tension interfaciale TCE/eau	σ_{ow}	$N.m^{-1}$	$34,5 \times 10^{-3}$
Paramètres de similitude	β_{gw}	—	1,0
	β_{go}	—	2,18
	β_{ow}	—	1,92
Saturation résiduelle en eau	S_{wrg}	%	15,0
Saturation résiduelle en TCE en zone non saturée	S_{or}	%	2,5
Saturation résiduelle en TCE en zone saturée	S_{orw}	%	6,0

Tableau 4.6 : Paramètres relatifs au calcul des relations constitutives

Les résultats des essais en colonne (cf. § 4.1) ont d'ailleurs permis de déterminer une valeur expérimentale de $K_d = 0,026 \text{ cm}^3/g$ pour un milieu poreux saturé.

La dispersivité d'un milieu poreux est un paramètre très difficile à déterminer expérimentalement : il est en effet lié à l'échelle d'observation et il est donc délicat de transposer au terrain des mesures réalisées au laboratoire. La dispersivité longitudinale du sable H2F a été déterminée dans des essais en colonne saturée comme étant de l'ordre du millimètre. La dispersivité du milieu poreux à l'échelle du bassin SCERES est certainement plus élevée. Cependant, ce milieu poreux étant un sable de quartz uniforme, sa dispersivité doit rester faible, ne dépassant pas quelques centimètres. Dans l'ensemble des simulations, la valeur de la dispersivité longitudinale a été fixée à $\alpha_L = 1 \text{ cm}$. La dispersivité transversale α_T est généralement considérée égale au $1/10^{\text{ème}}$ de la dispersivité longitudinale α_L , voire au $1/20^{\text{ème}}$ (Mendoza et Frind, 1990b) ou comprise entre $1/5^{\text{ème}}$ et $1/100^{\text{ème}}$ (de Marsily, 1981). La dispersivité transversale est ainsi un paramètre à ajuster lors des simulations numériques.

4.2.3. Discrétisation spatiale de SCERES

Le domaine de simulation est le bassin SCERES (cf. § 2.1.3.1). Le domaine considéré est l'intégralité de la zone saturée et la zone non saturée (figure 4.5). Compte tenu de la symétrie de l'aire du déversement par rapport à l'axe x de l'écoulement de la nappe, seule une moitié du bassin est modélisée. Ceci permet de réduire le nombre de mailles. Le domaine est discrétisé en utilisant une géométrie cartésienne (cf. § 2.2.5) dans laquelle la taille des mailles varie en fonction de l'éloignement de la source (figure 4.7 et 4.8).

Étant donné que le niveau de référence choisi pour toutes les études sur SCERES est le niveau supérieur des bords latéraux du bassin, nous avons pris comme origine de la cote z dans le modèle numérique ce même niveau de référence. Le niveau piézométrique dans SCERES se trouve à une profondeur moyenne de 2 m ($z = -2\text{ m}$).

Le calcul des différentes variables par le modèle numérique est effectué au niveau des centres de mailles. Ainsi pour pouvoir comparer les résultats expérimentaux avec les simulations numériques, la construction du maillage est alors réalisée de telle sorte que les points de mesure sur SCERES coïncident avec les centres de mailles de la grille. Pour ce faire, le bassin SCERES est schématisé à l'aide d'un maillage principal avec une discrétisation grossière (MP), et ensuite des sous-maillages ($SM1$ et $SM2$) sont introduits localement pour affiner la discrétisation. L'intérêt de ce type de discrétisation est de pouvoir limiter les effets de la diffusion numérique au niveau des zones de transferts et de diminuer le nombre de mailles utilisées.

Dans le plan horizontal, le maillage principal MP est discrétisé avec des mailles régulières de dimension $1\text{ m} \times 1\text{ m}$ (figure 4.7). Nous avons introduit en plus sur l'axe de l'écoulement une rangée de mailles de dimension $0,25\text{ m} \times 1\text{ m}$ pour représenter l'axe central de l'écoulement du bassin. Le sous-maillage $SM1$ substitue dans le maillage MP la partie allant de $5,75\text{ m}$ en amont de la source et jusqu'à la limite aval de l'aquifère et s'étendant sur $5,25\text{ m}$ dans la direction transversale. Ce sous-maillage est discrétisé en mailles carrées de 50 cm et permet de simuler plus finement le transport des vapeurs dans la zone non saturée et des traces dissoutes dans la nappe. De la même façon, le sous-maillage $SM2$ est inséré dans le sous-maillage $SM1$ au niveau de la zone source. Il est discrétisé en mailles carrées de $12,5\text{ cm}$ et permet de mieux simuler l'épuisement du corps d'imprégnation.

Dans le plan vertical xz , l'aquifère est schématisé par 25 couches de 10 cm d'épaisseur pour le milieu principal et par une couche de 50 cm pour la couche drainante (figure 4.8). La couche

ajoutée artificiellement au-dessus de la surface du sol est représentée par une seule couche de 200 m de hauteur (cf. 4.1.1). Le nombre total de cellules du maillage est de 13097 mailles.

Nous supposons que la forme circulaire de l'aire d'injection de 56 cm de diamètre est équivalente à un carré de 50 cm de côté, soit dans le cas de la moitié du bassin une aire d'injection de 0,5 m×0,25 m (figure 4.7). Cette discrétisation spatiale sera utilisée dans l'ensemble des simulations, sauf indication contraire.

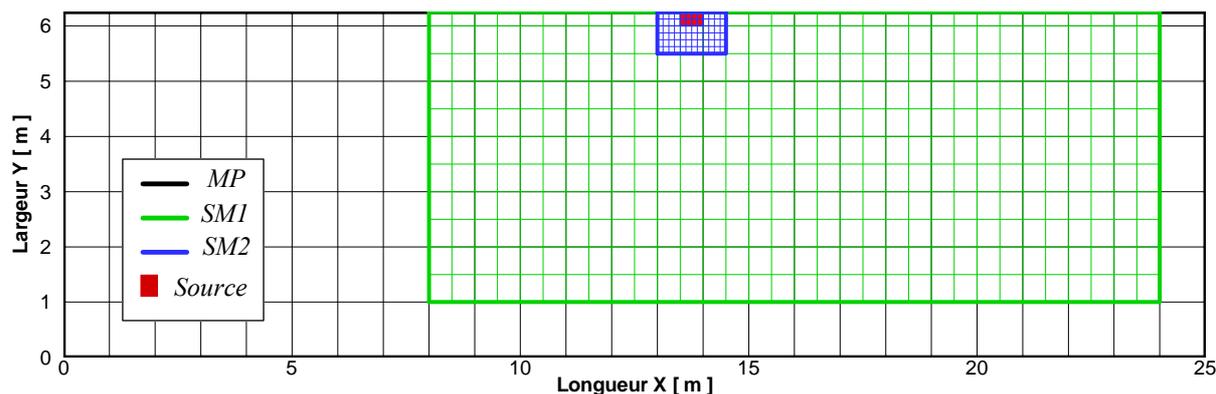


Figure 4.7 : Discretisation horizontale du modèle SCERES et emplacement de l'aire d'infiltration du TCE (en rouge)

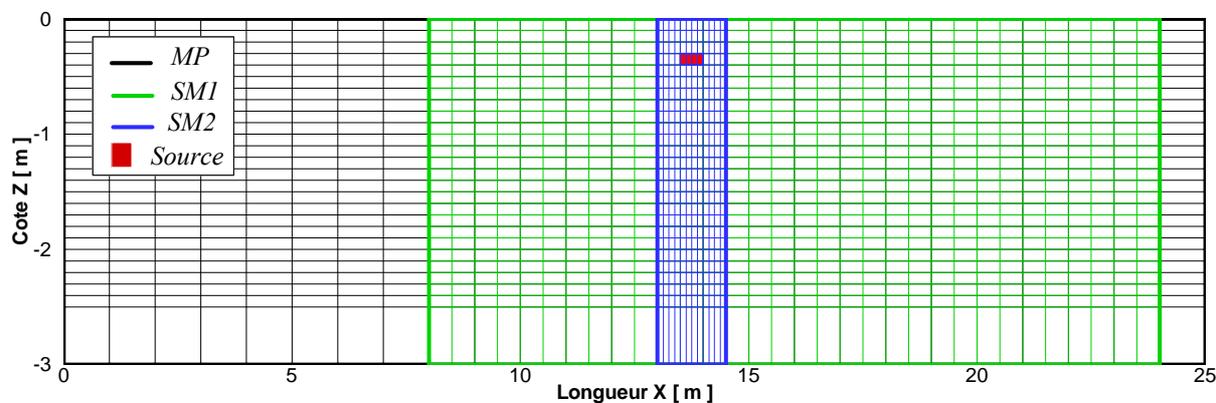


Figure 4.8 : Discretisation verticale du modèle SCERES et position verticale de l'infiltration

4.2.4. Choix du pas de temps et des techniques de résolution

La stabilité et la précision des résultats numériques sont intimement liées au pas de temps utilisé. Le code de calcul SIMUSCOPP dispose d'un algorithme performant permettant la gestion automatique du pas de temps. Les paramètres relatifs à la discrétisation temporelle, utilisés dans l'ensemble des simulations, sont donnés dans le tableau 4.7.

Paramètre	Unité	Valeur
Pas de temps initial	[s]	86,4
Pas de temps minimum autorisé	[s]	8,64
Pas de temps maximum autorisé	[s]	86400
Facteur de multiplication du pas de temps	—	2,0
Facteur de réduction du pas de temps	—	1,4

Tableau 4.7 : Paramètres temporels utilisés dans les simulations

Différents schémas de discrétisation des équations ont été testés, et par la suite nous avons retenu pour l'ensemble des simulations le schéma implicite SOLSS (*cf.* § 2.2.7.2), en fixant un critère sur l'erreur relative du bilan de masse par maille de 10^{-4} et un nombre maximum d'itérations de 10. Bien que la résolution numérique en utilisant ce schéma soit très coûteuse en temps de calcul, il assure une stabilité numérique permettant une simulation performante de l'écoulement multiphasique. Par ailleurs, la résolution du système linéaire est mise en œuvre à l'aide de l'algorithme du gradient conjugué avec préconditionnement (*cf.* § 2.2.7.3). Ce solveur itératif a l'avantage d'utiliser moins de mémoire, cependant sa précision est conditionnée par un critère de convergence. Nous avons utilisé un résidu sur les variables primaires de 10^{-8} et un nombre maximum d'itérations de 800.

4.3. SIMULATION DE L'EXPERIENCE DE BASE (EXPERIENCE 1)

4.3.1. Données de simulation

Les résultats principaux de cette expérience ont été rappelés dans le paragraphe 3.1.3. L'expérience a consisté à créer une source de pollution de TCE sur toute la hauteur de la zone non saturée (Jellali et al., 2001). Un volume de 9 litres de TCE a été déversé avec un débit moyen d'infiltration de 25,7 l/h pendant 21 min. Pendant toute la durée de l'expérience, les trois phases de TCE ont été suivies : la phase organique constituant le corps d'imprégnation, le panache des vapeurs dans la zone non saturée et les traces dissoutes dans la nappe. La surface du bassin n'a pas été couverte, à l'exception d'une zone d'environ 1 m de diamètre au-dessus de l'aire d'injection du TCE pour éviter un lessivage direct du corps d'imprégnation par l'eau de pluie. La pluie tombée 47 jours après le déversement avec une intensité de 30 mm, et qui a duré environ une journée, est introduite dans le modèle en imposant une condition de flux sur toute la surface du bassin (*cf.* 2.1.62), à l'exception de l'aire d'injection (maillages *MP* et *SMI*).

Compte tenu du fait qu'une faible partie de TCE en phase a atteint la nappe, nous allons nous intéresser à la fois à la volatilisation de la source dans la zone non saturée, à la dissolution du polluant en phase huile dans la nappe et aussi au lessivage des vapeurs par l'eau de pluie.

Le profil de température varie entre 6°C dans la nappe et 13°C dans le milieu extérieur. Des études préalables ont permis de montrer qu'une température moyenne de 11°C donne les meilleures simulations. Les propriétés du TCE dépendant de la température et les constantes d'équilibre entre phases (cf. § 2.2.3) sont présentées dans le tableau 4.8.

Paramètre	Symbole	Unité	Valeur
Pression de vapeur saturante de TCE	p_{TCE}°	[ppmv]	49000
Coefficient de diffusion à l'air libre	D_g^*	[m ² /s]	7,68×10 ⁻⁶
Coefficient de diffusion du TCE dissous	D_w^*	[m ² /s]	7,68×10 ⁻¹⁰
Constante de la loi de Henry	H	[-]	0,184
Constante d'équilibre air /TCE	K_{gw}^{TCE}	[-]	0,049
Constante d'équilibre air/eau	K_{go}^{TCE}	[-]	238

Tableau 4.8 : Paramètres dépendant de la température dans l'expérience de base calculés à une température de 11°C

Notons que la constante d'équilibre K_{ow}^k dans le système TCE/eau (lié à la solubilité) est calculée par le modèle en utilisant la relation (2.9d) sur la base des constantes d'équilibre air/TCE et air/eau données dans le tableau 4.8. Ainsi, la valeur obtenue correspond à une solubilité de l'ordre de 1200 mg/l.

4.3.2. Infiltration du TCE

La figure 4.9 illustre l'évolution des profils de saturation en TCE en fonction du temps dans le bassin SCERES. Elle montre que la saturation maximale en TCE atteinte en zone non saturée au cours de la pénétration du TCE ne dépasse pas 12 % du volume poreux, la saturation minimale pour l'écoulement du TCE étant de 2,5 % dans cette même zone. Par ailleurs, la figure indique également que le corps d'imprégnation atteint la nappe après environ 2 heures et l'équilibre après environ 10 heures.

La figure 4.10 montre l'évolution temporelle de la distribution de saturation en TCE (S_o) après l'injection de la source de pollution. Après 1 jour, le corps d'imprégnation a atteint son extension maximale (figure 4.10a). L'étalement latéral maximal à une profondeur de 1 m correspond à un rayon de 35 cm, compte tenu du rayon de l'aire d'injection de 25 cm et du

déplacement latéral de 10 cm. Cette extension semble légèrement élevée par rapport à l'extension observée par prélèvement de sable au niveau de la source qui était de 30 cm de rayon (Jellali, 2000). Ceci peut s'expliquer par la taille du pas de discrétisation de la zone source ($\Delta x = 12,5 \text{ cm}$).

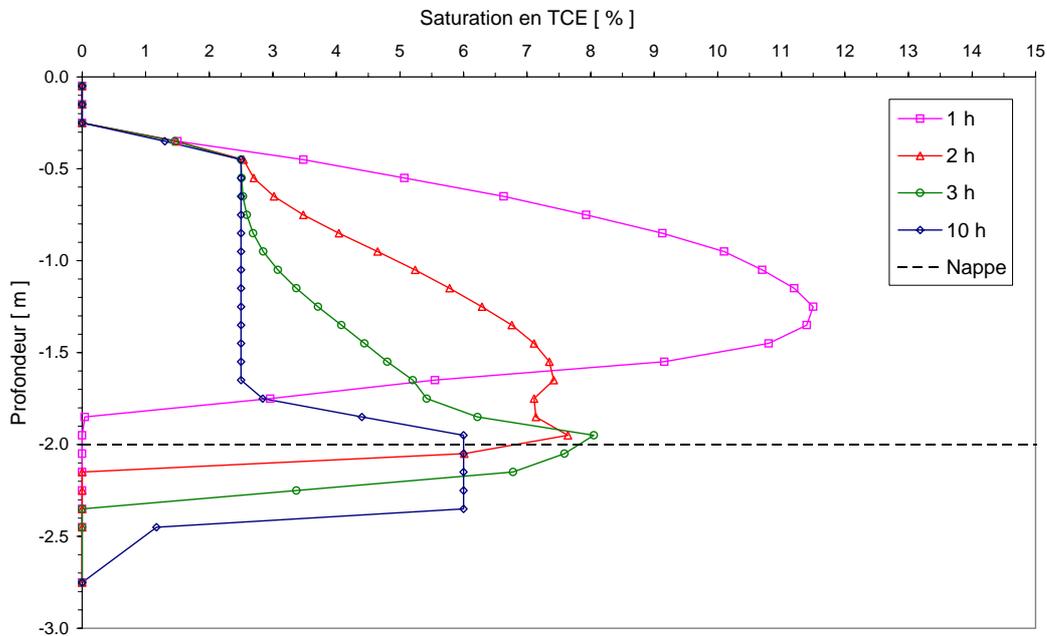


Figure 4.9 : Profils verticaux de saturation en TCE calculés dans la simulation

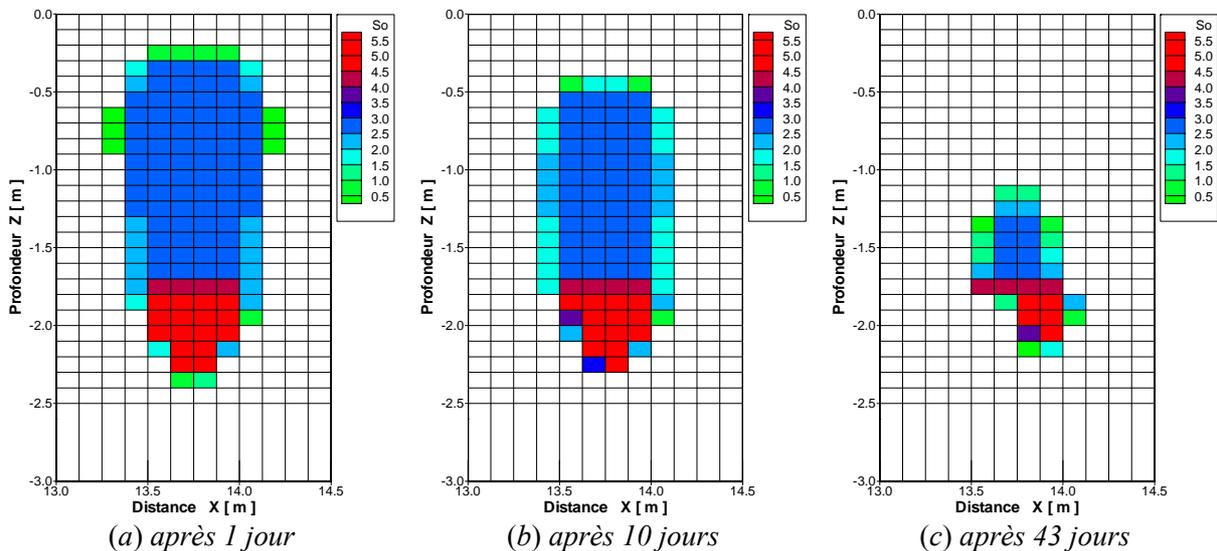


Figure 4.10 : Evolution spatiale du corps d'imprégnation de TCE en fonction du temps

Comme dans l'expérience, le corps d'imprégnation atteint le toit de la nappe situé à 2 m de profondeur, et s'y enfonce jusqu'à une profondeur de 2,40 m (figure 4.10a). La quantité de TCE pénétrant la nappe est d'environ 1,35 l. Ce volume est légèrement plus faible par rapport

à celui estimé sur la base des mesures de saturations résiduelles qui est situé entre 1,5 et 2 l (Jellali, 2000). L'appauvrissement du corps d'imprégnation par volatilisation du TCE dans la zone non saturée s'effectue en haut et sur sa périphérie où le contact avec l'air est important (figure 4.10b, c). Dans la zone saturée, l'épuisement du corps d'imprégnation est causé par le mécanisme de dissolution du produit par de l'écoulement de la nappe. L'eau étant propre à l'amont du corps d'imprégnation, elle peut donc se charger au maximum en traces dissoutes. Ceci explique la dissolution du corps d'imprégnation dans la nappe préférentiellement au niveau de sa partie amont, induisant ainsi une dissymétrie de sa répartition (figure 4.10b, c). La simulation numérique a montré que le corps d'imprégnation disparaît quasiment après environ 70 jours.

4.3.3. Migration des vapeurs de TCE dans la zone non saturée

Dans l'expérience, seules les concentrations à 1,7 m de profondeur ont été suivies systématiquement ; la comparaison des résultats numériques sera donc effectuée par rapport à des points situés à cette profondeur. Les figures 4.11 et 4.12 présentent les courbes d'évolution simulées et mesurées des concentrations des vapeurs de TCE sur l'axe de l'écoulement et dans la direction transversale à des distances du centre de la source de 0,75 m et 2,5 m. Dans l'ensemble, le modèle numérique a réussi à reproduire l'allure des courbes de sortie mesurées sur le bassin SCERES. Les courbes de concentrations calculées aux points G0 et G8, situés à une distance de 0,75 m du corps d'imprégnation, correspondent bien à celles observées. De plus, la concentration maximale mesurée après 10 jours de l'ordre de 35 000 ppmv est approchée correctement par la simulation numérique.

Les concentrations simulées aux points situés loin de la source de pollution s'écartent des valeurs observées ; notamment les concentrations maximales sont sous-estimées d'environ 40 % (figure 4.12). Ceci peut s'expliquer par le fait que le flux de vapeurs vers l'atmosphère calculé est plus faible que celui mesuré (tableau 4.9). La température enregistrée varie entre 6°C au niveau de la surface du sol et 12°C dans la nappe. Etant donné que la pression de vapeur de TCE dépend fortement de la température, les gradients verticaux de concentrations observés sont donc plus élevés que ceux issus de la simulation (basée sur une température moyenne de 11°C). La version actuelle du code de calcul ne permet pas de prendre en compte la variation spatiale de la température.

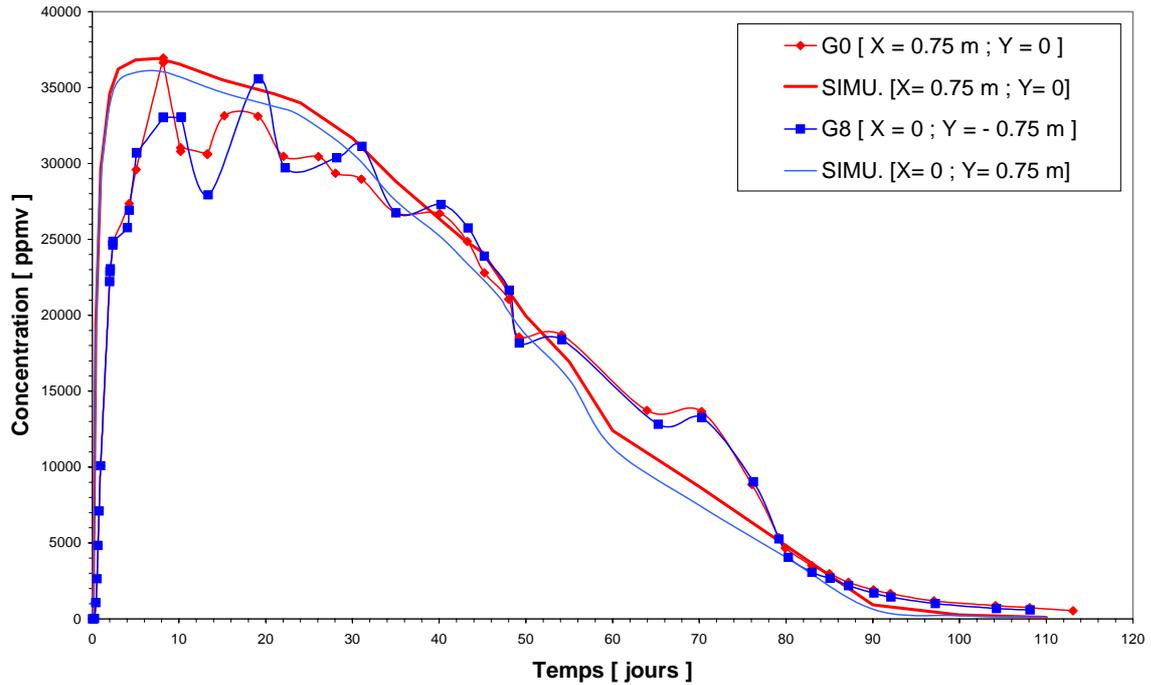


Figure 4.11 : Concentrations de vapeurs de TCE simulées et observées à une profondeur de 1,7 m et à une distance de 0,75 m de la source sur l'axe longitudinal et transversal

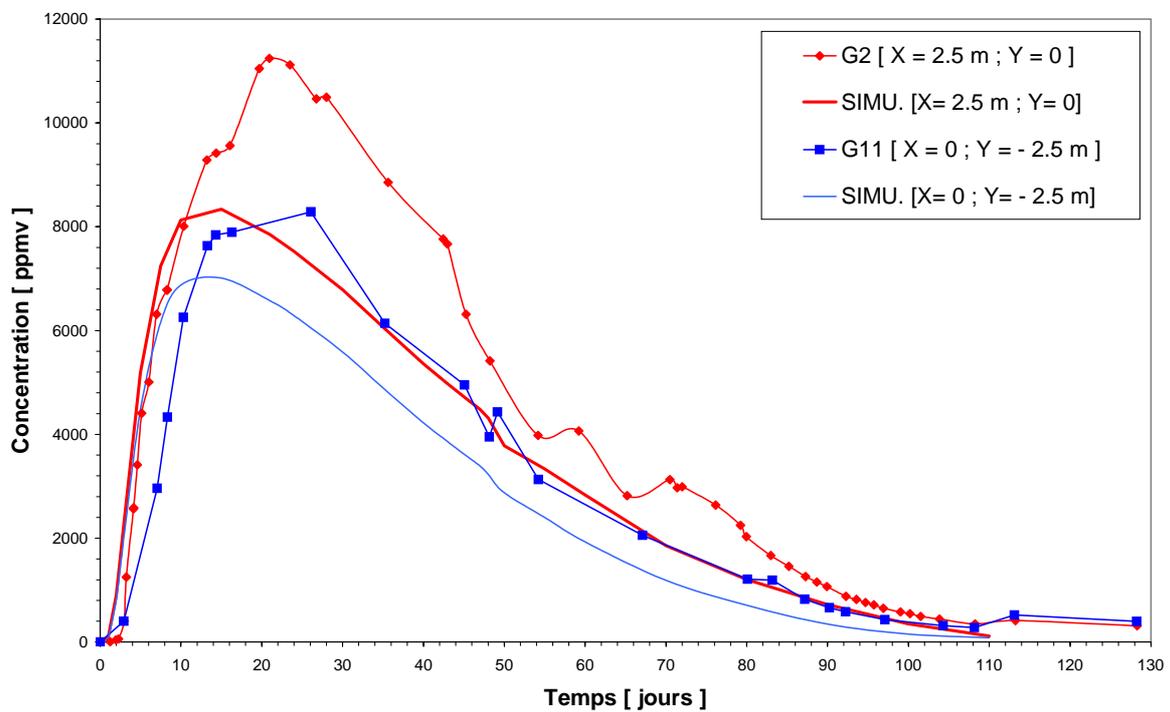


Figure 4.12 : Concentrations de vapeurs de TCE simulées et observées à une profondeur de 1,7 m et à une distance de 2,5 m de la source sur l'axe longitudinal et transversal

Par ailleurs, la comparaison entre les concentrations simulées aux points situés sur l'axe de l'écoulement et sur l'axe transversal à la même distance montre qu'à proximité de la source de pollution, il y a presque une symétrie de révolution des teneurs en vapeurs de TCE par rapport à l'axe de la source. Lorsqu'on s'éloigne de la source, des concentrations plus élevées ont été calculées dans le sens de l'écoulement aux points G2 et G11 (figure 4.12).

La figure 4.13 montre la comparaison entre les profils de concentrations issues de la simulation et les profils expérimentaux mesurés à 15 jours après le déversement. Dans l'ensemble, les simulations numériques reproduisent bien la distribution des concentrations observée dans l'expérience. Au point G1, situé à 75 cm de la source, les profils de concentrations sont légèrement surestimés par rapport à ceux mesurés et ceci à partir de 50 cm de profondeur. A partir de 1,5 m de distance de la source, les concentrations simulées sont inférieures aux mesures. L'écart relatif maximum sur l'ensemble des profils de concentration est de l'ordre de 15 %. Cette différence de concentration s'explique en partie par l'inadéquation de la représentation du profil de température par un profil uniforme dans le modèle numérique.

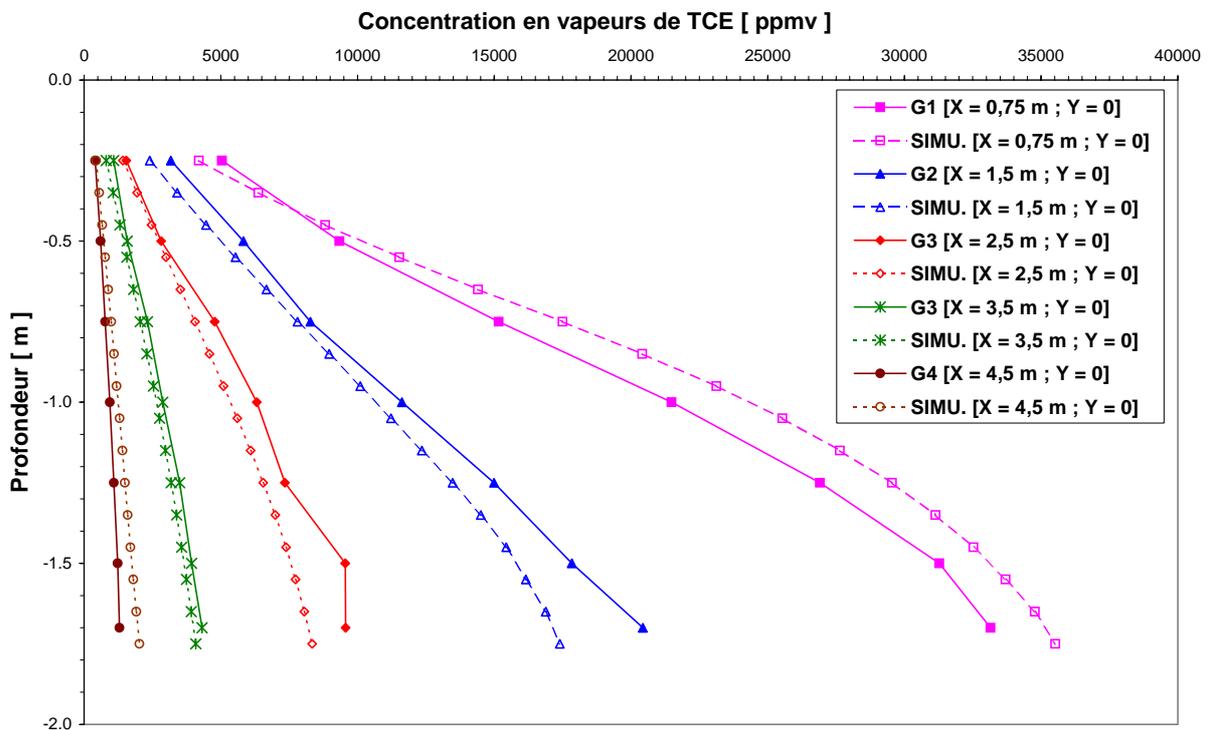


Figure 4.13 : Profils de concentrations en vapeurs de TCE dans SCERES à 15 jours après le déversement : comparaison des simulations avec les profils expérimentaux

4.3.4. Transport des traces dissoutes de TCE dans la nappe

Les figures 4.14 et 4.15 comparent les valeurs de concentrations simulées avec celles observées sur l'axe de l'écoulement. Au point A0 situé à 0,5 m de la source de pollution (figure 4.14), le palier de concentration simulée est du même ordre de grandeur que la solubilité du TCE dans la phase aqueuse (1200 mg/l). Bien que ce palier soit légèrement inférieur à celui mesuré, il persiste pendant une durée comparable. D'autre part, l'apparition des premières concentrations au point A0 est simulée après seulement 3 heures, contre 2 jours dans l'expérience. Ceci est certainement dû à l'infiltration rapide du polluant dans la simulation (*cf.* § 4.3.2) et à l'absence de l'étalement latéral du TCE au niveau de la frange capillaire. La montée de la concentration est abrupte, et la concentration maximale est atteinte au bout de 1 à 2 jours. De la même façon, les concentrations simulées décroissent rapidement par rapport à l'expérience. La différence entre la simulation et l'expérience est liée à la prise en compte du mécanisme de dissolution dans le modèle SIMUSCOPP en se basant sur l'hypothèse d'équilibre local entre le TCE en phase et l'eau de nappe en écoulement.

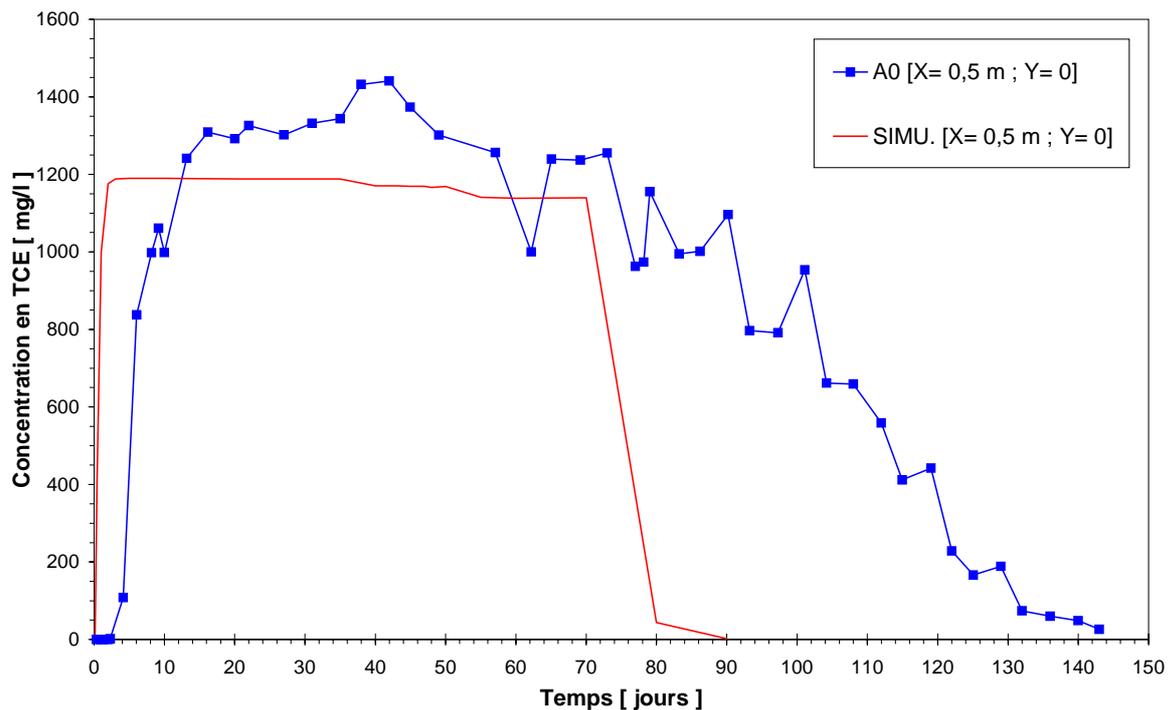


Figure 4.14 : Concentrations en TCE dissous au point A0 à 2,15 m de profondeur : comparaison des résultats de la simulation avec l'expérience

Au point A7, situé à 2 m de la source de pollution, la concentration maximale simulée est de l'ordre de 1130 mg/l (figure 4.15). Alors que les valeurs observées entre 20 et 87 jours

atteignent un palier de concentration moyenne de 845 mg/l. Comme pour le point A0, la montée et la chute de la concentration sont abruptes au point A7.

L'impact de l'apport de pluie sur les concentrations dans la nappe a été étudié en mettant en œuvre la même simulation numérique et en supprimant la condition aux limites correspondant aux précipitations. La comparaison des concentrations simulées au point A7 (point situé dans la zone touchée par la pluie) dans les deux situations montre bien qu'une quantité d'eau d'une hauteur de 30 mm n'a pas une influence significative sur les concentrations dans la nappe (figure 4.15).

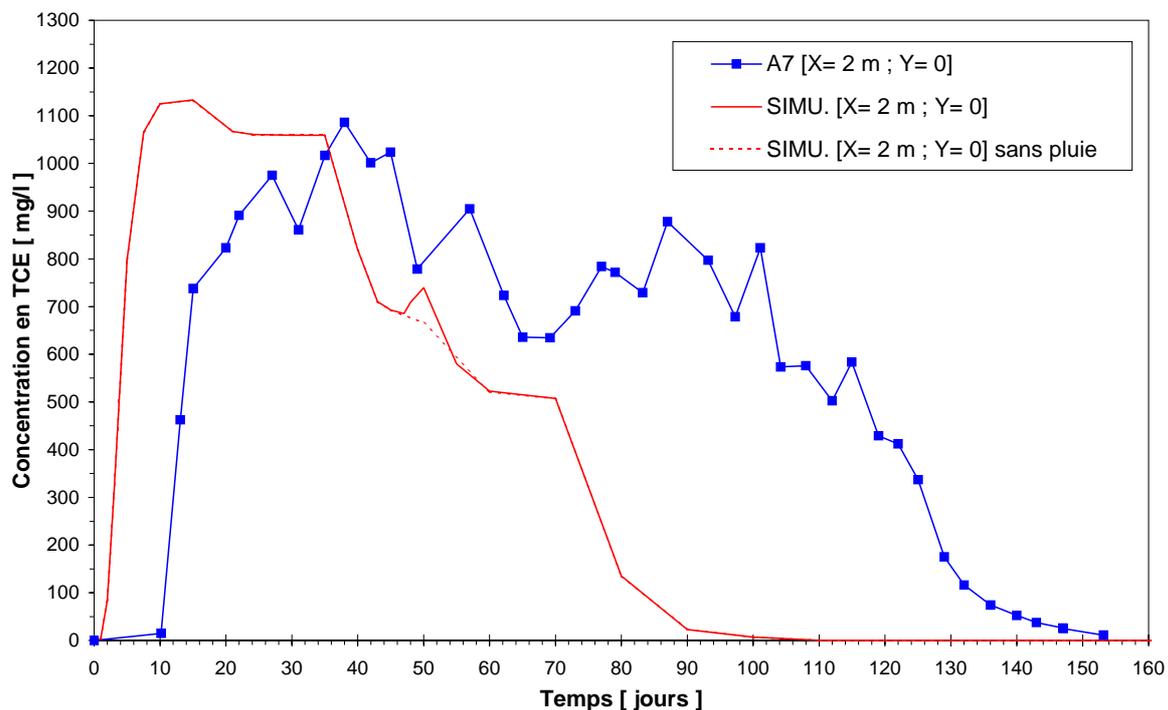


Figure 4.15 : Concentrations en TCE dissous au point A7 à 2,15 m de profondeur dans la nappe : comparaison entre simulation et expérience

4.3.5. Bilan et répartition de TCE dans SCERES

Le bilan de masse de TCE déversée dans le bassin SCERES fait intervenir cinq termes :

- ◆ le TCE en phase dans le corps d'imprégnation (zone saturée, frange capillaire et zone non saturée),
- ◆ la quantité de TCE dissoute : elle regroupe toute la quantité qui s'est solubilisée (sortie au déversoir aval ou encore présente dans le bassin),
- ◆ la quantité de TCE dissoute dans l'eau de la zone non saturée de SCERES : elle est obtenue en supposant l'équilibre entre l'eau et le gaz du sol,

- ◆ la quantité de TCE sous forme de vapeurs dans SCERES : elle est déterminée par l'intégration des profils verticaux de concentrations dans la zone non saturée,
- ◆ les vapeurs quittant la ZNS vers l'atmosphère depuis la surface du sol : déterminées par application d'une méthode semi-expérimentale basée sur loi de Fick (*cf.* § 2.1.3.3.5).

Le bilan de masse en TCE simulé est comparé aux quantifications expérimentales à différentes dates (tableau 4.9). Globalement, il y a une bonne concordance entre les deux approches. Cependant, les flux de vapeurs vers l'atmosphère simulés sont légèrement plus élevés que ceux observés. Ces derniers ont été quantifiés en utilisant la loi de Fick basée sur les gradients de concentrations mesurés dans la zone non saturée et le coefficient de diffusion effective de TCE dans la phase gazeuse. Notons que cette méthode ne tient pas compte de la part convective des fuites de vapeurs vers l'atmosphère, d'où l'explication de la différence entre les deux bilans.

La disparité dans l'évaluation du corps d'imprégnation par les deux approches est due à l'incertitude liée à l'estimation expérimentale du corps d'imprégnation basée sur les mesures de saturations résiduelles par prélèvement de sable sur SCERES.

Temps [j]	TCE en phase ZS+ZNS [l]		TCE dissous ZS [l]		Vapeurs ZNS [l]		TCE dissous ZNS [l]		TCE transféré l'atmosphère [l]		TCE total [l]	
	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.	exp.	sim.
	24	5,1	3,74	0,6	0,79	0,8	0,69	1,0	1,01	2,6	2,77	10,1
43	2,7	1,56	1,0	1,38	0,6	0,49	0,8	0,77	4,4	4,80	9,5	9,00
70	0,8	0,25	1,9	1,95	0,3	0,20	0,4	0,36	5,9	6,24	9,0	9,00
157	*	0,00	2,2	2,19	*	0,01	*	0,01	6,5	6,79	8,7	9,00

Tableau 4.9 : Evolution temporelle de la répartition du volume de TCE

4.3.6. Comparaison avec les simulations de vapeurs du logiciel VapourT

Le logiciel VapourT a été développé par C.A. Mendoza (Mendoza et Frind, 1990a) et a été mis à notre disposition par l'université de Waterloo (Canada). Dans le cadre d'un stage de DEA (Blanchard, 1999), ce logiciel a été également utilisé pour interpréter les données expérimentales de l'expérience de base sur le bassin SCERES.

Les équations de continuité et de transport utilisées pour modéliser la migration des vapeurs sont celles employées classiquement pour la phase aqueuse en milieu poreux. Des termes supplémentaires ont été intégrés pour prendre en compte des phénomènes spécifiques aux

* Quantité négligeable.

vapeurs de solvants chlorés. En effet, en plus de la convection due aux gradients de charge, l'équation de continuité prend en compte deux autres termes : un terme puits/source lié à la vaporisation de la source, et un terme convectif dû aux gradients de densité qui se manifestent lorsque le mélange gazeux atteint localement une densité plus grande que celle de l'air pur.

En plus de la dispersion des vapeurs (dispersion mécanique et diffusion moléculaire), l'équation du transport tient compte de :

- ◆ la dissolution des vapeurs par partage dans l'eau,
- ◆ l'adsorption du composé dissous sur les grains solides,
- ◆ la dispersion du composé dissous dans la frange capillaire,
- ◆ l'infiltration verticale des composés dissous dans la nappe.

L'équilibre entre les différentes phases est supposé être atteint instantanément, en plus le polluant ne subit pas de transformations ou de dégradations.

Les données introduites dans le code VapourT sont similaires à celles introduites dans le modèle SIMUSCOPP. Etant donné que VapourT est un modèle monophasique, la source de pollution résiduelle est représentée en imposant une concentration maximale en vapeurs sur la frontière de la zone source (condition de Dirichlet). L'équilibre avec l'air du sol est constamment atteint tant que subsiste du TCE résiduel. Dès que toute la masse du TCE est volatilisée, les conditions aux limites de Dirichlet sont supprimées. Notons que la masse de TCE retenue dans la zone non saturée est de 9,4 kg, soit 6,4 l, calculée sur la base du bilan de l'expérience.

La comparaison entre les mesures expérimentales et les concentrations simulées a été faite pour le point de prélèvement de gaz situé à une distance de 0,75 m de la source (figure 4.16). Nous remarquons que la phase de croissance de la concentration semble bien approchée par VapourT (figure 4.16). La phase de décroissance est, quant à elle, beaucoup trop marquée par rapport aux observations faites sur SCERES.

Cette nette différence de concentrations est certainement due à la représentation de la source de pollution de TCE. En effet, le modèle numérique VapourT considère un épuisement uniforme et non progressif de la source. Or, les mesures expérimentales et les résultats issus du modèle SIMUSCOPP (*cf.* § 4.3.1) ont montré que l'épuisement de la source du TCE se fait progressivement, en partant de la périphérie et du haut vers le centre de la source.

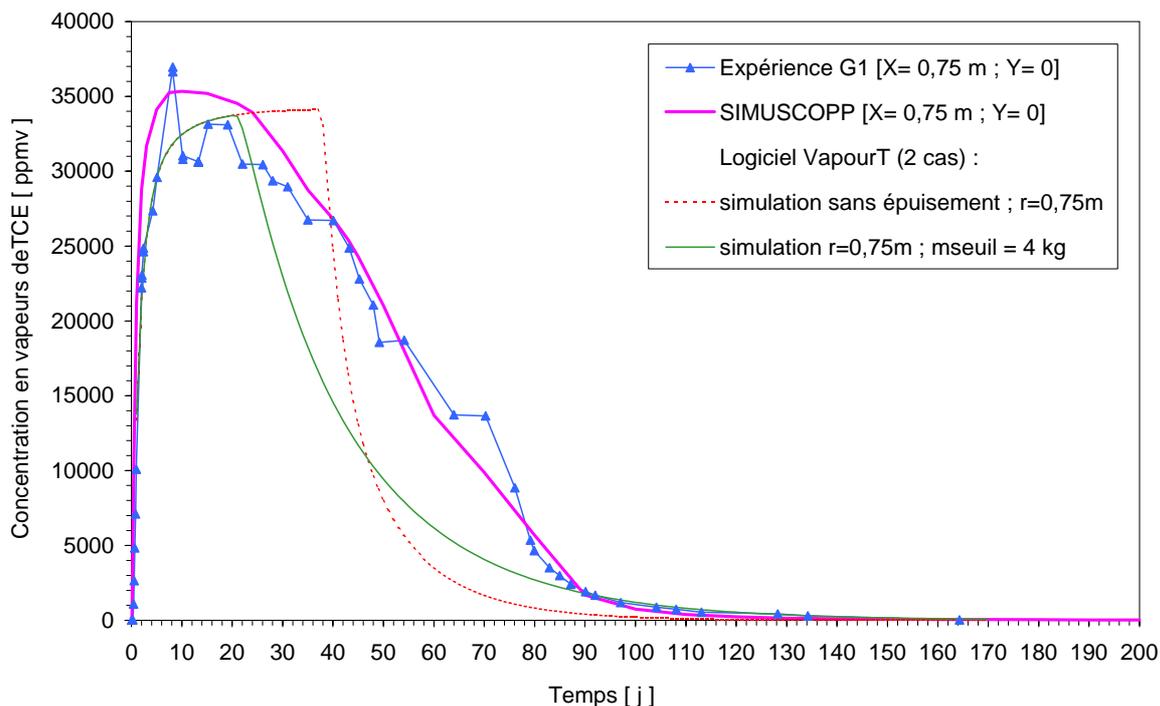


Figure 4.16 : Comparaison entre les données expérimentales et simulées

En accord avec C.A. Mendoza, le code de VapourT a été modifié pour tenir compte de l'épuisement progressif et non uniforme de la source et la diminution du transfert de masse dans le temps. Ceci est réalisé en introduisant une masse de TCE seuil, à partir de laquelle la concentration en vapeurs décroît linéairement en fonction de la saturation en TCE dans le milieu poreux.

Cette nouvelle version du logiciel a permis effectivement de mieux simuler la phase de décroissance des concentrations en vapeurs. Cependant, l'épuisement de la source reste là encore uniforme, et cet artifice mathématique ne suffit pas à rendre compte exactement de la réalité. D'où l'intérêt d'utiliser des modèles numériques de transport en système multiphasique tel que le code de calcul SIMUSCOPP.

4.3.7. Conclusions

Les simulations numériques ont mis en évidence la prépondérance du mouvement convectif dû à l'effet de densité du mélange gazeux pendant les 15 premiers jours. En outre, les bilans de masse simulés et expérimentaux mettent en exergue l'importance du volume de vapeurs quittant la zone non saturée vers l'atmosphère, soit plus de 70 % de la quantité injectée. Par ailleurs, nous avons montré que l'hypothèse de l'équilibre local n'est pas tout à fait adaptée

pour décrire le transfert de masse polluant/eau (dissolution). Cependant, elle constitue une bonne approximation pour la modélisation du transfert de masse polluant/air (volatilisation).

4.4. SIMULATION DE L'EXPERIENCE PORTANT SUR LA DISPERSION PASSIVE DES VAPEURS (EXPERIENCE 2)

4.4.1. Données de simulation

Les résultats expérimentaux relatifs à cette expérience ont été présentés dans la section 4.2. Les conditions initiales et les conditions aux limites sont données dans le paragraphe 4.2.1. Un volume de 5 l de TCE est injecté à 35 cm de profondeur pendant environ 11 min, soit à un débit moyen d'infiltration de 0,4 l/min. Ce débit est comparable à celui de l'essai de base.

Les paramètres de simulation sont donnés dans le paragraphe 4.2.2. Une température moyenne de 24°C est fixée dans tout le bassin, et les valeurs des paramètres dépendant de la température sont présentées dans le tableau 4.10.

Paramètre	Symbole	Unité	Valeur
Pression de vapeur saturante de TCE	p_{TCE}°	[ppmv]	93300
Coefficient de diffusion de TCE à l'air libre	D_g^*	[m ² /s]	8,21×10 ⁻⁶
Coefficient de diffusion du TCE dissous	D_w^*	[m ² /s]	7,98×10 ⁻¹⁰
Constante de la loi de Henry	H	[-]	0,367
Constante d'équilibre air /TCE	K_{gw}^{TCE}	[-]	0,0933
Constante d'équilibre air/eau	K_{go}^{TCE}	[-]	497

Tableau 4.10 : Paramètres dépendant de la température dans l'expérience n°2 calculés à une température de 24°C

4.4.2. Migration du panache des vapeurs

Compte tenu du grand nombre des mesures, la comparaison des simulations avec les données expérimentales sera limitée à quelques points représentatifs.

La figure 4.17 présente la comparaison des concentrations simulées avec celles mesurées dans des points situés sur l'axe de l'écoulement à des distances en aval de la source de 0,75 m, 1,5 m, 2,5 m et 5,5 m. Les concentrations maximales observées sont dans l'ensemble bien reproduites par la simulation, avec toutefois une légère surestimation de la concentration maximale au voisinage de la source (cf. points G0 et G1). La phase de croissance des concentrations mesurées est bien approchée par le modèle, aussi bien à proximité de la source et jusqu'à une distance de 5,5 m. Cependant, la phase de décroissance est plus marquée dans

la simulation par rapport à celles observées sur SCERES. La chute de concentration calculée est plus rapide pour les points les plus proches de la source. Ceci est certainement dû à un épuisement plus important de la source dans la simulation. La différence entre valeurs simulées et valeurs mesurées pendant la phase de décroissance s'explique en partie par la prise en compte d'une température uniforme dans le bassin. En effet, le modèle ne permettant pas une prise en compte d'un profil de température, une température constante de 24°C a été utilisée dans cette simulation. Cette température, qui est la valeur moyenne mesurée au niveau de la surface du sol et correspondant à une pression de vapeur de l'ordre de 93 000 *ppmv*, semble la plus adéquate pour cette simulation. La pression de vapeur, qui dépend fortement de la température, a une influence déterminante sur l'ampleur de la concentration maximale au voisinage de la source.

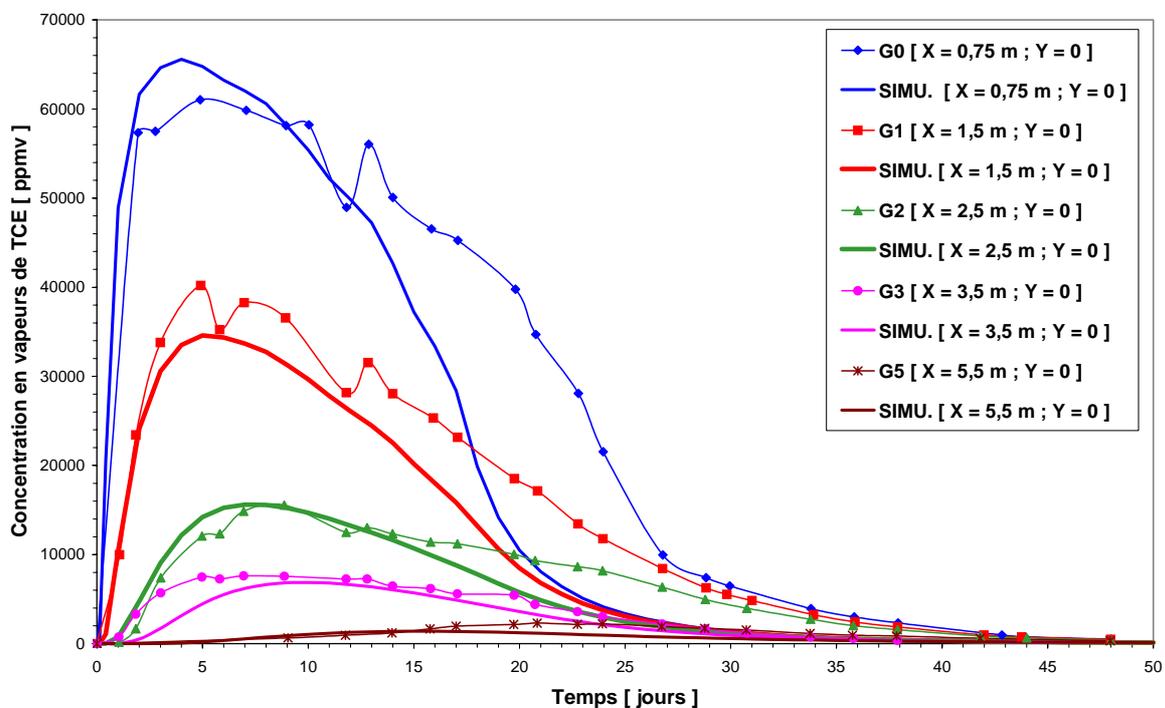


Figure 4.17 : Comparaison des concentrations en vapeurs de TCE simulées avec celles mesurées sur SCERES à 1,7 m de profondeur

Les profils de concentrations de vapeurs de TCE dans SCERES au 9^{ème} jour de l'expérience sont illustrés dans la figure 4.18. Pour cette date, nous observons que les profils de concentrations mesurés à différentes distances de la source sont correctement reproduits par la simulation numérique, et en particulier à proximité de la surface du sol. Notons qu'au point G1 situé à une distance de 1,5 m de la source, les concentrations près de la frange capillaire

sont légèrement sous-estimées. Pour des distances supérieures, les concentrations simulées sont très proches des concentrations mesurées.

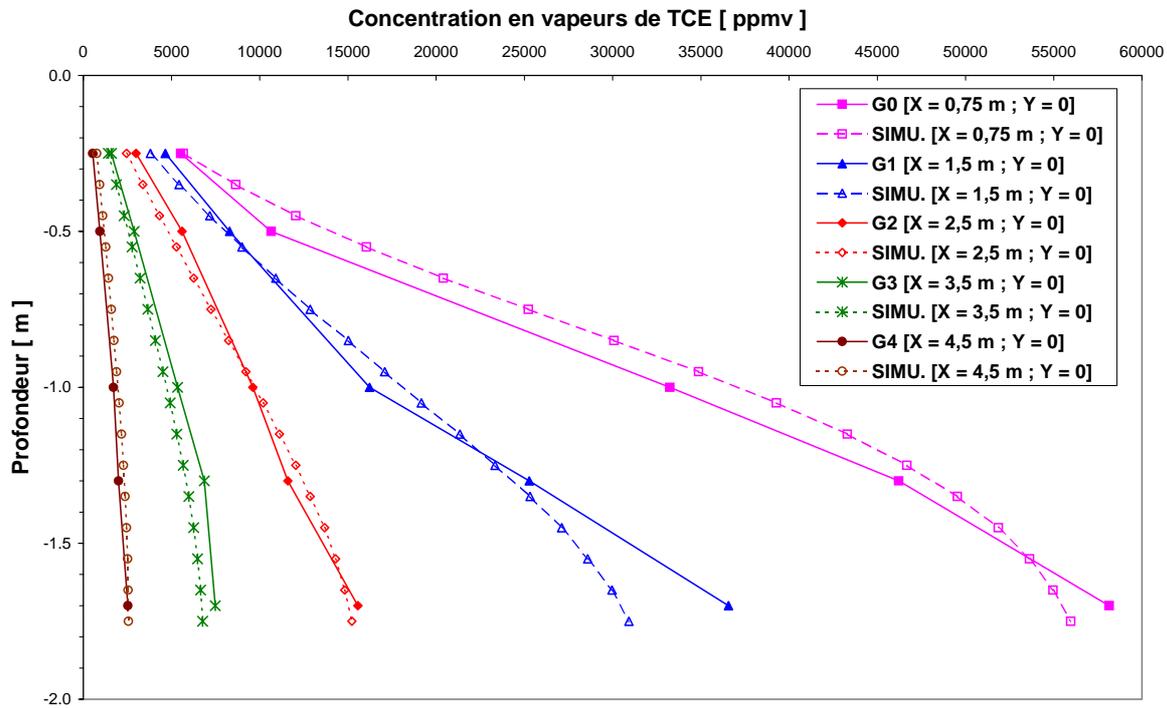


Figure 4.18 : Profils de concentrations de vapeurs de TCE au 9^{ème} jour de l'expérience : comparaison des simulations avec les mesures

La figure 4.19 présente l'évolution temporelle du profil de concentrations au point G9 situé à 1 m de la source dans la direction transversale. Le profil de concentration en ce point est bien simulé après 9 jours. Pour des dates ultérieures, les gradients de concentration simulés sont plus faibles que ceux observés, et les concentrations en vapeurs sur toute la hauteur de la zone non saturée sont nettement inférieures aux concentrations mesurées. Ceci est lié à l'atténuation du transport convectif des vapeurs par effet de densité au cours de la phase de décroissance des concentrations. Pour expliquer cette amplification de la différence de gradient de concentration avec le temps, nous pouvons avancer l'hypothèse que l'utilisation d'un coefficient de diffusion et d'une pression de vapeur de TCE qui ne varient pas dans la zone non saturée avec la profondeur ne permet de reproduire correctement la phase de décroissance des concentrations en vapeurs de TCE.

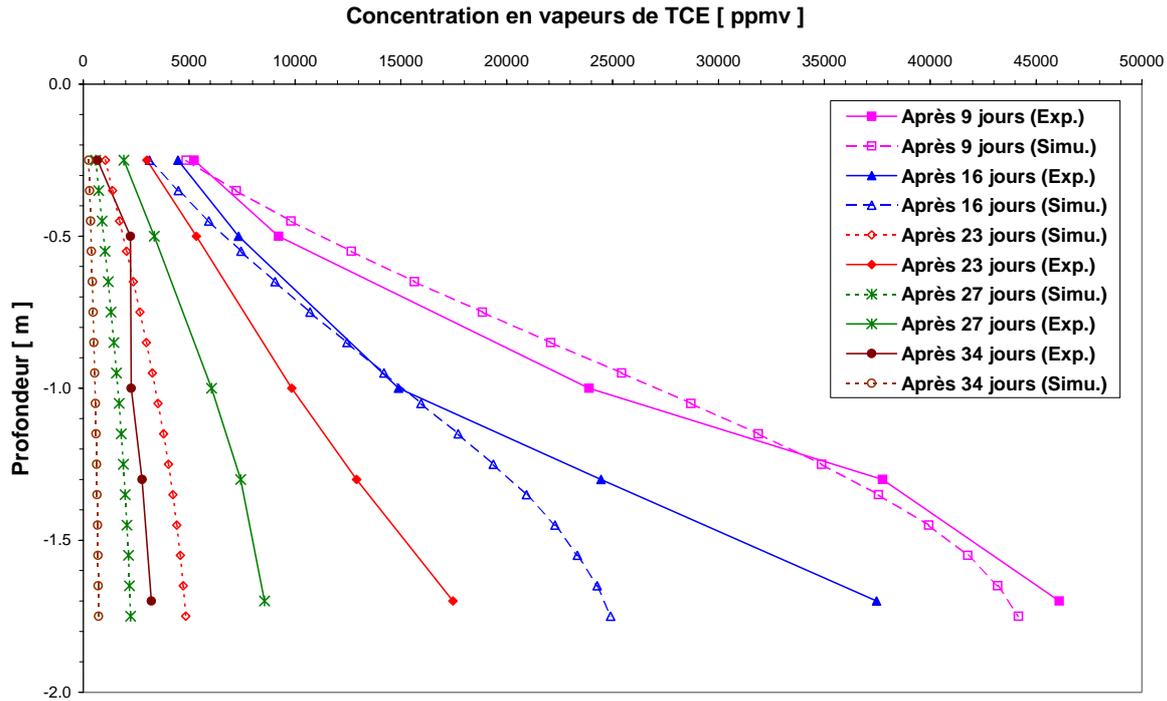


Figure 4.19 : Comparaison des profils de concentrations de vapeurs de TCE simulées avec celles mesurées sur SCERES au point G9 ($x = 0$; $y = -1$ m)

4.4.3. Transport des traces dissoutes

4.4.3.1. Dans la frange capillaire

Les figures 4.20 et 4.21 illustrent l'évolution des concentrations simulées et mesurées dans la frange capillaire aux points A1 et A4 à 1,85 et 1,95 m de profondeur. Les concentrations mesurées à 1,85 m de profondeur sont bien reproduites par le modèle numérique dans l'ensemble des points de mesure. Quant aux concentrations observées dans la partie inférieure de la frange capillaire à 1,95 m de profondeur, elles sont largement sous-estimées par le code de calcul. A titre d'exemple, au point A1 situé à 0,5 m de la source en direction transversale, la concentration maximale calculée est de l'ordre de 86 mg/l, contre 355 mg/l de concentration mesurée. Une explication probable de la différence de concentration dans la partie basse de la frange capillaire, est que les concentrations mesurées à cette profondeur ont été influencées par celles se trouvant juste au-dessus à 1,85 m de profondeur. En effet, étant donné la faible épaisseur de la frange capillaire (de l'ordre de 20 cm) et la mesure par une prise de moyenne sur toute la hauteur des bougies poreuses (de 6 cm de long) (cf. § 2.1.3.3.2), il est difficile d'avoir deux mesures de concentration ponctuelles dans la frange capillaire.

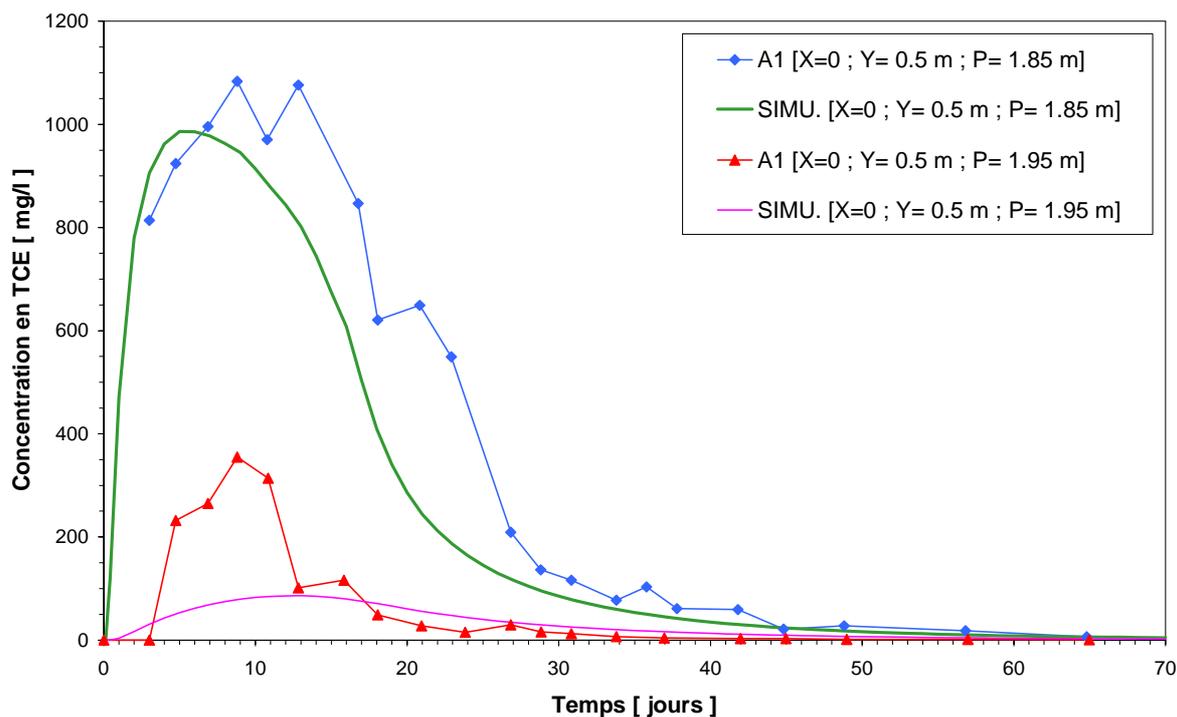


Figure 4.20 : Concentrations de TCE dissous dans la frange capillaire au point A1 ($x = 0 ; y = 0,5 m$) : comparaison des concentrations simulées avec celles mesurées

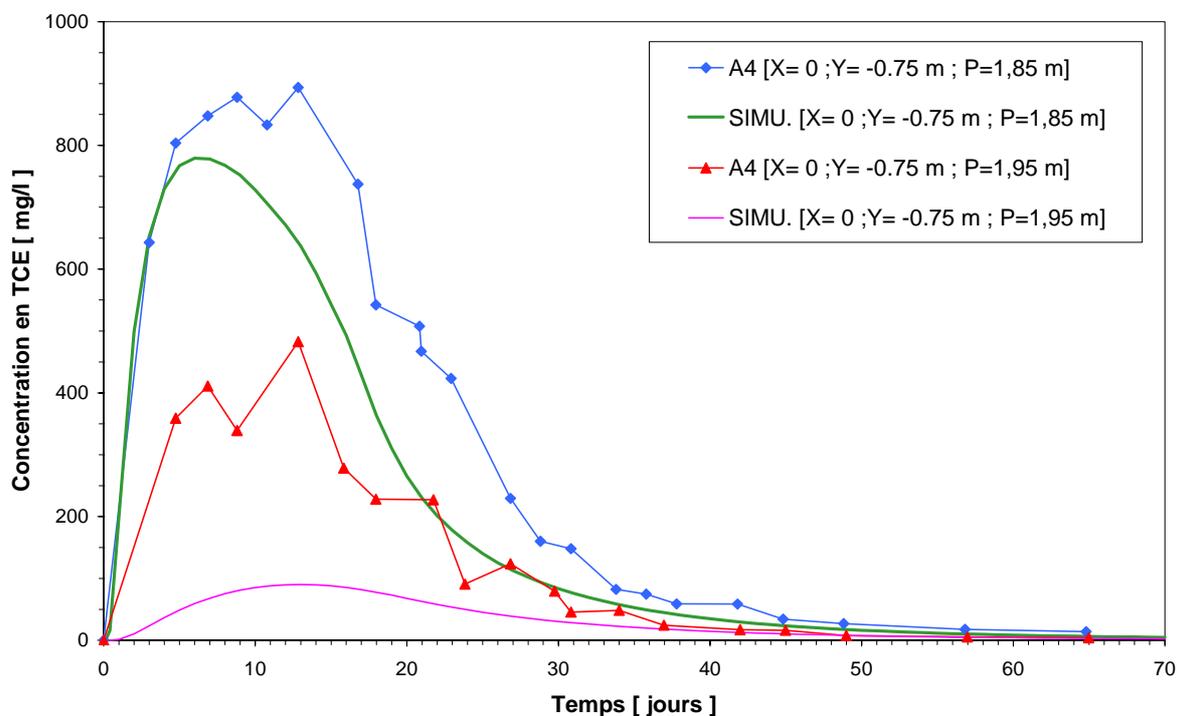


Figure 4.21 : Concentrations de TCE dissous dans la frange capillaire au point A4 ($x = 0 ; y = - 0,75 m$) : comparaison des concentrations simulées avec celles mesurées

Les saturations moyennes en air utilisées dans le modèle numérique aux profondeurs de 1,85 m et 1,95 m sont respectivement de l'ordre de 67 % et 12 % (cf. figure 4.6). Comme présenté dans le paragraphe 4.4.2, les concentrations en vapeurs juste au-dessus de la frange capillaire sont assez élevées (plusieurs dizaines de milliers de *ppmv* à côté de la source). Ainsi, les concentrations mesurées dans la partie supérieure de la frange capillaire sont dues à l'équilibre instantané entre l'air du sol chargé en vapeurs et la phase aqueuse. La faible valeur de la concentration en TCE dissous dans la partie inférieure de la frange capillaire, fortement saturée en eau, est due d'une part à la faiblesse de la diffusion moléculaire dans la phase aqueuse, et d'autre part au transfert de masse vers la nappe. Les concentrations maximales dans l'eau décroissent en fonction de l'éloignement par rapport à la source (figure 4.20 et 4.21).

4.4.3.2. Dans la nappe

La comparaison des résultats numériques au point A0 ($x = 0,5 \text{ m}$; $y = 0$) avec ceux mesurés ne sera pas présentée ici, vu qu'une faible quantité du corps d'imprégnation a atteint la nappe, et que des concentrations importantes en TCE de l'ordre de 600 *mg/l* ont été mesurées dans ce point (cf. § 3.2.3.2). Nous allons nous intéresser uniquement aux points installés latéralement dans la section S2 située à 4 m de la source. Les figures 4.22 et 4.23 représentent les courbes de concentrations mesurées et simulées aux points E1 et E2 situés latéralement à 0,5 et 1 m de l'axe de l'écoulement. Le modèle numérique a réussi à bien restituer les concentrations mesurées dans la nappe, en particulier aux points les plus proches de l'axe de l'écoulement (point E1). De ce fait, ces résultats de simulation numérique confirment la possibilité d'une contamination en TCE de l'eau de la nappe : d'abord s'effectue un échange entre les vapeurs et l'eau de la frange capillaire, et ensuite les traces dissoutes sont transportées par dispersion transversale vers la nappe.

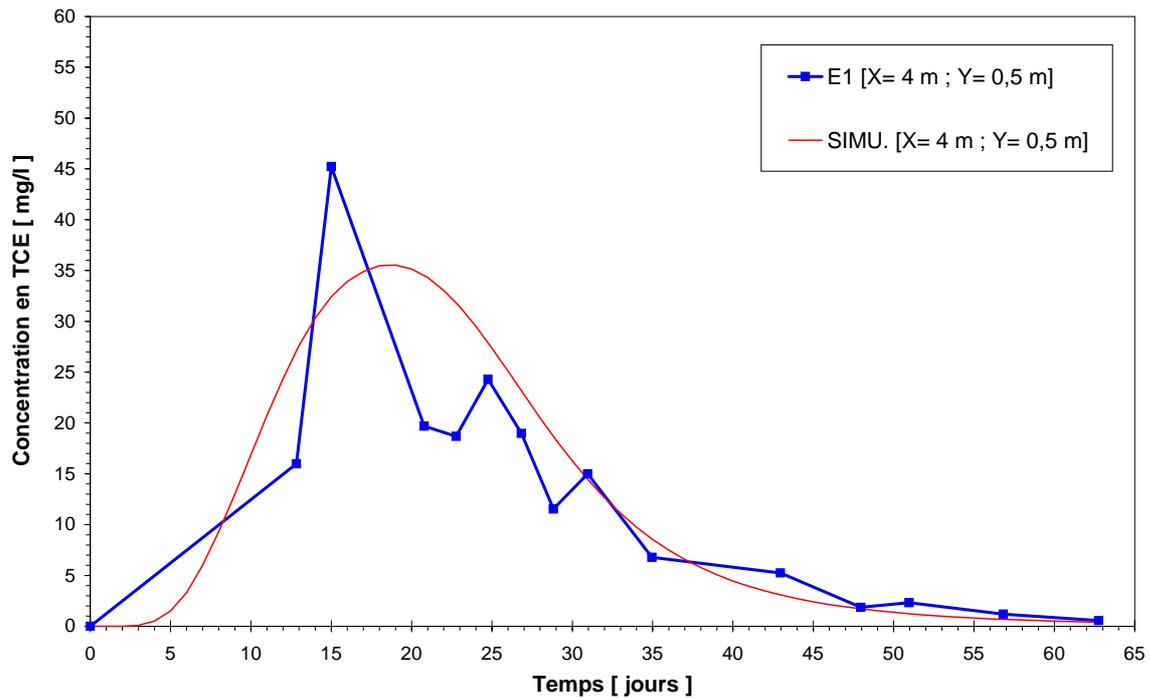


Figure 4.22 : Concentrations de TCE dissous dans la nappe au point E1 ($x = 4 \text{ m}$; $y = 0,5 \text{ m}$) situé à 2,05 m de profondeur : comparaison entre la simulation et l'expérience

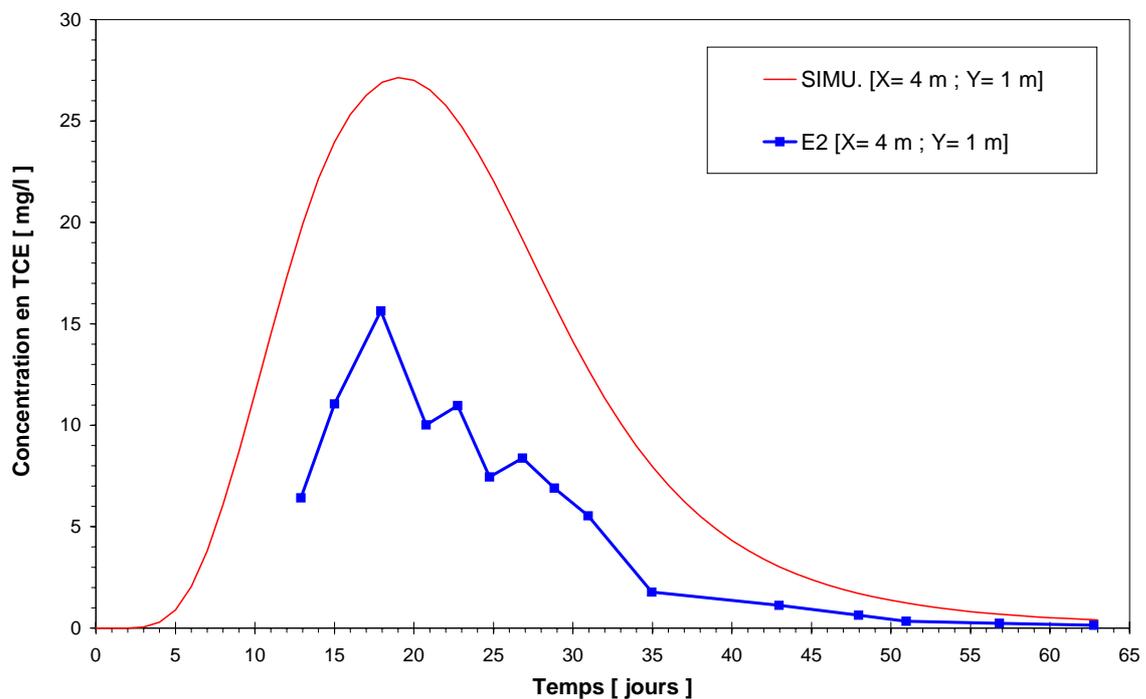


Figure 4.23 : Concentrations de TCE dissous dans la nappe au point E2 ($x = 4 \text{ m}$; $y = 1 \text{ m}$) situé à 2,05 de profondeur : comparaison entre la simulation et l'expérience

4.4.4. Transfert de masse vers la nappe

La masse simulée de TCE à la sortie du bassin provenant de la dispersion des vapeurs à travers la frange capillaire est comparée à celle déterminée sur la base des concentrations mesurées dans le déversoir aval (cf. § 3.2.4). La figure 4.24 montre qu'une dispersivité transversale de 1 mm, fixée au paragraphe 4.2.2, ne permet pas de simuler correctement la transfert des vapeurs vers la nappe. La masse totale calculée à la sortie du modèle représente environ 70 % de la masse mesurée.

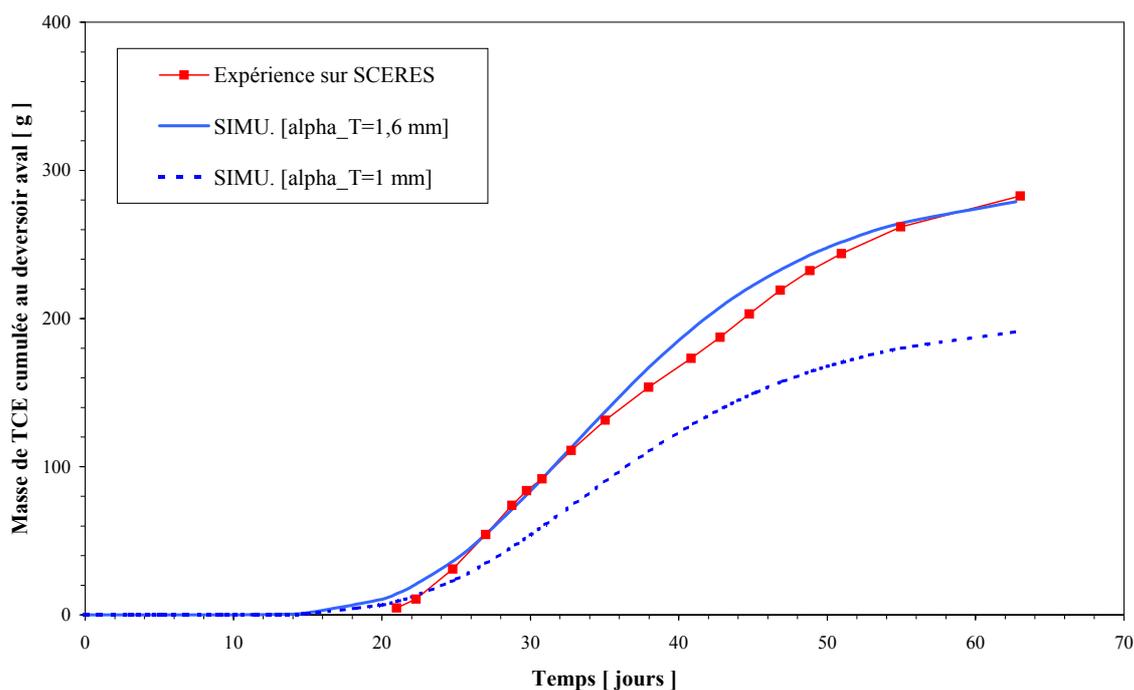


Figure 4.24 : Comparaison de la masse de TCE simulée et mesurée passant dans la nappe par dispersion des vapeurs à travers la frange capillaire

La dispersivité transversale α_T est l'un des paramètres de calage permettant d'améliorer les résultats de la simulation. Nous savons cependant que sa valeur doit rester relativement petite, certainement inférieure au centimètre (cf. § 4.2.2). Plus la dispersivité transversale augmente, plus le transfert de masse des vapeurs à travers la frange capillaire augmente, et donc plus la masse dissoute de TCE à la sortie du modèle sera grande. La dispersivité transversale α_T permettant d'approcher le mieux la masse expérimentale est de 1,6 mm. Cette valeur est bien conforme à la nature homogène du milieu poreux de SCERES, donc elle sera retenue par la suite. Par ailleurs, ce choix de dispersivité n'a pas induit une incidence significative sur les concentrations en vapeurs et des traces dissoutes. Notons qu'une telle augmentation de la dispersivité transversale dans le cas de l'essai de base (cf. § 4.3), n'a certainement aucun effet

significatif sur la pollution de la nappe, car le transfert de masse supplémentaire dû à cette augmentation serait masqué par la pollution issue de la dissolution du corps d'imprégnation.

4.4.5. Flux de masse de TCE de la zone non saturée vers l'atmosphère

La figure 4.26 présente les courbes d'évolution de la masse totale de TCE transférée vers l'atmosphère depuis la surface du bassin expérimental déterminées respectivement par la simulation numérique et par une approche expérimentale (cf. § 3.2.5). Cette dernière suppose que le déplacement des vapeurs vers l'atmosphère à partir de la zone non saturée s'effectue principalement par diffusion moléculaire.

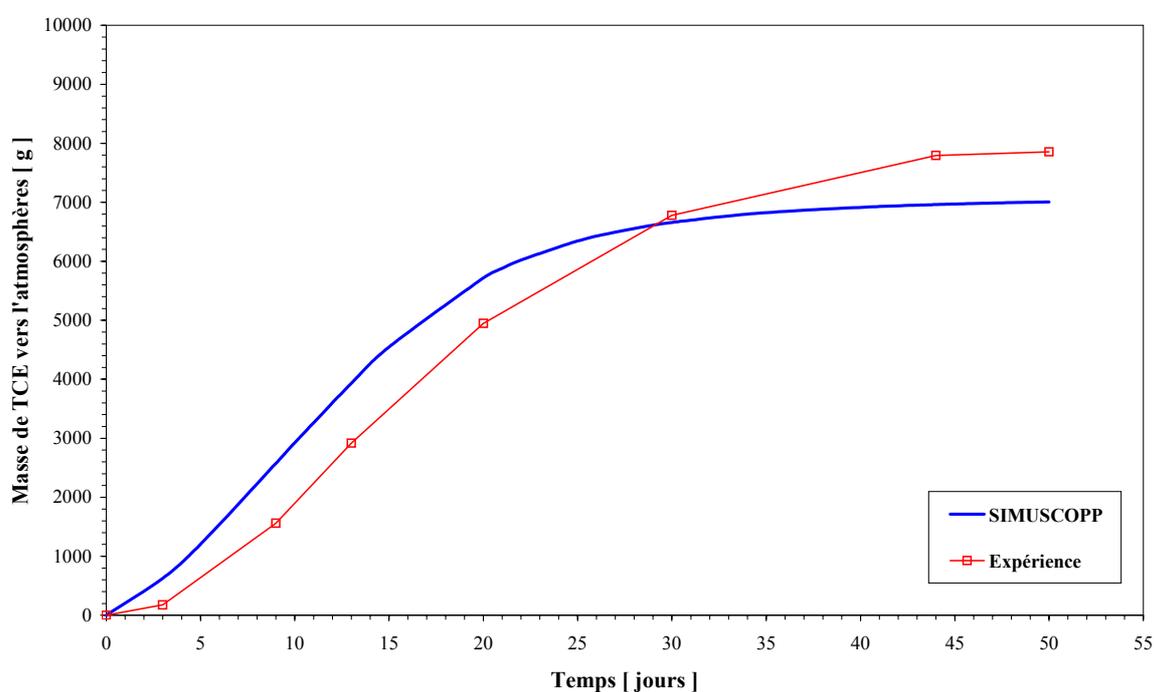


Figure 4.26 : Comparaison de la simulation numérique avec la méthode expérimentale pour l'évaluation du transfert de masse de TCE de la zone non saturée vers l'atmosphère

Dans l'ensemble, la comparaison des deux courbes de quantification des fuites vers l'atmosphère montre une bonne adéquation entre la simulation et la méthode expérimentale. Toutefois, les résultats issus de la simulation numérique sont légèrement supérieurs aux valeurs expérimentales au cours des trente premiers jours avec un écart maximum de l'ordre de 14 % la masse totale déversée. Cette différence de masse correspond à la contribution du flux convectif des vapeurs, négligée dans la méthode expérimentale, et qui est surtout importante pendant la phase de volatilisation de la source. Les fuites vers l'atmosphère calculées à la fin de la simulation représentent plus de 95 % de la masse initiale déversée.

Cette valeur semble être plus proche de la masse réelle ayant quitté le bassin en comparaison avec la méthode expérimentale qui donne une masse partant vers l'atmosphère supérieure à la masse initiale.

4.5. SIMULATION DE L'EXPERIENCE PORTANT SUR LA DISSOLUTION DES VAPEURS (EXPERIENCE 3)

4.5.1. Données de simulation

Les données expérimentales relatives à cette expérience ont été exposées dans la section 3.3. En plus des conditions aux limites présentées dans le paragraphe 4.2.1, des conditions spécifiques à cette expérience sont incorporées dans la simulation numérique, à savoir :

- ◆ injection pendant 8 min d'un volume de 3 l de TCE dans le modèle, soit un débit moyen d'infiltration de 0,37 l/min,
- ◆ application d'un arrosage non uniforme au 10^{ème} jour de l'expérience dont la répartition est illustrée dans la tableau 3.2.

Les paramètres de simulation qui ne dépendent pas de la température sont donnés dans le paragraphe 4.2.2. Une température moyenne de 16°C est fixée dans tout le bassin, et les valeurs des paramètres dépendant de la température sont présentées dans le tableau 4.11.

Paramètre	Symbole	Unité	Valeur
Pression de vapeur saturante de TCE	p_{TCE}^o	[ppmv]	63300
Coefficient de diffusion de TCE à l'air libre	D_g^*	[m ² /s]	7,92×10 ⁻⁶
Coefficient de diffusion du TCE dissous	D_w^*	[m ² /s]	7,79×10 ⁻¹⁰
Constante de la loi de Henry	H	[-]	0,242
Constante d'équilibre air /TCE	K_{gw}^{TCE}	[-]	0,0633
Constante d'équilibre air/eau	K_{go}^{TCE}	[-]	319

Tableau 4.11 : Paramètres dépendant de la température dans l'expérience n°3 calculés à une température de 16°C

Par ailleurs, cette simulation a été réalisée avec la même dispersivité transversale que celle ajustée pour l'expérience 2 ($\alpha_T = 1,6$ mm).

4.5.2. Migration des vapeurs et effet des précipitations

La figure 4.27 donne l'évolution du profil hydrique simulé à différents temps après l'arrosage. En comparant ces profils hydriques avec ceux mesurés (cf. figure 3.14), nous relevons plusieurs différences de comportement. Dans la simulation numérique, la saturation maximale

en eau de l'ordre de 22 % du volume poreux est calculée à la fin de l'arrosage (soit 6 h 30 après le début de l'arrosage), et décroît ensuite en fonction du temps pour n'être plus que de 18 % après 28 heures. Ceci se traduit par un étalement vertical plus important du front d'infiltration d'eau simulé ; alors que le profil hydrique mesuré est plus ramassé et la saturation maximale en eau d'environ 35 % reste quasiment constante au fur et à mesure de l'avancement du front d'eau. Par ailleurs, la vitesse d'infiltration du front d'eau simulé est comparable à celle de l'expérience. En effet, le front d'eau atteint après 15 h une profondeur de 1,20 m dans l'expérience, et 1,10 m dans la simulation numérique.

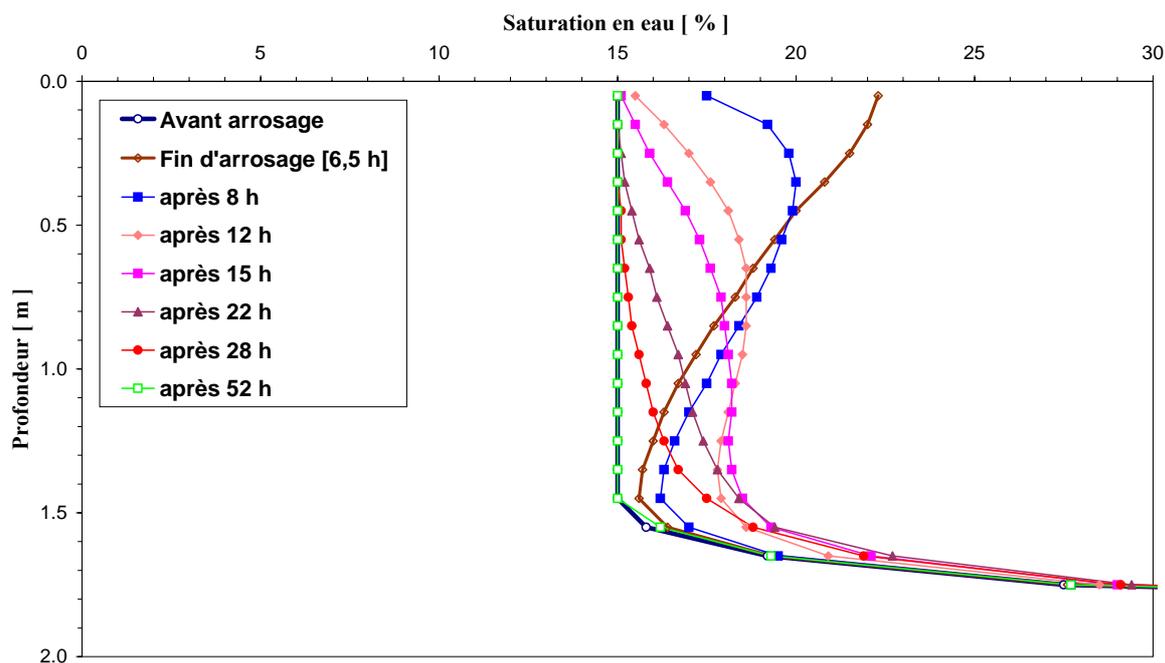


Figure 4.27 : Comparaison des profils hydriques simulés avec ceux mesurés sur SCERES

La comparaison des concentrations en vapeurs de TCE issues de la simulation avec celles mesurées à 1,7 m de profondeur est illustrée sur la figure 4.28. Dans l'ensemble, nous remarquons que le modèle numérique reproduit correctement l'évolution des concentrations en vapeurs de TCE observées aux différents points. L'écart relatif maximum sur les concentrations d'équilibre est de 13 % au point G3. La phase de décroissance des concentrations est moins bien approchée par la simulation numérique. En effet, la chute des concentrations simulées à cette profondeur suite à l'infiltration d'eau d'arrosage est nettement moins prononcée que celle observée dans l'expérience sur le bassin SCERES. Cette différence pourrait être interprétée par le fait que le front d'eau dans la simulation se charge au maximum selon la relation d'équilibre local air/eau dès son contact avec les vapeurs au niveau

de la partie supérieure de la zone non saturée ; par conséquent, les concentrations à 1,7 m de profondeur subiront une influence peu significative lors du passage du front d'eau à travers la partie inférieure de la zone non saturée.

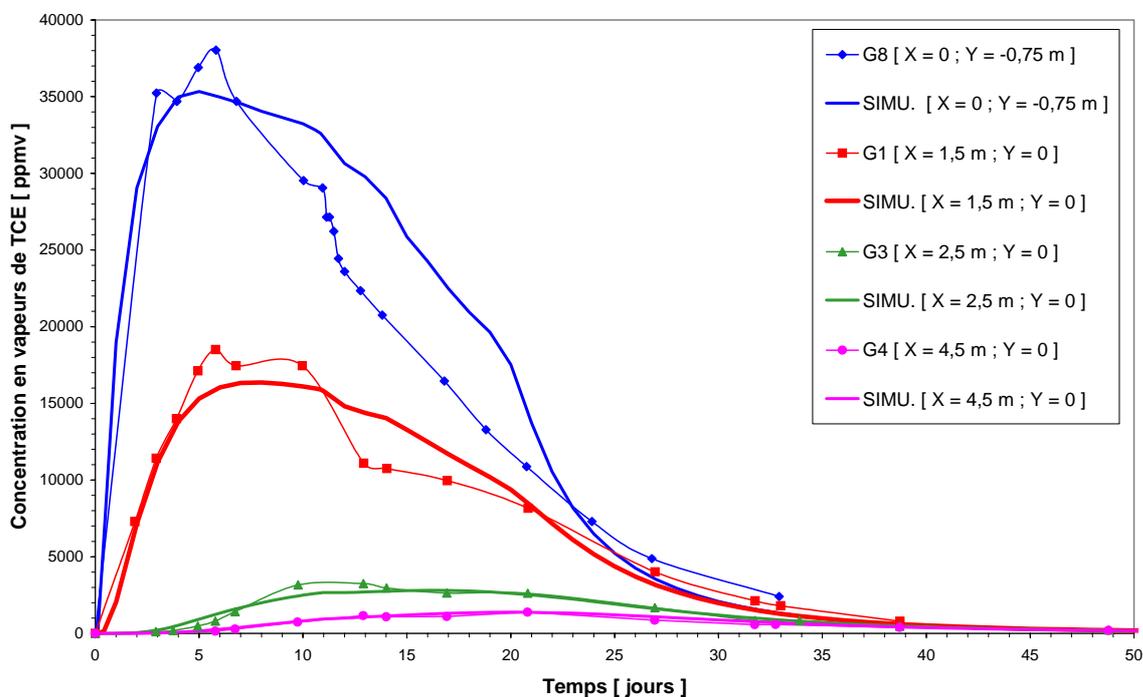


Figure 4.28 : Comparaison des concentrations en vapeurs de TCE simulées avec celles mesurées sur SCERES à 1,7 m de profondeur

Afin d'approfondir cette remarque, nous nous sommes intéressés aux concentrations calculées à 0,25 m de profondeur (à proximité de la surface du sol). Les courbes de concentrations en vapeurs de TCE à 0,25 m de profondeur aux points G7 et G8 sont représentées sur la figure 4.29. Cette figure montre explicitement la chute de concentrations simulées sous l'influence de l'arrosage, qui est qualitativement en accord avec les résultats de l'expérience. Toutefois, la remontée des concentrations simulées après le passage du front d'eau d'infiltration est nettement moins prononcée que celle relevée dans l'expérience. Ceci s'explique probablement par un épuisement plus important de la source dans la simulation. Par ailleurs, une deuxième simulation a été effectuée en gardant les mêmes paramètres et en éliminant la condition aux limites relative à l'arrosage. Les résultats obtenus à 0,25 m de profondeur sont représentés sur la figure 4.29. L'écart relatif maximal entre les concentrations calculées en condition d'infiltration d'eau et en absence d'arrosage est de l'ordre de 20 %.

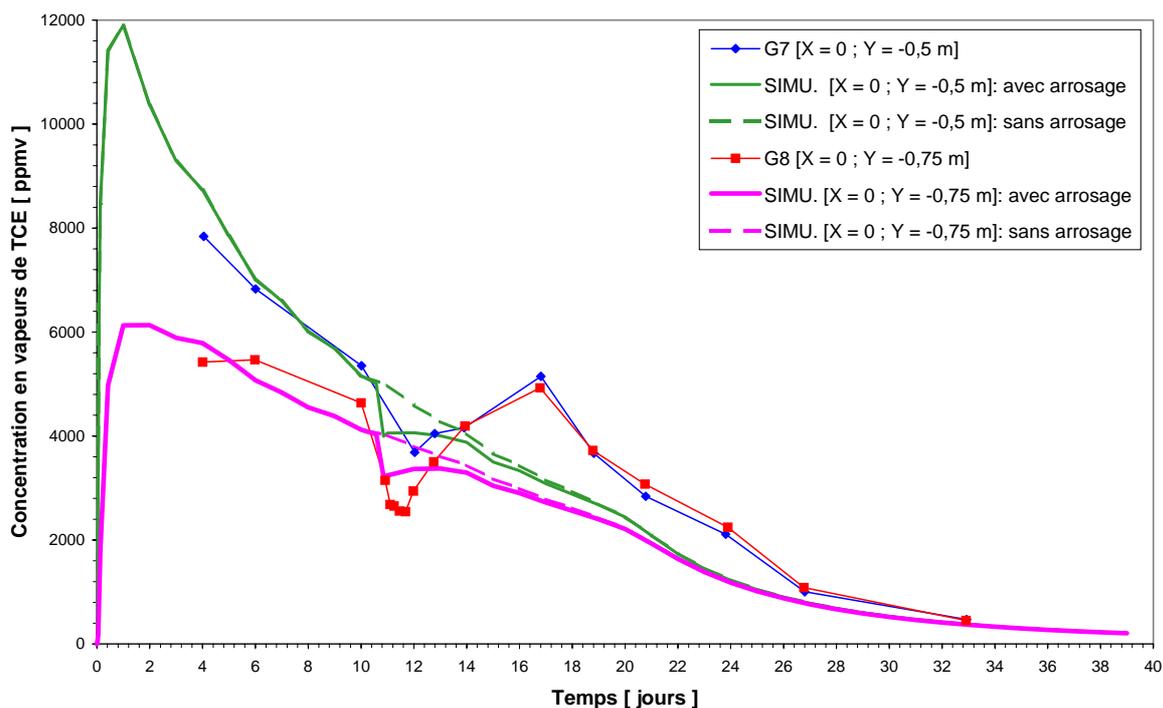


Figure 4.29 : Comparaison des concentrations en vapeurs de TCE simulées avec celles mesurées sur SCERES à 0,25 m de profondeur

4.5.3. Transport des traces dissoutes

4.5.3.1. Dans la frange capillaire

La figure 4.30 donne l'évolution des concentrations en TCE dissous dans la frange capillaire au point A3 ($x = 0 ; y = 2 m$) à 1,85 m et 1,95 m de profondeur. A 1,85 m de profondeur, les concentrations simulées reproduisent correctement les concentrations expérimentales, que ce soit les phases de montée et de décroissance ou bien la concentration maximale. Les concentrations en TCE à cette profondeur, fortement chargées en TCE par partage avec les vapeurs, ont légèrement chuté suite à leur déplacement par l'eau d'infiltration qui est moins chargée. A 1,95 m de profondeur, le modèle numérique reproduit qualitativement l'évolution des concentrations mesurées, à savoir une première montée de concentration due au passage des vapeurs vers la nappe au cours des 10 premiers jours, suivi par une seconde montée sous forme de pic de concentration causé par l'infiltration d'eau chargée en vapeurs dissoutes. Néanmoins, le pic de concentration en traces dissoutes de TCE calculé est beaucoup moins prononcé que les mesures, avec un écart relatif maximal de l'ordre de 60 %. Cette différence est certainement due au lessivage des vapeurs qui est plus faible dans la simulation numérique comme nous l'avons constaté dans § 4.5.1.

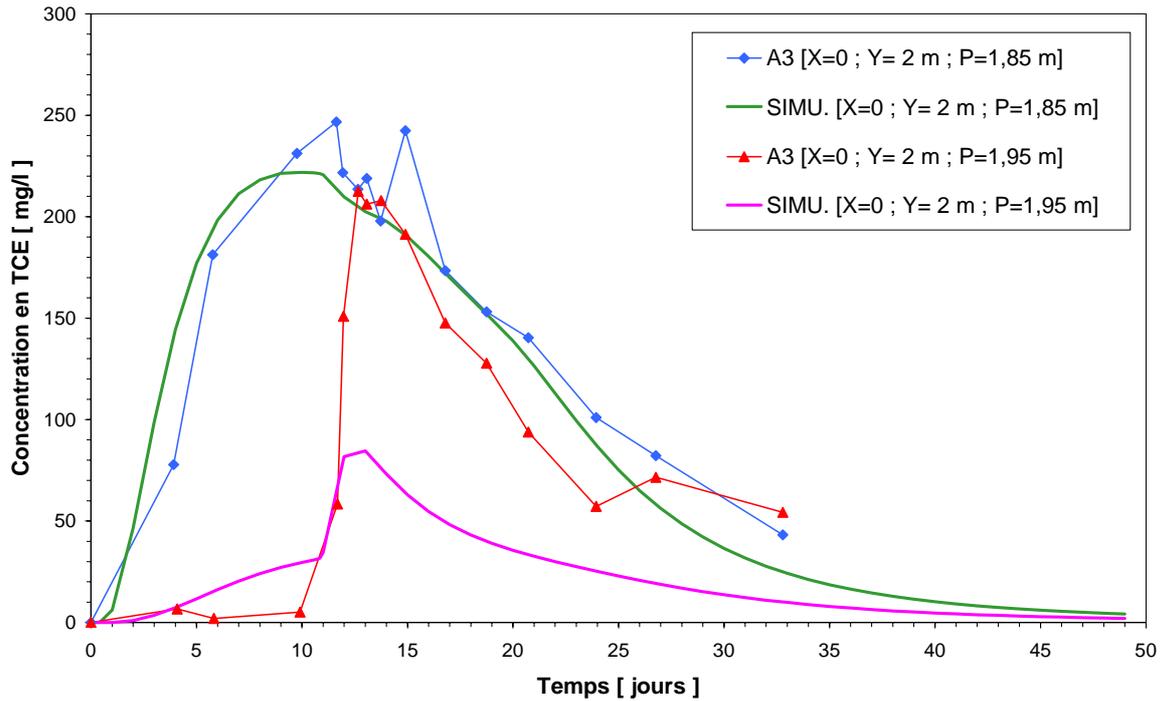


Figure 4.30 : Concentrations de TCE dissous dans la frange capillaire au point A3 ($x = 0$; $y = 2$ m) à 1,85 et 1,95 m de profondeur : comparaison de la simulation et de l'expérience

4.5.3.2. Dans la nappe

Les courbes de concentrations en TCE dissous simulées et observées au point A3 ($x = 0$; $y = 2$ m), à 2,05 m de profondeur, sont représentées sur la figure 4.31. Comme dans la partie basse de la frange capillaire (cf. § 4.5.3.1), la simulation numérique reproduit qualitativement l'allure de la courbe de concentrations mesurées, en mettant en évidence l'impact significatif de l'infiltration d'eau sur la pollution de la nappe, avec une concentration maximale de l'ordre de 30 mg/l. Néanmoins, cet impact reste limité par rapport aux mesures expérimentales. En effet, étant donné que les concentrations dans la nappe sont fortement corrélées avec les concentrations dans la partie basse de la frange capillaire, il n'est donc guère surprenant que les concentrations simulées soient largement sous-estimées par rapport aux mesures.

Par ailleurs, un comportement similaire a été obtenu par la simulation numérique dans l'ensemble des points de la zone saturée.

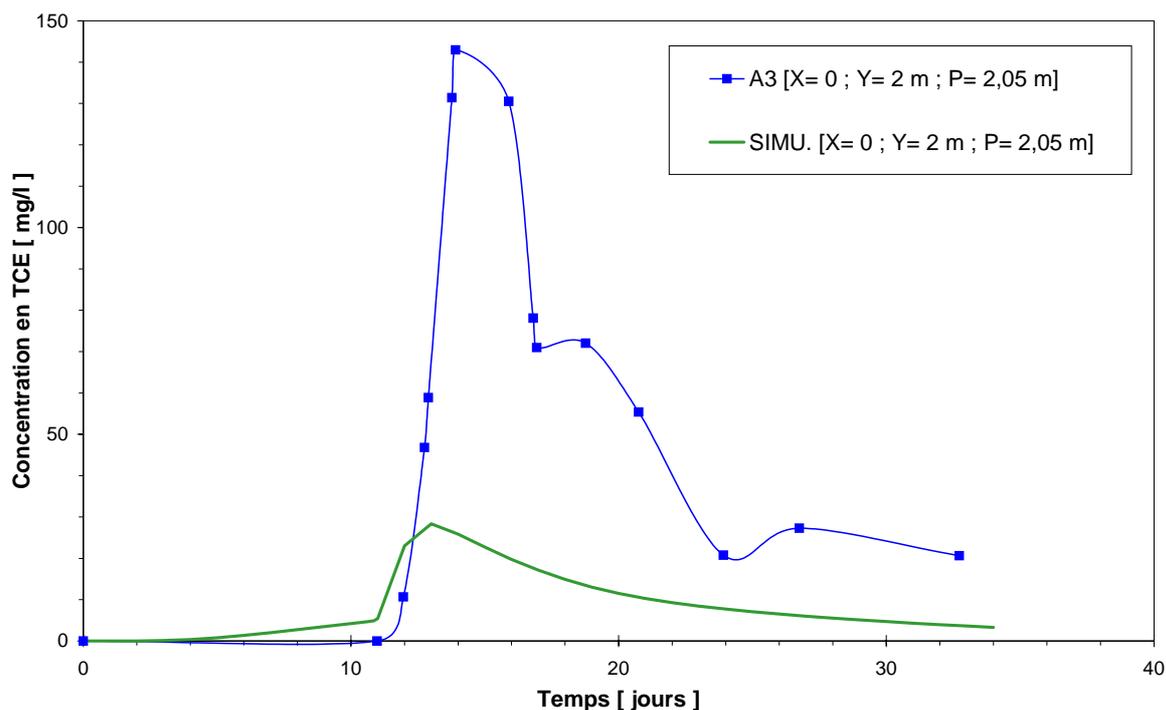


Figure 4.31 : Concentrations de TCE dissous dans la nappe au point A3 ($x = 0$; $y = 2$ m) situé à 2,05 de profondeur : comparaison entre la simulation et l'expérience

4.5.4. Transfert de masse de TCE vers la nappe

La masse de TCE transférée vers la nappe comporte deux parties différentes : une partie provenant du transfert des vapeurs vers la phase aqueuse par simple contact avec le toit de la nappe et leur transport vers la zone saturée ; et une autre partie, limitée dans le temps, occasionnée par l'arrosage appliqué au niveau de la surface du bassin. La comparaison de la masse simulée à la sortie du modèle avec la masse recueillie au déversoir aval est illustrée sur la figure 4.32. Le transfert de masse de TCE vers la nappe simulé par le modèle numérique est largement sous-estimé par rapport à celui mesuré. La quantité totale de TCE passant dans la nappe fournie par le modèle numérique représente environ 9 % de la masse injectée, contre 26 % dans l'expérience (figure 4.32).

En supprimant la condition aux limites relative à l'arrosage, la simulation numérique a permis de calculer la contribution du lessivage des vapeurs par l'infiltration d'eau au transfert de masse vers la nappe. La comparaison des deux simulations numériques montre que l'arrosage engendre une pollution qui représente environ 3 % de la masse initiale (figure 4.32).

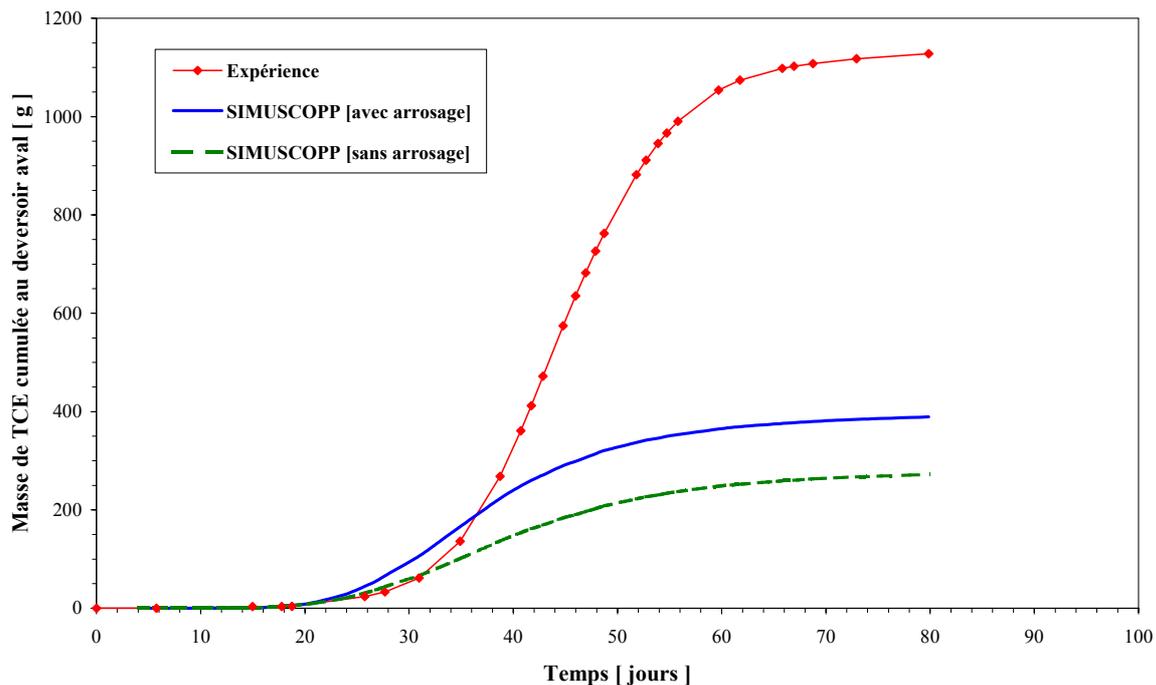


Figure 4.32 : Comparaison de la masse de TCE simulée et mesurée passant dans la nappe

4.5.5. Flux de masse de TCE de la zone non saturée vers l'atmosphère

La comparaison de l'évolution de la masse de TCE partant vers l'atmosphère déterminée à l'aide du modèle numérique et celle déterminée par la loi de Fick en se basant sur les concentrations mesurées est donnée par la figure 4.33. Après 33 jours, la masse de TCE transférée vers l'atmosphère est d'environ 73 % par la méthode expérimentale et 81 % calculée par le modèle numérique (figure 4.33). Cette faible différence entre les deux approches est due d'une part au fait que la méthode semi-expérimentale est basée sur la diffusion moléculaire et donc néglige l'apport du flux convectif, et d'autre part à l'impact limité de l'infiltration d'eau sur les concentrations en vapeurs obtenues par la simulation numérique.

Après 80 jours dans la simulation numérique, la masse de TCE transférée vers l'atmosphère a atteint 90 % de la masse initiale injectée dans le modèle.

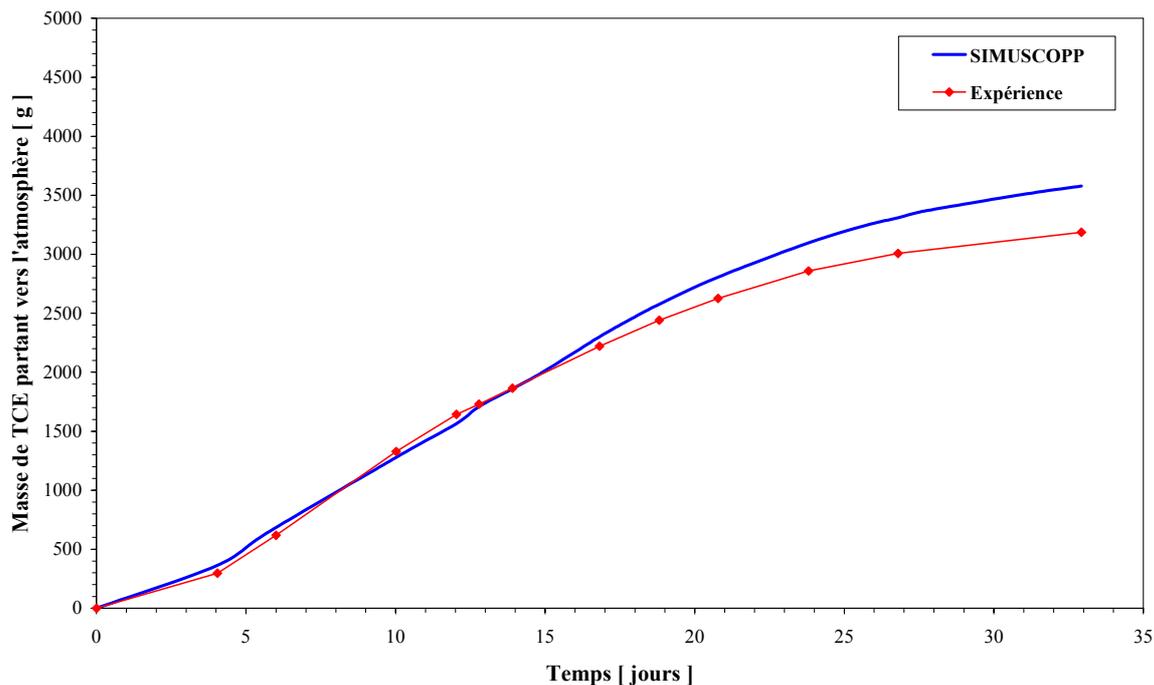


Figure 4.33 : Evaluation du transfert de masse de TCE de la zone non saturée vers l'atmosphère : comparaison de la simulation numérique avec la méthode expérimentale

4.6. CONCLUSIONS

Les simulations numériques, effectuées tout au long de ce chapitre, ont eu pour but le test du code de calcul SIMUSCOPP sur la base de trois expériences de déversement de TCE réalisées sur le bassin expérimental SCERES. Les résultats de cette étude ont précisé l'intérêt et les limites de l'utilisation du code de calcul SIMUSCOPP.

Si la volatilisation et la migration des vapeurs sont globalement bien approchées par le modèle numérique, dans le détail, les concentrations en vapeurs simulées peuvent être sous-estimées ou surestimées selon le point et la date d'observation. La possibilité de tenir compte de la variation spatiale de la température dans le code de calcul SIMUSCOPP, considérant ainsi la variation en fonction de la température des paramètres tels que la pression de vapeur saturante, devrait permettre de mieux approcher le comportement réel des vapeurs.

Les simulations numériques ont mis en évidence le rôle du transport convectif des vapeurs par effet de densité du mélange gazeux qui est significatif au début de la simulation et négligeable au cours de la phase de décroissance des concentrations.

Finalement, les simulations ont montré l'inadéquation de l'hypothèse de l'équilibre local pour la description du mécanisme de dissolution d'une source résiduelle. L'introduction d'un

modèle de cinétique de dissolution permettrait certainement de mieux restituer l'évolution des concentrations en traces dissoutes.

5. TRANSFERT DE MASSE DANS LE CAS D'UN MELANGE DE SOLVANTS CHLORES EN MILIEU POREUX

Les travaux de recherche déjà réalisés sur SCERES avec le trichloréthylène (TCE) ont permis de faire progresser notre connaissance du comportement et des mécanismes intervenant dans les échanges entre phases. Le comportement d'un mélange de solvants chlorés est étudié pour appréhender les mécanismes régissant leur propagation en milieu souterrain, et les éventuelles interactions qui peuvent intervenir.

Dans ce sens, nous avons réalisé une expérience qui a consisté à injecter un mélange de TCE et de PCE sous le toit de la nappe en créant une source de pollution en zone saturée. Lors de cet essai, nous avons suivi la propagation de la pollution dans la phase aqueuse et gazeuse, quantifié le transfert de masse de la zone saturée vers la zone non saturée et analysé l'impact des paramètres tels que la répartition de la source de pollution, la composition du mélange, les solubilités et la fluctuation de nappe.

Avant de commencer l'expérience sur le bassin SCERES, des travaux préliminaires de laboratoire et de simulation numérique ont été réalisés pour définir la source de pollution et prévoir son comportement dans le bassin SCERES.

5.1. TRAVAUX PRELIMINAIRES DE LABORATOIRE

5.1.1. Détermination des saturations résiduelles en colonne de laboratoire

Dans le cas d'une pollution par des solvants chlorés, la profondeur de pénétration est fortement dépendante de la nature du sol, du volume et du débit d'injection. La quantité piégée par la matrice solide forme le corps d'imprégnation. La détermination des saturations résiduelles du sable H2F en TCE et PCE pour différentes teneurs en eau (zone saturée et zone non saturée) est nécessaire pour l'évaluation de la quantité à déverser sur le bassin SCERES. Pour ce faire, des essais en colonne de laboratoire ont été réalisés. Le protocole expérimental correspondant est décrit au paragraphe 2.1.2.2.

Les essais de saturation résiduelle en colonne relatifs au TCE ont été réalisés et développés dans des travaux antérieurs au laboratoire de la ZAFA2 (Jellali, 2000). Les résultats obtenus à l'issue de ces essais sont les suivants : 3 à 4 % de saturation résiduelle en zone non saturée et 11 à 12 % en zone saturée. Nous avons réalisé des essais similaires pour le cas du PCE en milieu saturé et partiellement saturé.

5.1.1.1. En milieu saturé

Pour une saturation en eau de 100 %, la saturation résiduelle moyenne globale en PCE sur toute la colonne est de l'ordre de 17 %. Cette saturation est obtenue en faisant la différence entre la masse déversée en haut de la colonne et celle récupérée dans l'erlenmeyer (cf. figure 2.2a). Le profil de saturation résiduelle tout au long de la colonne (chaque 5 cm) obtenu au moyen de prélèvement de sable montre que la saturation résiduelle apparente sur le profil est de l'ordre de 8 ~ 10 % (figure 5.1). Le grand écart par rapport à la saturation moyenne globale de 17 % provient de l'effet d'accumulation en bas de colonne (saturation proche de 50 % à 80 cm de profondeur) et de la difficulté rencontrée à prélever en zone saturée à cause du problème d'étanchéité du système d'échantillonnage. L'intégration de la partie significative du profil de saturation en PCE dans la colonne donne 77 % de la quantité piégée par le support poreux (déterminée par différence entre les quantités injectées et récupérées) correspondant à une saturation moyenne de l'ordre de 10 %.

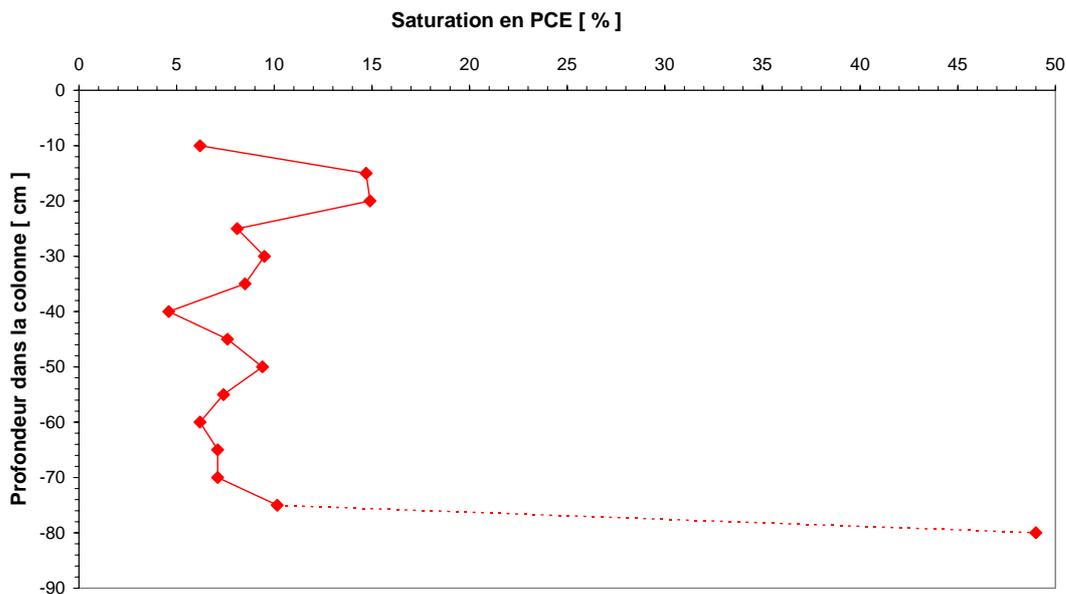


Figure 5.1 : Profil de saturation résiduelle du PCE en milieu saturé

5.1.1.2. En milieu non saturé

Dans cet essai, une saturation résiduelle en eau de 15 % a été utilisée dans la colonne de sable. Le bilan de masse en PCE entre l'entrée et la sortie de la colonne donne une saturation résiduelle moyenne en PCE de 9 %. La campagne d'investigation tout au long de la colonne

au moyen de la sonde de prélèvement, a montré d'une part une accumulation du produit en bas de colonne et d'autre part une volatilisation partielle du PCE en haut de colonne en contact avec l'air puisque la saturation est inférieure à la saturation moyenne. La présence de fortes saturations en TCE en bas de la colonne est due aux effets des forces capillaires. Ainsi, en écartant ces effets au niveau des extrémités de la colonne, une saturation résiduelle moyenne comprise entre 5 % et 6 % est observée (figure 5.2). L'intégration du profil utile de saturations permet de retrouver 49 % de la masse présente dans la colonne.

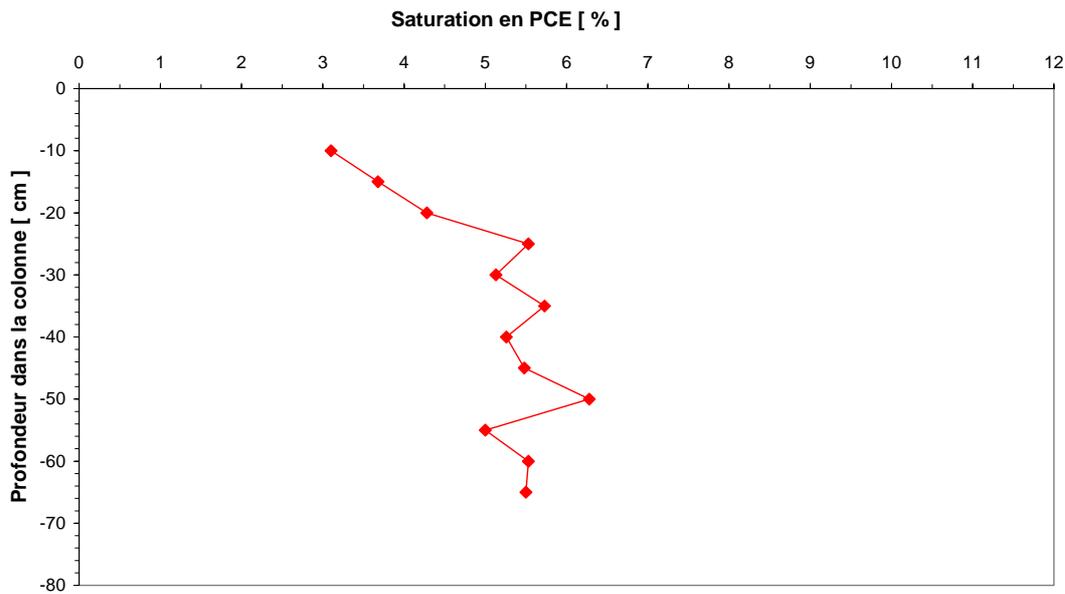


Figure 5.2 : Profil de la saturation résiduelle du PCE en milieu non saturé

5.1.1.3. Conclusion

Ces différents essais en colonne ont permis de déterminer l'évolution des saturations résiduelles en fonction de la teneur en eau du milieu poreux. Les valeurs de saturation résiduelle en solvant (TCE ou PCE) en zone non saturée sont 2 à 4 fois plus faibles (fonction de la teneur en eau) qu'en zone saturée. Ceci est dû aux deux facteurs suivants (Cohen et Mercer, 1993) :

- ◆ Le rapport de densité (solvant/air) et (solvant/eau) est un paramètre favorisant un drainage de solvant plus important au sein de la zone non saturée.
- ◆ Dans la zone saturée, le solvant est non mouillant par rapport à l'eau, il occupe donc les grands pores. Dans la zone non saturée, le solvant est mouillant par rapport à l'air, par conséquent il a tendance à se propager dans les pores adjacents.

5.1.2. Solubilité du TCE

La solubilité est un paramètre qui influence directement le degré de contamination de la nappe ainsi que l'épuisement de la source de pollution. De plus, la connaissance de la valeur de ce paramètre est nécessaire pour l'étude d'une source de pollution de mélange TCE/PCE. Sa détermination au laboratoire a été réalisée au moyen d'essais en réacteurs fermés. Le protocole expérimental correspondant est décrit au paragraphe 2.1.2.1.

Les résultats concernant le TCE sont présentés sur le tableau 5.1. Nous pouvons constater une faible décroissance de la solubilité avec l'augmentation de la température. Cette faible dépendance ne sera pas prise en compte dans notre travail, et une valeur moyenne de la solubilité du TCE de 1280 *mg/l* sera retenue.

Température [°C]	Nombre d'échantillons [-]	Concentration moyenne [<i>mg/l</i>]	Ecart type [<i>mg/l</i>]
10	10	1371	51
15	10	1267	47
20	15	1313	33
25	12	1234	33
30	10	1210	42

Tableau 5.1 : Effet de la température sur l'évolution des solubilités de TCE

Notons que les solubilités de TCE dans l'eau citées dans la littérature varient beaucoup en fonction des auteurs : de 700 à 1470 *mg/l* (Pankow et Cherry, 1996), mais pour la plupart des auteurs est comprise entre 1100 et 1300 *mg/l*. La valeur moyenne retenue dans notre cas se trouve approximativement au centre des différentes propositions.

5.1.3. Solubilité du PCE

La méthode utilisée pour la détermination de la solubilité du PCE est la même que celle employée pour le TCE (*cf.* § 3.1). Cette expérimentation a été réalisée pour une gamme de température variant entre 10 et 25°C, couvrant toutes les valeurs que nous pouvons rencontrer en milieu souterrain. Les résultats expérimentaux sont regroupés dans le tableau 5.2. Compte tenu des incertitudes de mesures, nous pouvons déduire que la température ne joue pas un rôle significatif sur le chargement de l'eau en traces dissoutes de PCE. Les valeurs recensées dans la littérature varient de 150 à 250 *mg/l*. Une solubilité moyenne dans l'eau de 215 *mg/l* est retenue pour le PCE.

Température [°C]	Nombre d'échantillons [-]	Concentration moyenne [mg/l]	Ecart type [mg/l]
10	12	213	4,4
15	8	212	11,9
20	5	214	5,2
25	6	220	7,1

Tableau 5.2 : Résultats expérimentaux des essais de détermination de la solubilité du PCE

5.1.4. Solubilité du TCE et PCE en mélange binaire

Des essais en réacteur fermé ont été réalisés afin de vérifier la validité de la loi de Raoult, donnée par l'équation 1.18 (cf. § 1.2.5), pour le calcul des solubilités effectives à l'équilibre. Des quantités de TCE et de PCE connues ont été injectées dans un volume connu d'eau, permettant d'atteindre leur solubilité respective. Toute présence d'air a été évitée afin de limiter les pertes par volatilisation. L'erenmeyer est ensuite agité pendant 6 heures dans une enceinte isotherme à 15°C ($\pm 0,1^\circ\text{C}$). Connaissant la masse d'eau, nous en déduisons la quantité de solvant qui est passée sous forme aqueuse. De cette façon nous pouvons établir par différence les fractions molaires finales en phase organique. La concentration de chacun des composés en phase aqueuse est obtenue par analyse en chromatographie en phase gazeuse en injection directe après extraction par l'hexane.

Les essais ont été effectués pour différentes fractions molaires en phase organique. Le tableau 5.3 résume les résultats expérimentaux et leur comparaison avec les valeurs calculées. Pour les différentes compositions du mélange TCE/PCE, nous observons que les solubilités effectives mesurées sont proches des valeurs théoriques. Nous pouvons donc déduire que la loi de Raoult représente une bonne approximation pour la détermination des solubilités d'un mélange TCE/PCE.

Fraction		Concentration de TCE			Concentration de PCE		
TCE [-]	PCE [-]	Mesurée [mg/l]	Théorique [mg/l]	Ecart relatif [%]	Mesurée [mg/l]	Théorique [mg/l]	Ecart relatif [%]
0,17	0,82	219,5	219,3	0,1	170,7	174	1,9
0,26	0,73	338,8	337,5	0,4	150,6	154,6	2,6
0,51	0,48	652,1	663,9	1,8	110,6	101,1	9,5
0,76	0,23	994,2	977,3	1,7	54,5	49,6	9,9

Tableau 5.3 : Comparaison entre les solubilités mesurées et les solubilités calculées par la loi de Raoult pour un mélange de TCE/PCE

Vu la grande différence entre la solubilité du TCE et celle du PCE, il est difficile d'étudier des mélanges TCE/PCE où la fraction molaire organique du TCE est supérieure à 50 %. En effet, l'analyse par chromatographie en phase gazeuse devient difficile à cause de l'importante disproportion entre les pics des deux chromatogrammes.

5.2. SIMULATION NUMERIQUE DU TRANSFERT DE MASSE A L'AIDE DU MODELE SIMUSCOPP

Ces simulations à l'aide du code de calcul SIMUSCOPP (*cf.* § 2.2) ont été réalisées dans le but de déterminer la composition adéquate du mélange à injecter sous le toit de la nappe, et estimer la durée de l'expérience.

5.2.1. Discrétisation du domaine de simulation

Le domaine à modéliser a été discrétisé en utilisant un maillage cartésien tridimensionnel, et a été affiné localement par introduction de sous-maillages. Ce type de maillage permet d'une part de discrétiser finement les zones de transfert afin de limiter les effets de la diffusion numérique et d'autre part de ne pas générer une extension latérale artificielle du sous-maillage, permettant ainsi de diminuer le nombre de mailles et par conséquent le temps de calcul. L'aquifère a été schématisé dans la direction verticale par 20 couches de 10 cm d'épaisseur sur la partie supérieure et par 2 couches de 50 cm sur la partie inférieure (figure 5.3). En direction horizontale, un maillage principal (*MP*) régulier avec des mailles de dimension 1 m × 1 m a été adopté (figure 5.4). Afin de bien simuler la propagation des polluants dans le milieu souterrain, des sous-maillages ont été introduits au niveau du panache de pollution. Un premier sous-maillage (*SM1*) situé entre 3 m en amont de la source et la limite aval de l'aquifère suivant l'axe de l'écoulement et s'étendant sur 6 m dans la direction transversale et sur 1,5 m dans la direction verticale, permet de simuler plus finement le transport des traces dissoutes dans la nappe et des vapeurs dans la zone non saturée. Un deuxième sous-maillage (*SM2*) inséré dans *SM1* à l'endroit de la source permet de mieux simuler l'épuisement progressif du corps d'imprégnation. Le sous-maillage *SM1* est discrétisé en mailles carrées de 40 cm et le sous-maillage *SM2* est discrétisé en mailles carrées de 20 cm. Le nombre total de cellules du maillage est de 13560 mailles.

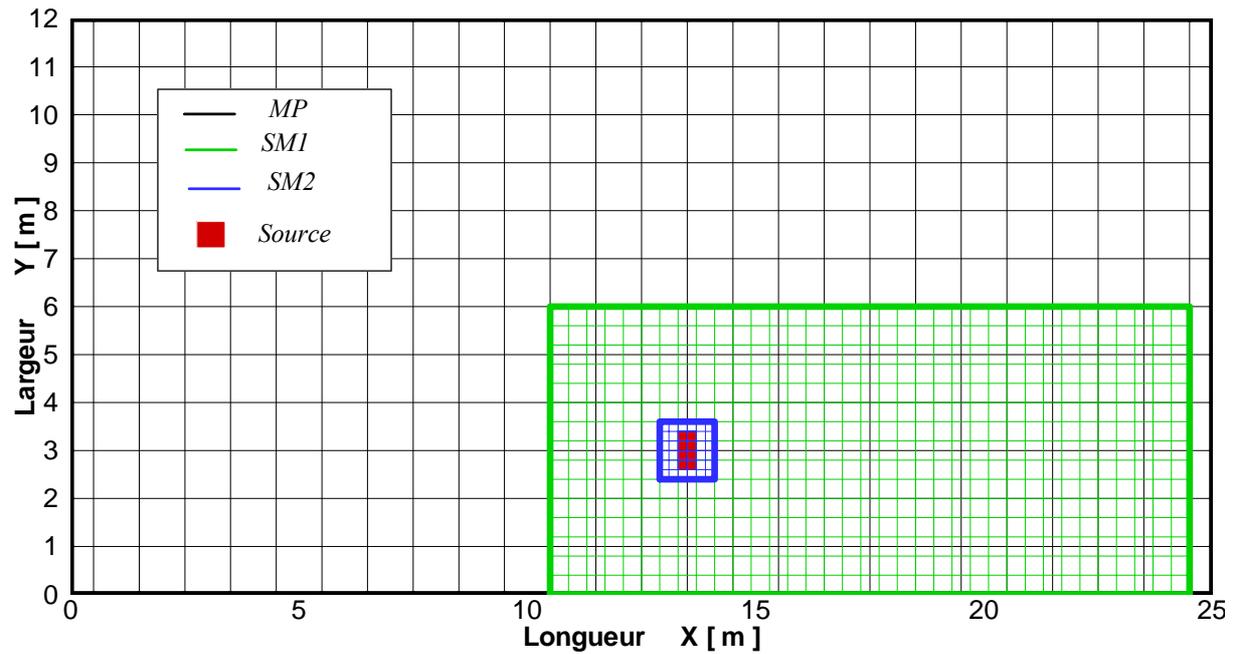


Figure 5.3 : Discretisation verticale de l'aquifère au niveau de la source

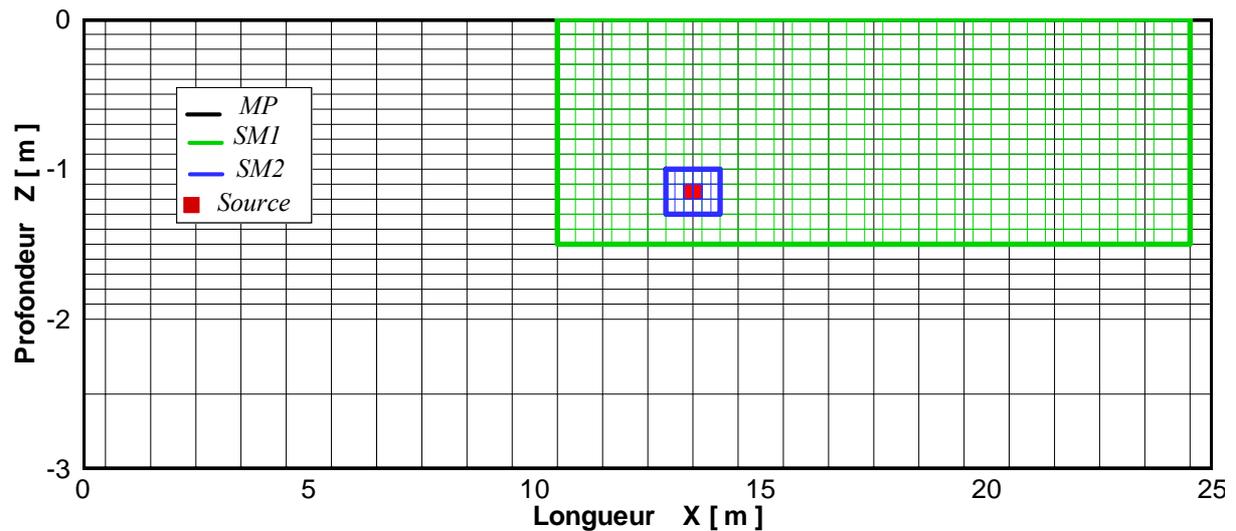


Figure 5.4 : Discretisation horizontale de l'aquifère au niveau de la source

5.2.2. Paramètres du modèle

La simulation des processus relatifs à l'écoulement dans le milieu poreux par le modèle SIMUSCOPP nécessite la connaissance des relations de pressions capillaires et de perméabilités relatives en systèmes diphasiques air/eau, air/DNAPL et DNAPL/eau en fonction de la saturation. Ces relations ont été déterminées de la même façon que celle introduite dans la section 4.2.2. En plus des données présentées dans le tableau 4.4 et le

tableau 4.6, les principales propriétés des fluides et du milieu poreux utilisées dans les simulations sont présentées dans le tableau 5.4.

Propriété		Unité	Valeur	
Dispersivité	α_L, α_T	[cm]	0,01	0,001
Saturation résiduelle en TCE/PCE en ZNS	S_{org}	[%]	3,0	
Saturation résiduelle en eau	S_{wr}	[%]	15,0	
Masse volumique du TCE	ρ_{TCE}	[kg.m ⁻³]	1460	
Masse volumique du PCE	ρ_{PCE}	[kg.m ⁻³]	1620	
Constante de Henry du TCE à 12°C	H	[-]	0,194	
Constante de Henry du PCE à 12°C	H	[-]	0,353	
Solubilité du TCE pur	S_{TCE}	[mg.l ⁻¹]	1280	
Solubilité du PCE pur	S_{PCE}	[mg.l ⁻¹]	215	
Viscosité dynamique du TCE à 20°C		[N.s.m ⁻²]	0,55×10 ⁻³	
Viscosité dynamique du PCE à 20°C		[N.s.m ⁻²]	0,88×10 ⁻³	

Tableau 5.4 : Propriétés physiques du sable et des fluides

Le calcul de la densité équivalente $\rho_{mél}$ et de la viscosité équivalente $\mu_{mél}$ du mélange a été effectué à l'aide des relations suivantes :

$$\frac{1}{\rho_{mél}} = \sum_i \frac{x_i}{\rho_i} \quad (5.1)$$

$$\mu_{mél} = \prod_i (\mu_i)^{x_i} \quad (5.2)$$

avec x_i , ρ_i et μ_i sont respectivement la fraction molaire, la masse volumique et la viscosité du constituant i dans le mélange.

5.2.3. Conditions aux limites et conditions initiales

Une différence de charge hydraulique de 0,24 m a été imposée entre la limite amont et la limite aval du bassin pour fixer un gradient hydraulique de l'ordre de 1 %. Une pression dans la phase gazeuse de 1 atm a été imposée sur toutes les mailles au niveau de la surface du sol. La saturation résiduelle en eau a été fixée à 15 %. Initialement, le toit de la nappe est situé à une profondeur de 1 m, et la source de pollution est créée en imposant une saturation moyenne du mélange de 8 % sur toutes les mailles d'une zone de dimension 0,8 m×0,8 m×0,3 m (cf. figure 5.3 et 5.4), donnant un volume total de polluant d'environ 6 litres. Deux cas de simulation ont été réalisés pour déterminer la composition du mélange à injecter. Dans le premier cas, le volume du TCE dans le mélange est supérieur à celui du PCE avec une composition molaire de 65 % en TCE et 35 % en PCE, et dans le deuxième cas ces proportions sont inversées.

5.2.4. Résultats des simulations

5.2.4.1. Comportement des traces dissoutes dans la nappe

La figure 5.5 présente des résultats de simulation dans le premier cas. Nous constatons que les concentrations simulées en TCE et en PCE à 10 cm en aval de la source et à 1,15 m de profondeur sont respectivement de l'ordre de 770 mg/l en et 70 mg/l. Ces concentrations sont proches de leurs solubilités effectives initiales. Le palier de concentration dure environ 30 jours et est suivi par une décroissance de la concentration du TCE accompagnée par une augmentation progressive de celle du PCE selon la loi de Raoult régissant la dissolution sélective d'un mélange. Après 60 jours, la concentration en TCE devient quasiment nulle, et seul le PCE reste dans la source jusqu'à 90 jours sur un palier. A cette date, le critère sur le bilan de masse n'est plus respecté, et de ce fait la phase de décroissance de PCE ne peut pas être simulée par le modèle SIMUSCOPP. Ce problème numérique fera l'objet d'une analyse approfondie par l'IFP. Par ailleurs un comportement similaire de la concentration a été simulé en des points situés à des distances de 4 m, 6 m et 8 m en aval de la source.

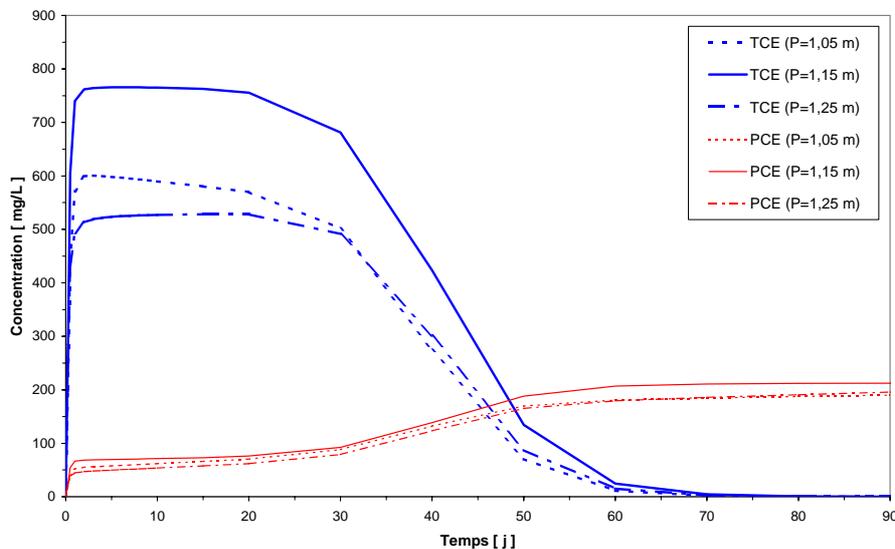


Figure 5.5 : Evolution des concentrations en TCE et PCE dans l'eau à une distance de 0,5 m en aval de la source (premier cas)

La figure 5.6 présente les résultats de simulation de traces dissoutes dans le deuxième cas à 10 cm en aval de la source et à différentes profondeurs. Les concentrations maximales simulées par le modèle à 1,15 m de profondeur sont de l'ordre de 410 mg/l en TCE et 130 mg/l en PCE. Ces concentrations sont très proches des solubilités effectives initiales. De

la façon que dans le premier cas, l'évolution dans le temps des concentrations en TCE et en PCE se déroule selon la relation de Raoult.

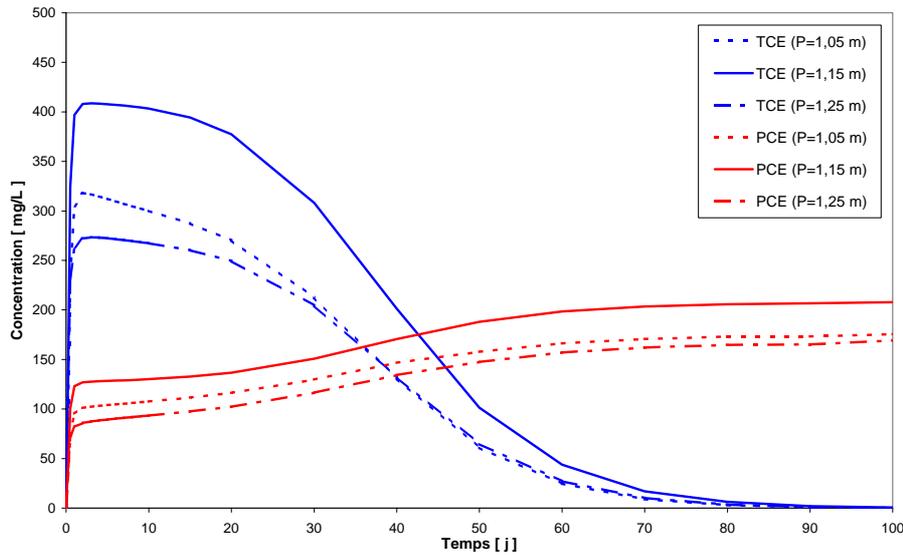


Figure 5.6 : Evolution des concentrations en TCE et PCE dans l'eau à une distance de 0,5 m en aval de la source (deuxième cas)

5.2.4.2. Simulation des vapeurs dans la zone non saturée

Les figures 5.7 et 5.8 présentent, respectivement dans le premier et le deuxième cas, l'évolution des concentrations en vapeurs de TCE et de PCE à 4 m en aval de la source pour les profondeurs de 0,75 m et 0,85 m. Les concentrations maximales calculées à 0,75 m de profondeur sont de l'ordre de 2400 ppmv en TCE et de 750 ppmv en PCE dans le premier cas et de l'ordre de 1180 ppmv en TCE et de 870 ppmv en PCE dans le deuxième cas. Ces concentrations simulées mettent en évidence l'existence d'un transfert de masse de solvants depuis la nappe vers la zone non saturée. Ce transfert de masse est dû à la diffusion dans la phase aqueuse et au processus de volatilisation.

5.2.5. Conclusions

Les résultats de ces simulations numériques ont permis :

- ◆ d'obtenir une estimation de la durée de l'expérience sur la base des courbes d'évolution des traces dissoutes (*cf.* figure 5.5 et 5.6). La durée à retenir est celle correspondant à la disparition d'un des polluants (entre 70 et 80 jours).
- ◆ de déterminer l'ordre de grandeur des concentrations maximales en vapeurs de TCE/PCE à différentes profondeurs (*cf.* figure 5.7 et 5.8).

A la lumière des résultats obtenus et compte tenu en particulier de l'importance des teneurs en vapeurs de TCE durant le premier mois de l'essai dans le premier cas, nous avons décidé d'injecter les polluants dans les proportions en fraction molaire de 65 % de TCE et 35 % de PCE.

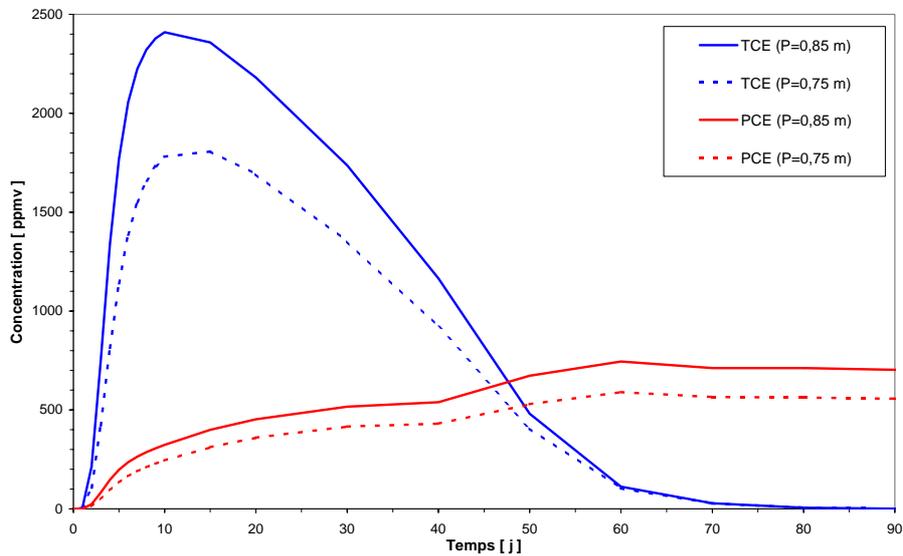


Figure 5.7 : Evolution des concentrations en vapeurs au point ($x=4\text{ m}$; $y=0$) dans le premier cas

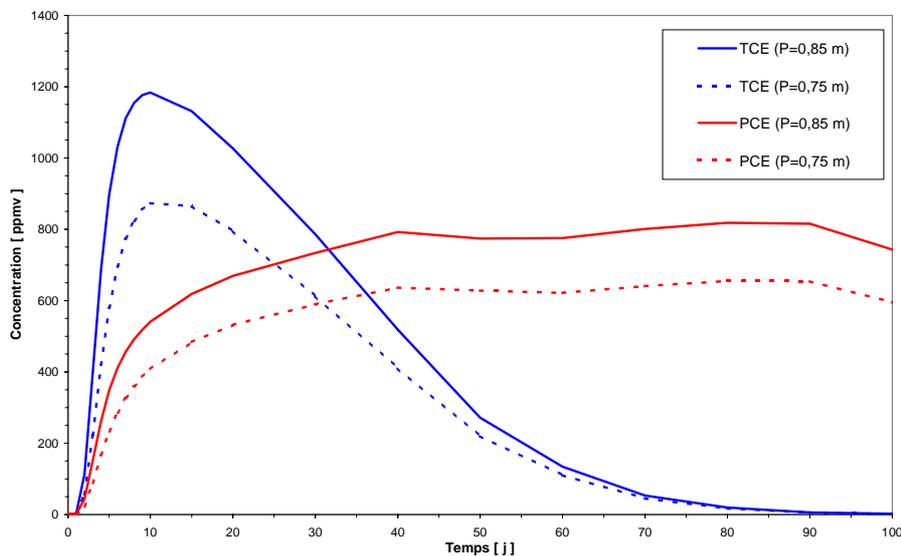


Figure 5.8 : Evolution des concentrations en vapeurs au point ($x=4\text{ m}$; $y=0$) pour le cas 2

5.3. EXPERIMENTATION SUR LE BASSIN SCERES

5.3.1. Conditions de l'expérience

La source est située dans la partie droite de la zone saturée de SCERES, à 11 m du bac aval, à 3,75 m de la paroi latérale du bassin et à 10 cm sous le toit de la nappe (figure 5.9). Cet emplacement a été choisi pour pouvoir mettre en place un nouveau réseau de cannes de prélèvements sans être gêné par les cannes déjà existantes et qui ont déjà servi pour des expériences précédentes. Ces dernières ne sont pas adaptées à cette nouvelle expérimentation, puisque le niveau de nappe a été remonté de 1 m. L'épaisseur moyenne de la zone saturée au niveau de l'aire d'injection est de 2 m, le gradient hydraulique est de 0,9 %, soit un débit moyen d'écoulement de $1,8 \text{ m}^3/\text{j}$ et une vitesse moyenne de $1 \text{ m}/\text{j}$ dans le milieu principal. Comme dans le cas des expériences avec du TCE (cf. § 3.2 et 3.3), le bassin SCERES a été couvert par une bâche afin de s'affranchir des précipitations. Ce dispositif a été conçu de telle manière à ne pas modifier les conditions aux limites au niveau de la surface du sol et permettre un renouvellement régulier de l'air dans cette zone.

La source de pollution est supposée être de dimension $80 \text{ cm} \times 80 \text{ cm} \times 50 \text{ cm}$. Ce domaine correspond à un volume total de 320 l et un volume de pores de 128 l. La quantité à injecter est estimée sur la base des saturations résiduelles en milieu saturé déterminées en laboratoire entre 8 et 10 %. Pour s'assurer que le polluant n'atteint pas le fond du bassin, nous avons retenu une saturation résiduelle de l'ordre de 5 %, correspondant à un volume du mélange de 6,7 l (dont 4,2 l de TCE et 2,5 l de PCE). Le 02/05/2001, ce volume a été injecté à 10 cm sous le toit de la nappe à l'aide d'un dispositif spécifique (cf. figure 2.7, § 2.1.3.2). Le débit moyen d'injection par canne est de $20 \text{ ml}/\text{min}$; ce débit est sensiblement plus élevé que celui utilisé lors des essais préliminaires. Cette opération s'est déroulée en environ 4 heures.

Pour pouvoir suivre l'évolution du panache de pollution par les vapeurs et les traces dissoutes en fonction du temps, des cannes de prélèvement d'eau ont été installées dans la nappe (à 1,05 et 1,20 m de profondeur), des bougies poreuses dans la frange capillaire (à 0,85 et 0,95 m de profondeur) et des cannes de prélèvement de gaz dans la zone non saturée (0,30 m et 0,70 m de profondeur). Ces points sont situés sur l'axe de l'écoulement ainsi que dans le sens transversal à différentes distances de la source de pollution (figure 5.10).

Après 61 jours du début de l'essai, le niveau piézométrique de SCERES a été abaissé de 0,50 m puis remonté à son niveau initial 8 jours plus tard.

Durant la période où la nappe était en position basse, le corps d'imprégnation se trouvait au-dessus de la nappe, disposant ainsi d'un contact optimal avec l'air.

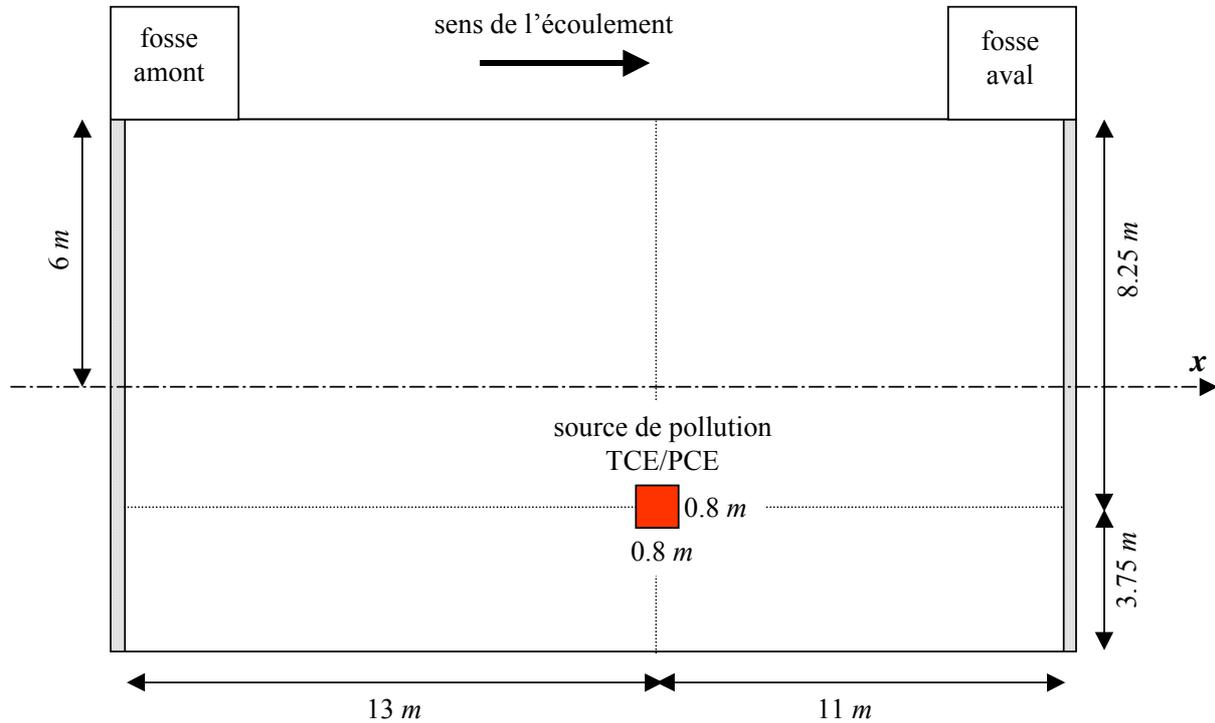


Figure 5.9 : Vue en plan de la localisation de la source

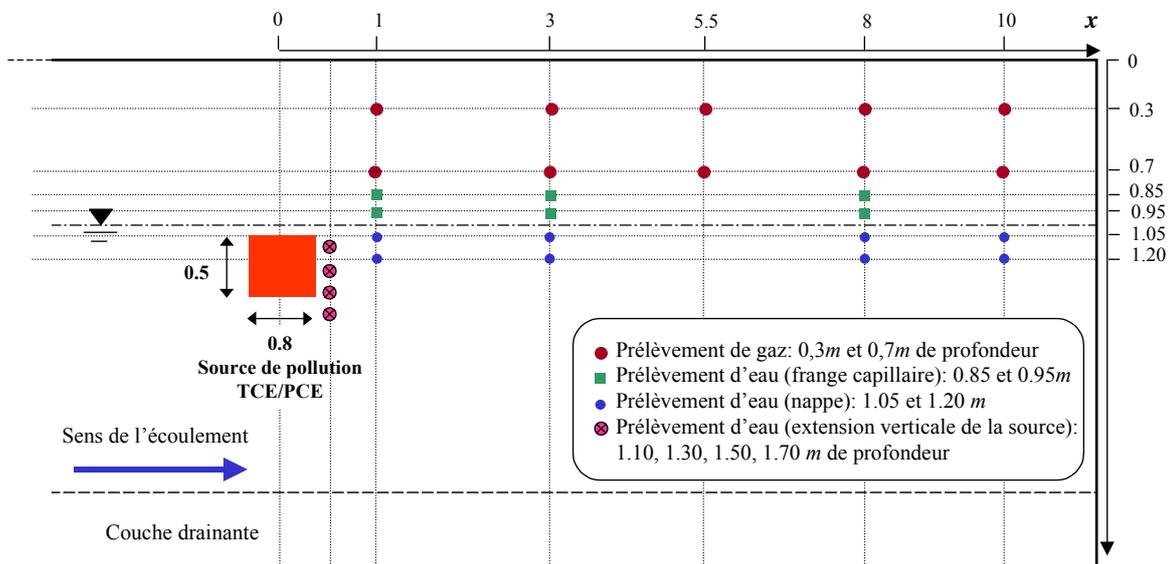


Figure 5.10 : Vue en coupe de la localisation des points de prélèvements

5.3.2. Suivi du corps d'imprégnation

Le dispositif de prélèvement des solvants en phase utilisé précédemment en zone non saturée n'était pas adapté au prélèvement en zone saturée à cause d'un problème d'étanchéité. De ce fait, aucune investigation sur l'extension des solvants en phase n'a été réalisée ce qui a l'avantage de ne pas perturber la source de pollution. Cependant, pour délimiter le corps d'imprégnation nous avons installé des cannes de prélèvement d'eau à 50 cm en aval du centre de la source, à différentes profondeurs et distances latérales (figure 5.10).

Les premiers prélèvements, réalisés 1 jour après l'injection des solvants, montrent que le mélange s'est répandu latéralement jusqu'à 60 cm du centre de la source, soit 20 cm plus loin que prévu initialement. Cette extension latérale importante est probablement due au débit d'injection élevé.

Sur l'axe vertical et 1 jour après l'injection, le corps d'imprégnation s'étend sur 70 cm mais à des concentrations inégales (figure 5.11). Les concentrations sont de 450 mg/l pour le TCE et de 60 mg/l pour le PCE au niveau de l'injection (1,10 m de profondeur), puis diminuent pour n'être plus que de 40 mg/l en TCE et 10 mg/l à 1,70 m de profondeur.

Compte tenu des compositions molaires initiales du mélange, les solubilités effectives du TCE et du PCE à une température de 14°C sont respectivement de 845 mg/l et 75 mg/l. Notons que ces valeurs ne sont pas atteintes à la sortie du corps d'imprégnation (figure 5.11). Ceci peut être expliqué d'une part par la distribution hétérogène de la source de pollution du fait que l'injection est réalisée sur une surface de 160 cm² à l'aide de 67 points d'injection (cheminement préférentiel et formation de doigts), et d'autre part, par un contournement du corps d'imprégnation par des filets d'eau non contaminée (diminution de la perméabilité relative au sein de la source), créant ainsi une dilution des concentrations au niveau des points de prélèvement.

Nous avons observé également que le TCE disparaît plus rapidement que le PCE. A 1,10 m de profondeur, la concentration de TCE passe de 441 à 146 mg/l et celle du PCE de 63 à 33 mg/l entre 1 jour et 21 jours après l'injection (figure 5.11). Le PCE ayant une solubilité 6 fois moins élevée que celle du TCE, il restera plus longtemps dans le milieu, malgré la quantité plus faible mise en place.

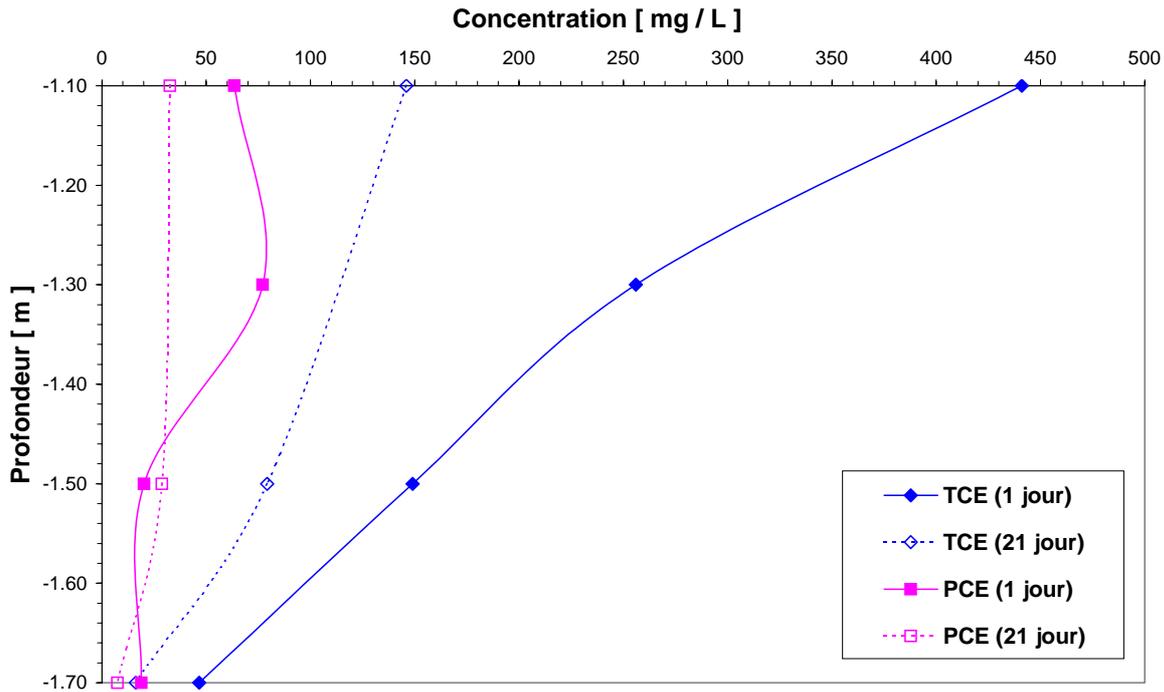


Figure 5.11 : Evolution des profils de concentrations en TCE et PCE sur l'axe de l'écoulement à 50 cm en aval du centre du corps d'imprégnation

Après l'abaissement de la nappe, le corps d'imprégnation change de configuration suite à un contact direct avec l'air du sol et au drainage causé par la modification de la saturation résiduelle. Les concentrations en TCE diminuent fortement et celles du PCE augmentent. A 1,10 m de profondeur, les concentrations en TCE et en PCE passent respectivement de 130 mg/l à 30 mg/l et de 40 mg/l à 190 mg/l (figure 5.12 et 5.13).

Une fois que la nappe soit remontée à sa position initiale, le PCE devient majoritaire dans la source de pollution puisque le TCE s'est évaporé très rapidement lorsque la nappe était en position basse. Les concentrations à la sortie du corps d'imprégnation suggèrent que la composition de la source soit d'environ 90 % de PCE et 10 % de TCE.

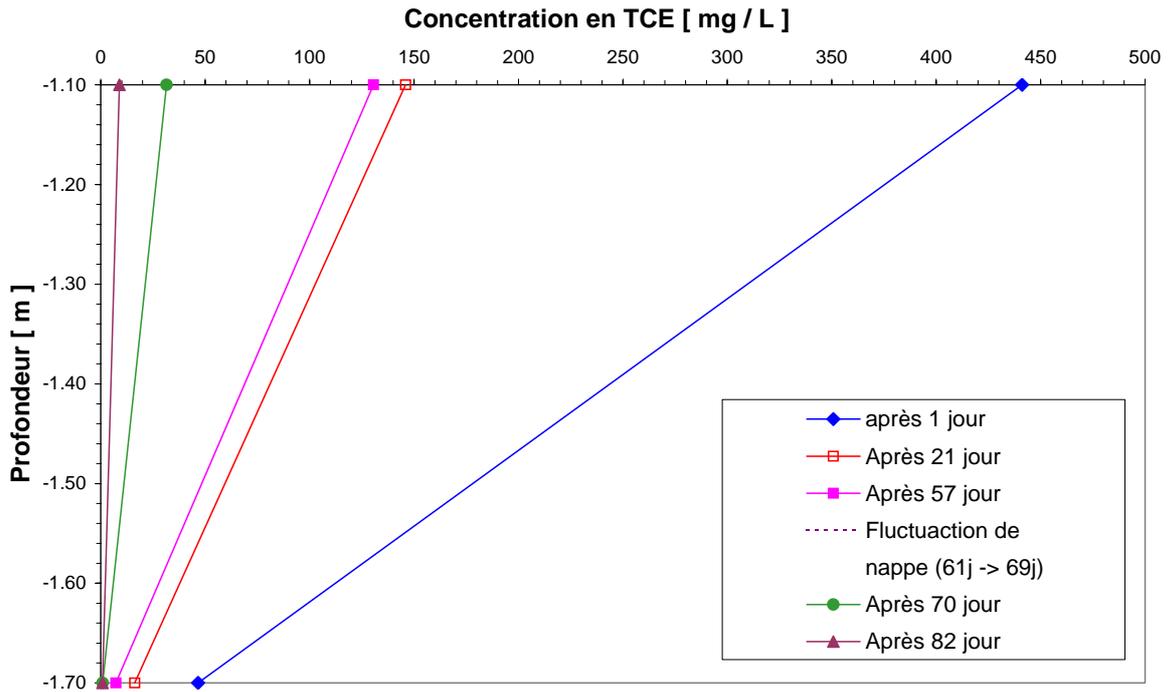


Figure 5.12 : Evolution schématique des profils de concentration en TCE à 50 cm en aval de la source et influence du mouvement vertical de la nappe

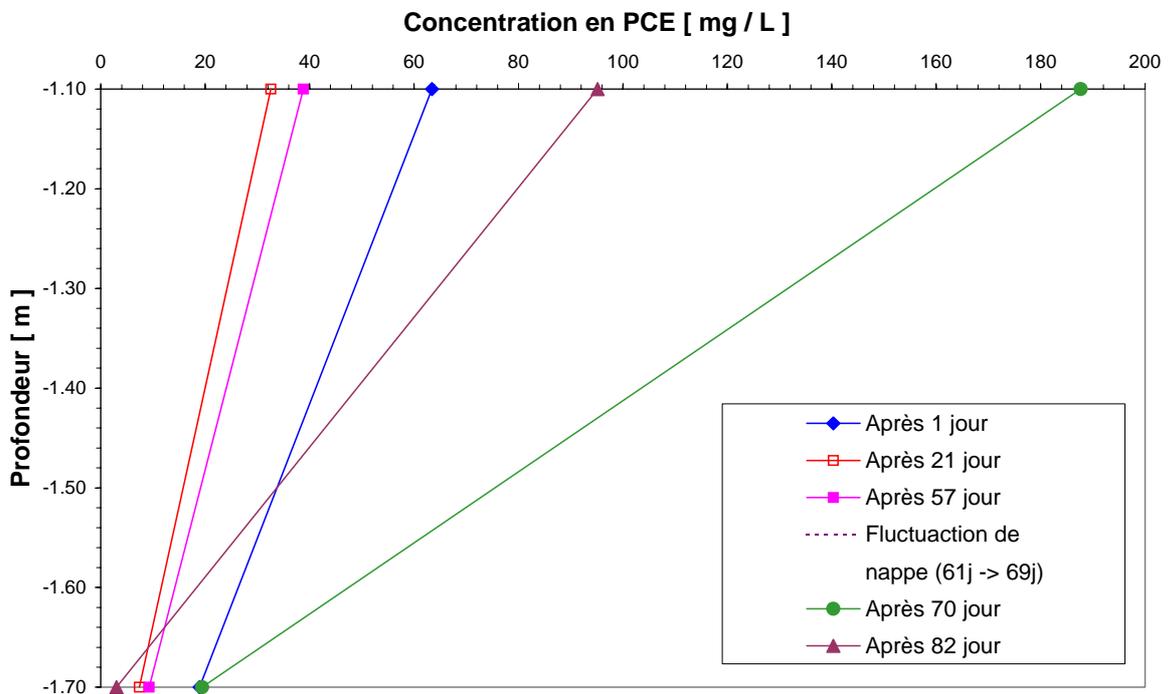


Figure 5.13 : Evolution schématique des profils de concentration en PCE à 50 cm en aval de la source et influence du mouvement vertical de la nappe

5.3.3. Suivi des traces dissoutes

5.3.3.1. Dans la nappe

La température moyenne dans la nappe durant cette expérimentation était de $13,5 \pm 0,2$ °C. Les concentrations mesurées le long de l'axe transversal, situé à 50 cm en aval du corps d'imprégnation, confirment que celui-ci a une extension latérale significative d'environ 40 cm (les concentrations mesurées latéralement à 60 cm disparaissant très rapidement). Nous pouvons donc supposer que le panache des traces dissoutes issu du corps d'imprégnation est de 80 cm de largeur. Ce panache s'élargit au fur et à mesure de sa propagation vers l'aval sous l'effet de la dispersion et de la diffusion des solvants. Les figures 5.14 et 5.15 donnent l'évolution des concentrations en TCE et PCE dissous dans l'eau, dans l'axe d'écoulement à 1, 3 et 8 m du centre de la source de pollution, à 1,05 m de profondeur.

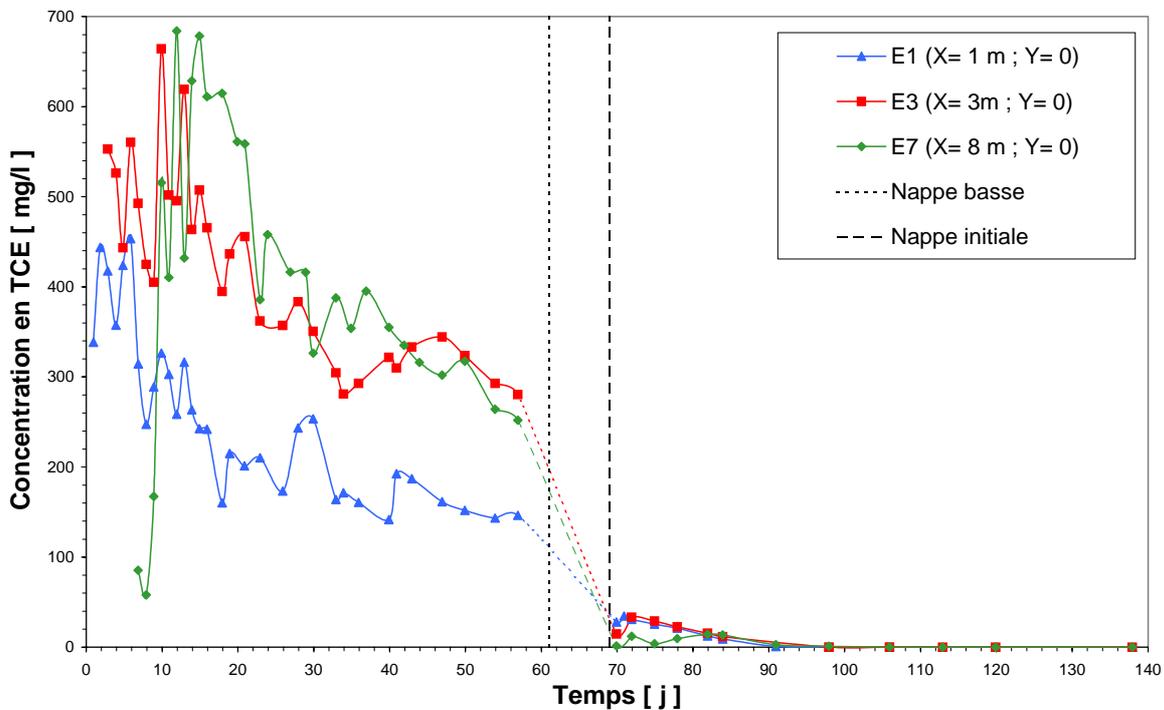


Figure 5.14 : Evolution des concentrations en TCE dissous dans l'axe de l'écoulement à 1,05 m de profondeur

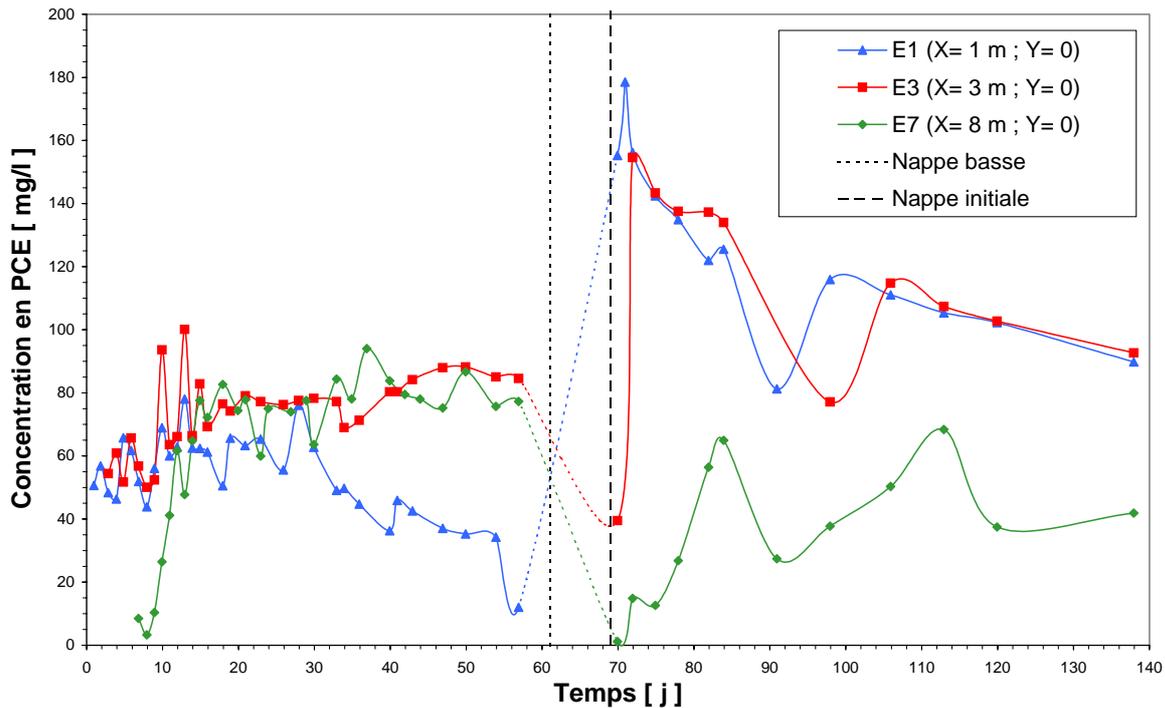


Figure 5.15 : Evolution des concentrations en PCE dissous dans l'axe de l'écoulement à 1,05 m de profondeur

L'analyse des courbes de dissolution des solvants avant la fluctuation de nappe (c.-à-d. jusqu'au 61^{ème} jour), nous permet de dégager les points suivants :

- ◆ Les concentrations maximales de TCE et de PCE mesurées dans la section située à 1 m de la source ne semblent pas avoir atteint la solubilité effective initiale, alors qu'elles s'approchent dans les sections situées à 3 m et 8 m de la source. Ceci montre que le contact entre le corps d'imprégnation, réparti probablement de façon hétérogène, et l'eau de la nappe en écoulement n'était pas suffisant pour permettre un échange optimal. Les concentrations obtenues à la sortie de la source subissent une homogénéisation sous l'effet de la dispersion, ce qui explique leur augmentation loin de la source.
- ◆ Au fur à mesure que nous nous éloignons du corps d'imprégnation, les concentrations à 1,05 m et 1,20 m de profondeur ont tendance à augmenter. Nous relevons par exemple à 8 m de la source des concentrations maximales en TCE de l'ordre de 600 mg/l à 1,05 m de profondeur alors que cette situation n'apparaît pas à 1 m de distance de la source où les concentrations maximales relevées ne dépassent pas 450 mg/l (figure 5.14). Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le panache de traces dissoutes dans la nappe est essentiellement concentré sur une mince couche superficielle de la nappe (d'où un important gradient de concentrations entre le sommet et la base du corps d'imprégnation),

une faible erreur sur la profondeur exacte de chaque canne de prélèvement peut conduire à prélever des échantillons d'eau en zone plus ou moins concentrée.

- ◆ l'extension latérale du panache de pollution par les traces dissoutes de 40 cm relevée au niveau du corps d'imprégnation est confirmée dans les cannes situées à 1 et 3 m en aval de celui-ci : les concentrations maximales mesurées à 3 m en aval et à 40 cm de l'axe de l'écoulement sont de l'ordre de 80 mg/l pour le TCE et de 14 mg/l pour le PCE. Ces concentrations subissent une forte décroissance en s'éloignant de l'axe de l'écoulement : à 60 cm de distance figurent des concentrations de l'ordre de 30 mg/l pour le TCE et de 6 mg/l pour le PCE.
- ◆ Les courbes de concentrations présentent des fluctuations de quelques centaines de milligrammes par litre pour le TCE et de quelques dizaines de milligrammes par litre pour le PCE tous les 1 ou 2 jours. Ces variations de concentration qui ne sont pas des artéfacts liés au mode de prélèvement ou à la méthode d'analyse utilisée, pourraient être expliquées par le fait que le corps d'imprégnation ne soit pas stable durant les premiers jours de l'expérimentation et qu'il ait une répartition hétérogène : l'eau en écoulement a tendance à contourner la zone source du fait de la réduction de sa perméabilité relative au sein de cette zone, les vitesses d'écoulement dans la source sont fortement réduites ainsi, des filets d'eau faiblement chargés en traces dissoutes de solvants peuvent arriver aux points de prélèvement en alternance avec des filets plus fortement chargés.

La figure 5.16, reprenant les concentrations mesurées à 8 m de la source, montre bien la dissolution sélective du mélange TCE/PCE. Le TCE, étant plus soluble que le PCE, est dissous en premier puis disparaît progressivement, alors que le PCE est d'abord dissous moins rapidement, pour ensuite atteindre un palier de concentration lui permettant de rester plus longtemps dans le milieu souterrain.

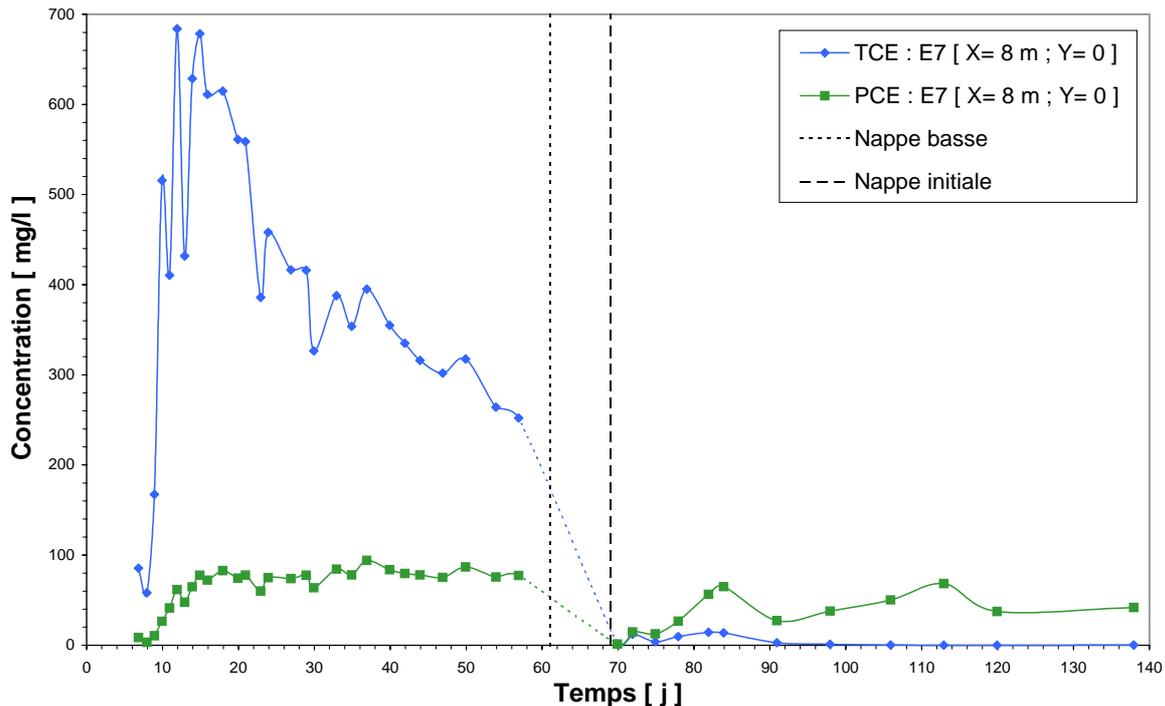


Figure 5.16 : Evolution des concentrations en TCE et PCE dans l'axe de l'écoulement à 1,05 m de profondeur à 8 m de la source

Durant les 8 jours où le corps d'imprégnation était situé en zone non saturée, les mesures de concentration des traces dissoutes n'ont pas été réalisées car les cannes de prélèvement d'eau sont en milieu non saturé.

Après la fluctuation de nappe (c.-à-d. au-delà du 69^{ème} jour), le TCE déjà fortement dissous, a en grande partie été volatilisé. Les concentrations en TCE sont à présent inférieures à celles du PCE : à 3 m par exemple, les concentrations en TCE passent de 280 mg/l à 33 mg/l (figure 5.14), alors que celles du PCE passent de 84 mg/l à 159 mg/l (figure 5.15). Ainsi, la quantité de PCE restante dans la source est encore suffisante pour engendrer des concentrations en PCE proches de la solubilité (figure 5.15) lorsque le TCE est complètement dissous. De manière parallèle, les concentrations maximales en PCE dans l'eau augmentent : elles sont à présent de l'ordre de 150 mg/l alors qu'elles étaient de 70 mg/l avant la fluctuation de nappe. L'augmentation des concentrations en PCE peut être expliquée par l'échange plus favorable du PCE avec la phase aqueuse du fait de la disparition du TCE de la source de pollution et à moindre degré par la dissolution des vapeurs très concentrées à proximité de la source provoquée par la remontée de la nappe (figure 5.15).

Ainsi, la fluctuation de nappe mise en œuvre dans cette expérience a amplifié la pollution par le PCE dans la nappe et a accéléré l'atténuation de celle en TCE.

5.3.3.2. Dans la frange capillaire

Les concentrations en TCE et PCE dans la frange capillaire ont été suivies à l'aide de bougies poreuses installées à des profondeurs de 0,85 et 0,95 m. Les figures 5.17 et 5.18 présentent respectivement l'évolution des concentrations en TCE et PCE dans la frange capillaire en fonction de l'éloignement de la source sur l'axe de l'écoulement. Elle montre que l'allure des courbes de dissolution des deux solvants est similaire à celle des courbes de concentrations mesurées dans la nappe (cf. § 5.3.3.1). A une profondeur de 0,95 m, les solvants atteignent presque leur valeur de solubilité effective (740 mg/l pour le TCE et 70 mg/l pour le PCE) indiquant que la source de pollution est essentiellement localisée vers 1 m de profondeur, juste au niveau du toit de la nappe. Notons que les concentrations en TCE et en PCE dans la frange capillaire diminuent avec l'éloignement de la source. Ceci confirme le comportement singulier du point E1 situé à une distance de 1 m en aval de la source et à une profondeur de 1,05 m dans la nappe (cf. figure 5.14 et 5.15).

Les prélèvements dans la frange capillaire n'ont pas été effectués pendant que la nappe était en position basse du fait de la désaturation des bougies poreuses occasionnée par l'abaissement du niveau piézométrique. L'effet de fluctuation de nappe dans la frange capillaire n'a pas été aussi important que dans la nappe : les concentrations relevées après la remontée de la nappe sont relativement faibles, avec des concentrations en PCE supérieures à celles du TCE dans tous les points de mesure.

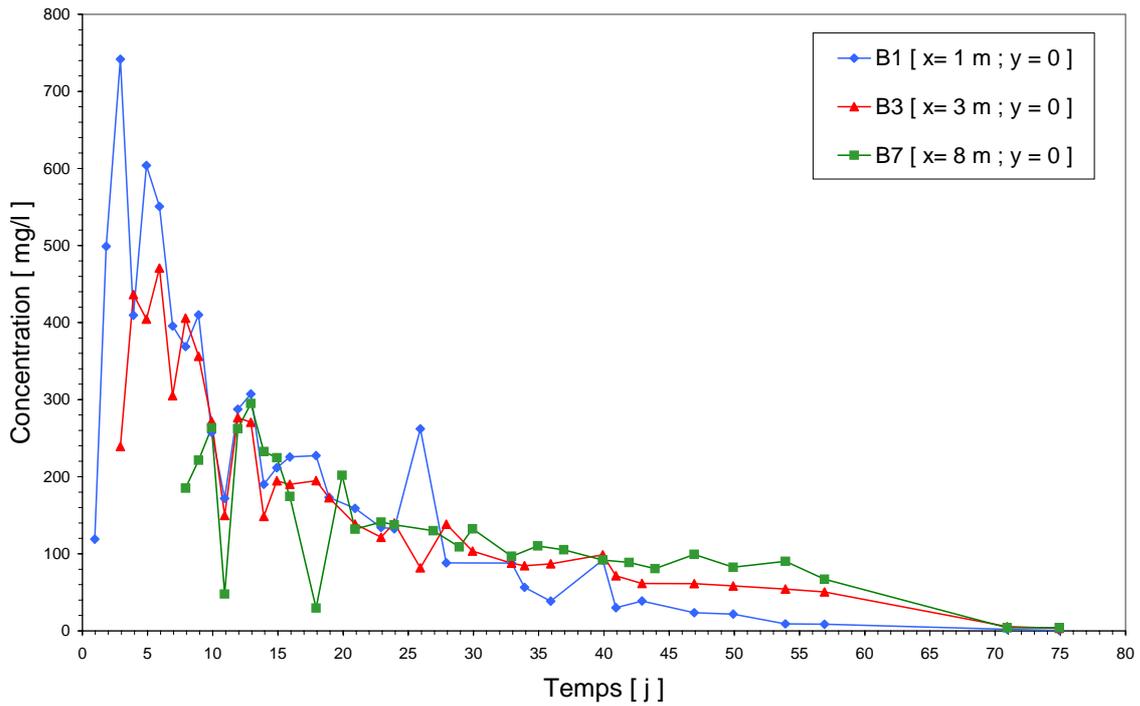


Figure 5.17 : Evolution des concentrations en TCE dans la frange capillaire à 0,95 m de profondeur

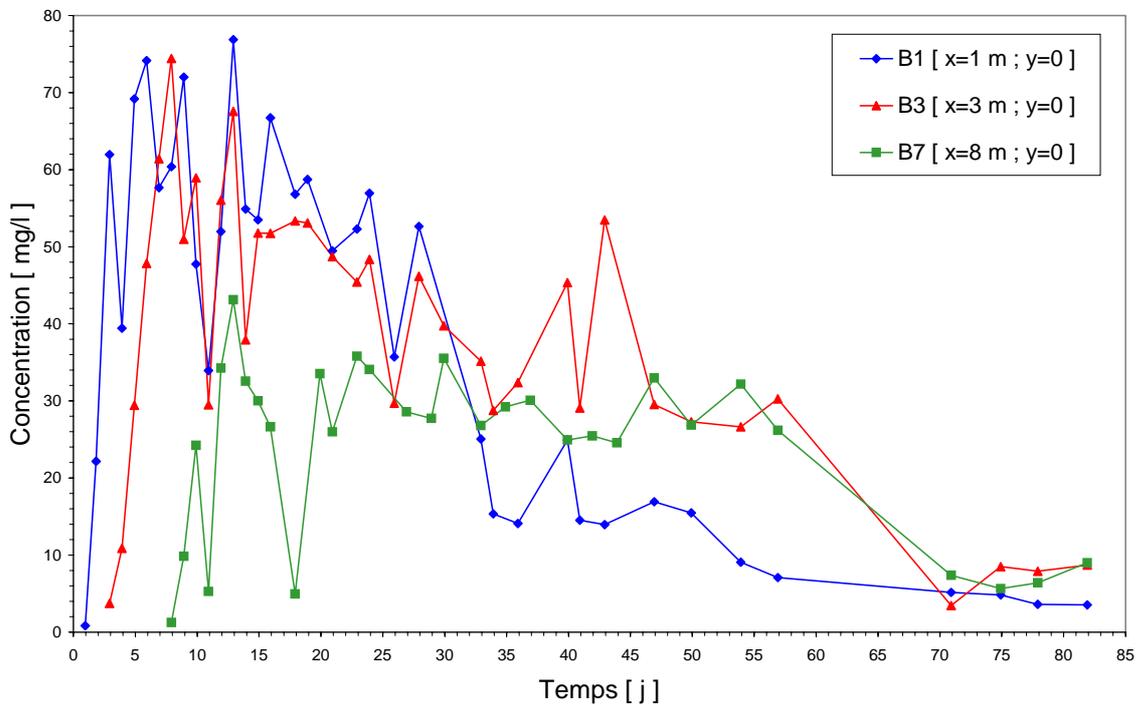


Figure 5.18 : Evolution des concentrations en PCE dans la frange capillaire à 0,95 m de profondeur

5.3.4. Suivi du panache des vapeurs

Le suivi des vapeurs de TCE/PCE dans la zone non saturée a été réalisé à l'aide du moniteur multigaz INNOVA (cf. § 2.1.4.2).

Au cours de la période de suivi des vapeurs, des mesures de températures ont été réalisées à l'aide de thermocouples installés à différentes profondeurs (0,20 m ; 0,50 m ; 0,80 m, 1,10 m). Elles sont présentées sur la figure 5.19. La température moyenne à 0,7 m et 0,3 m, profondeurs de mesure des concentrations en gaz, est respectivement de 15,7°C et 16,7°C.

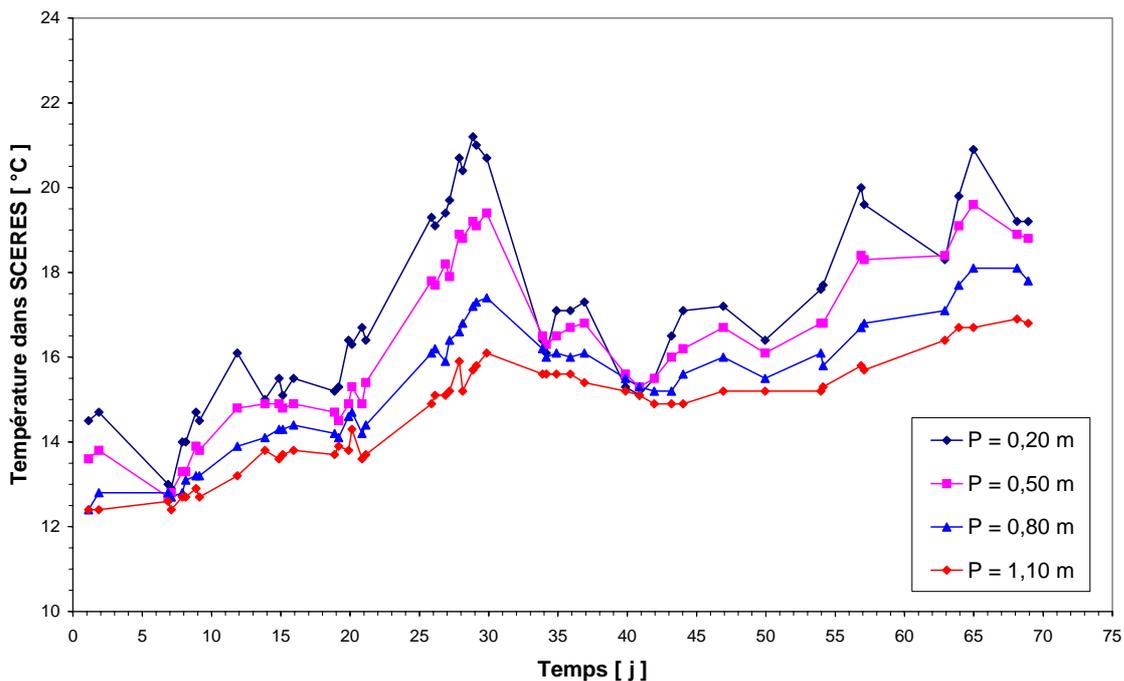


Figure 5.19 : Evolution de la température dans le bassin SCERES

Le suivi de la pollution par les vapeurs de TCE/PCE a montré d'une part que leur propagation se déroule selon plusieurs phases, et d'autre part que leur évolution temporelle est qualitativement similaire à celle des traces dissoutes observées dans la nappe.

5.3.4.1. Avant la fluctuation de nappe

Dans la première section de mesure, située à 1 m de la source, nous avons constaté que le TCE et le PCE apparaissent simultanément avec des concentrations plus importantes en TCE. Ce dernier présente un pic de concentration culminant à 4577 ppmv (figure 5.20). La concentration en PCE augmente au début pendant 10 jours pour atteindre une concentration maximale de l'ordre de 1070 ppmv. Ce partage plus favorable du PCE est relevé lors de la disparition du TCE, mais ce phénomène ne se maintient pas longtemps pendant toute la phase

de décroissance du TCE. Les concentrations en vapeurs de solvants relevées dans cette première phase disparaissent progressivement après une quarantaine de jours. Par ailleurs, ce comportement reflète la dissolution sélective de la source observée dans la nappe suite au transfert de masse de la zone saturée vers la zone non saturée.

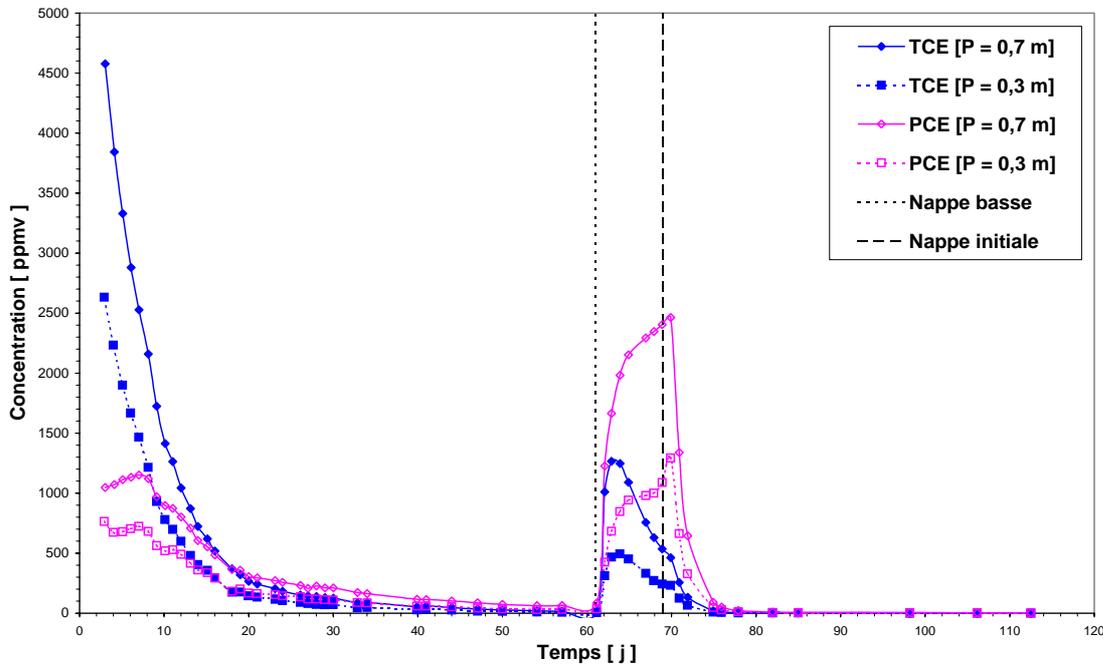


Figure 5.20 : Evolution des concentrations en vapeurs de TCE et de PCE au point $G1 (x = 1 \text{ m} ; y = 0)$

Un calcul théorique du transfert de masse à l'équilibre entre l'eau de la nappe supposée être à concentration maximale et le gaz de la partie basse de la zone non saturée a permis d'estimer les concentrations en vapeurs qu'on devrait observer (tableau 5.5). En effet, connaissant les concentrations maximales en solvants dans l'eau C_w^{\max} , les concentrations dans la phase gazeuse C_g^{\max} à l'équilibre, sont données par la loi de Henry (cf. équation 1.3, § 1.2.3.1.2). Les concentrations maximales en vapeurs mesurées sont largement plus faibles que les valeurs théoriques.

Composé	C_w^{\max} [mg/l]	H [-]	d_v [mg/cm ³]	C_g^{\max} [mg/l]
TCE	845	0,229	5,557	34821
PCE	75	0,418	7,014	4469

Tableau 5.5 : Concentrations théoriques en vapeurs de TCE et PCE à 15°C dans la partie basse de la ZNS

Les concentrations en vapeurs de TCE et de PCE aux points situés sur l'axe de l'écoulement sont présentées sur les figures 5.21 et 5.22 respectivement. L'évolution de ces concentrations est similaire à celle observée au point G1.

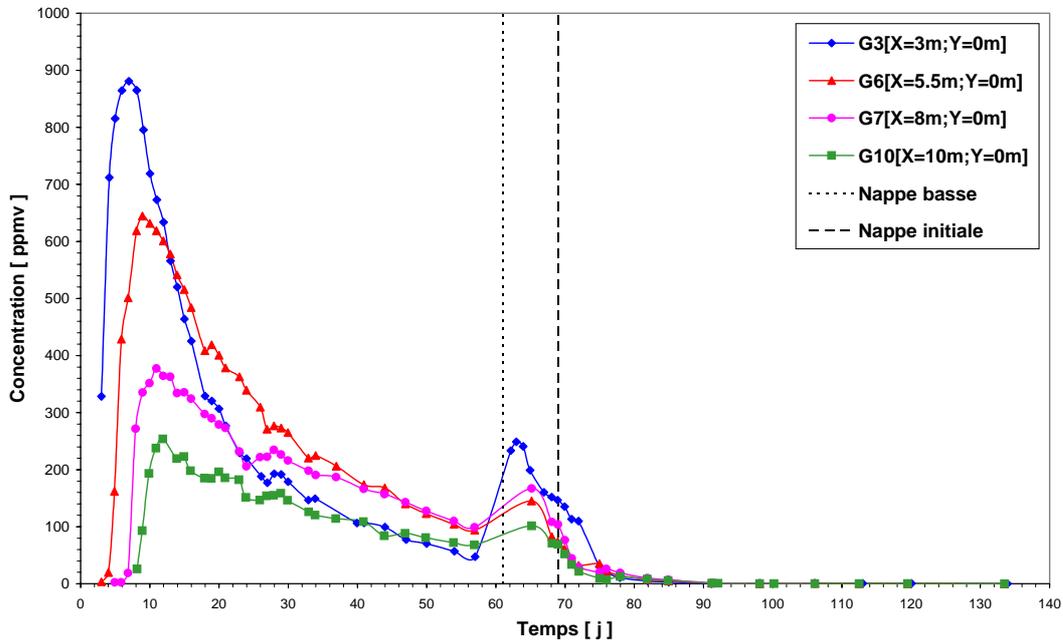


Figure 5.21 : Evolution des concentrations en vapeurs de TCE dans l'axe de l'écoulement à 0,7 m de profondeur

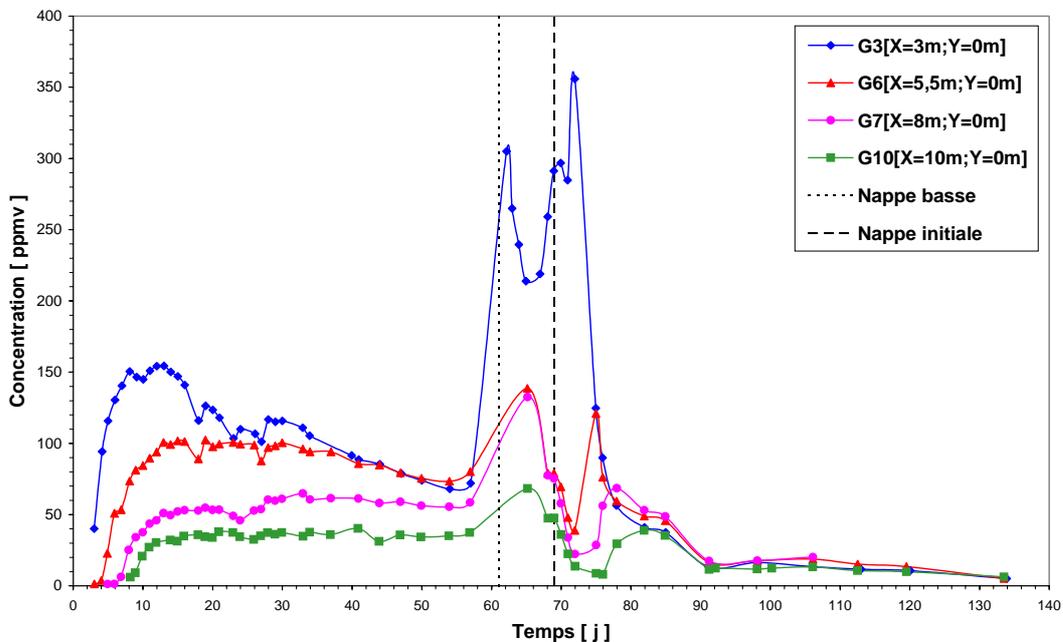


Figure 5.22 : Evolution des concentrations en vapeurs de PCE dans l'axe de l'écoulement à 0,7 m de profondeur

Les concentrations maximales en vapeurs varient en fonction de l'éloignement par rapport au corps d'imprégnation (tableau 5.6).

Concentration [<i>ppmv</i>]	Points de prélèvement				
	G1 [<i>x</i> = 1 m]	G3 [<i>x</i> = 3 m]	G6 [<i>x</i> = 5,5 m]	G7 [<i>x</i> = 8 m]	G10 [<i>x</i> = 10 m]
TCE	4577	880	644	377	254
PCE	1151	154	102	55	38

Tableau 5.6 : Concentrations maximales en vapeurs sur l'axe de l'écoulement ($P=0,7$ m)

Par ailleurs, lorsqu'on s'éloigne de la source, les concentrations de TCE et PCE suivant l'axe de l'écoulement sont plus importantes que celles mesurées latéralement (figure 5.23 et 5.24). L'extension latérale du domaine contaminé par le panache des vapeurs est d'au moins 2,4 m. En effet, à 8 m de la source sur l'axe de l'écoulement et à une distance de 1,20 m de ce même axe, les concentrations maximales en vapeurs de TCE et de PCE sont respectivement de 60 *ppmv* et de 14 *ppmv*, soit 16 % et 22 % des concentrations mesurées sur l'axe de l'écoulement (figure 5.23 et 5.24). Notons que l'extension latérale à 8 m de distance de la source est relativement plus importante que celle à 3 m, ceci reflète l'élargissement du panache de pollution par les traces dissoutes dans la nappe au fur et à mesure de sa progression.

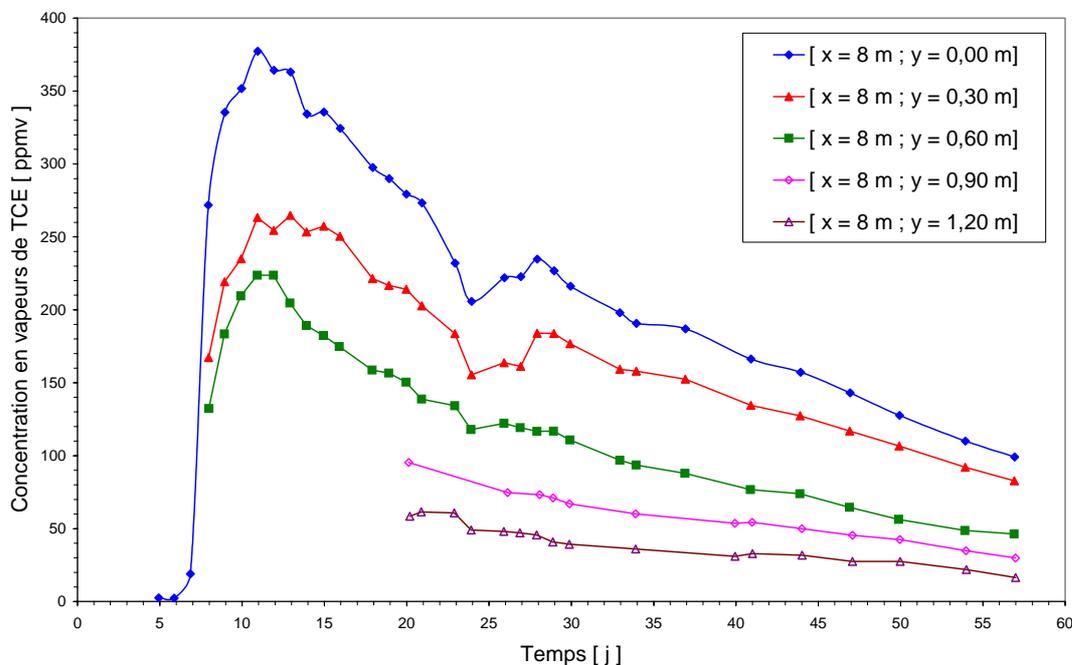


Figure 5.23 : Extension latérale des concentrations en vapeurs de TCE à 8 m de la source et à 0,7 m de profondeur

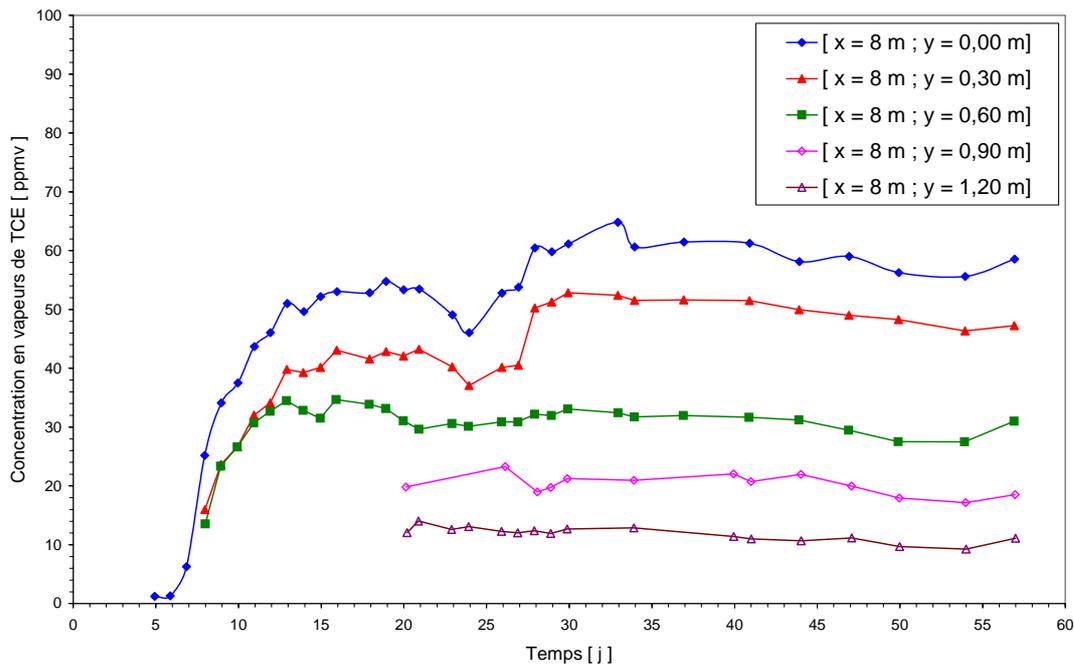


Figure 5.24 : Extension latérale des concentrations en vapeurs de PCE à 8 m de la source et à 0,7 m de profondeur

5.3.4.2. Après la fluctuation de nappe

Etant donné que la source de pollution a été injectée à 10 cm sous le toit de la nappe et que son enfoncement vertical a été relativement limité, l'abaissement de la nappe de 50 cm (au 61^{ème} jour de l'expérience) a eu pour répercussion le déplacement relatif de l'essentiel de la source vers la zone non saturée. Vu la pression de vapeur élevée des deux solvants TCE/PCE et plus particulièrement celle du TCE, une volatilisation rapide du corps d'imprégnation a conduit à une augmentation brusque des concentrations en vapeurs. A titre d'exemple au niveau de la première section ($x = 1 m$), nous avons relevé un saut de concentrations très important : la concentration en TCE passe de 13 ppmv à 1010 ppmv et celle de PCE de 85 ppmv à 1230 ppmv (cf. figure 5.20).

La concentration en vapeurs de TCE atteint une valeur maximale de 1265 ppmv et chute rapidement (au 63^{ème} jour), tandis que celle du PCE continue à augmenter pour atteindre une valeur maximale de 2464 ppmv. La concentration en PCE décroît seulement après la remontée de la nappe à son niveau initial. Ces résultats montrent clairement que le PCE est devenu majoritaire dans le mélange suite à la dissolution privilégiée du TCE dans l'eau de la nappe pendant la première phase de l'expérience, et il a ainsi pu se volatiliser plus facilement dans l'air du sol. En utilisant les concentrations en vapeurs de solvants mesurées à côté de la source

et leur pression de vapeur, la composition du mélange en position nappe basse est estimée à l'aide de la loi de Raoult (équation 1.2, cf. § 1.2.3.1.1) à ~ 10 % de TCE et à ~ 90 % de PCE.

Après la remontée de la nappe (69^{ème} jour), la chute des concentrations en TCE/PCE est suivie par une traînée relativement longue ; la concentration en TCE devient négligeable après environ 80 jours et celle du PCE après environ 100 jours.

Par ailleurs, les mesures de concentrations après la fluctuation de nappe au point ($x=0$; $y=3$ m) situé à 0,7 m de profondeur ont montré que l'extension de la pollution est de plus de 6 m. Cette extension est nettement supérieure à celle de la situation avant la fluctuation de nappe qui était de l'ordre de 2,4 m.

5.3.5. Flux de polluant vers l'atmosphère

5.3.5.1. Quantification du flux en utilisant la loi de Fick

Le flux de vapeurs de solvants vers l'atmosphère est dû aux gradients de concentrations entre la zone non saturée et la surface du sol. A partir des valeurs de concentrations mesurées à différentes dates et différentes profondeurs (0,30 et 0,70 m), le flux de vapeurs de TCE et PCE de la zone non saturée vers l'atmosphère est calculé par application de la loi de Fick. Nous supposons que le flux convectif est négligeable en cas de propagation passive des vapeurs et que le gradient de concentration entre la profondeur 0,30 m et la surface du bassin est égal à celui mesuré entre 0,30 et 0,70 m de profondeur. La validité de ces hypothèses a été démontrée dans une étude antérieure sur SCERES (Jellali, 2000).

Le flux de polluants varie en fonction de la distance par rapport à la source et du temps (figure 5.25 et 5.26). Avant l'abaissement de la nappe, les valeurs de flux sont plus importantes à 1 m de la source. A cette distance, le flux maximal est de 2,6 g/m²/j pour le TCE et de 0,7 g/m²/j pour le PCE, alors qu'à 3 m il n'est que de 0,7 g/m²/j pour le TCE et de 0,1 g/m²/j pour le PCE. Par ailleurs, ces valeurs de flux chutent très rapidement au cours des 20 jours d'expérimentation. A 60 jours après le début de l'essai, les valeurs de flux sont inférieures à 0,1 g/m²/j pour les deux solvants.

Après l'abaissement de la nappe, les polluants se sont volatilisés très rapidement, notamment à proximité du corps d'imprégnation vu que la source de pollution est transférée en zone non saturée. A 1 m de la source par exemple, le flux de TCE remonte à 1,1 g/m²/j tandis que celui du PCE monte à 2,0 g/m²/j.

Le flux de TCE passe immédiatement à son maximum puis chute très vite, alors que c'est seulement après 7 jours que le PCE atteint son maximum de $2,0 \text{ g/m}^2/\text{j}$.

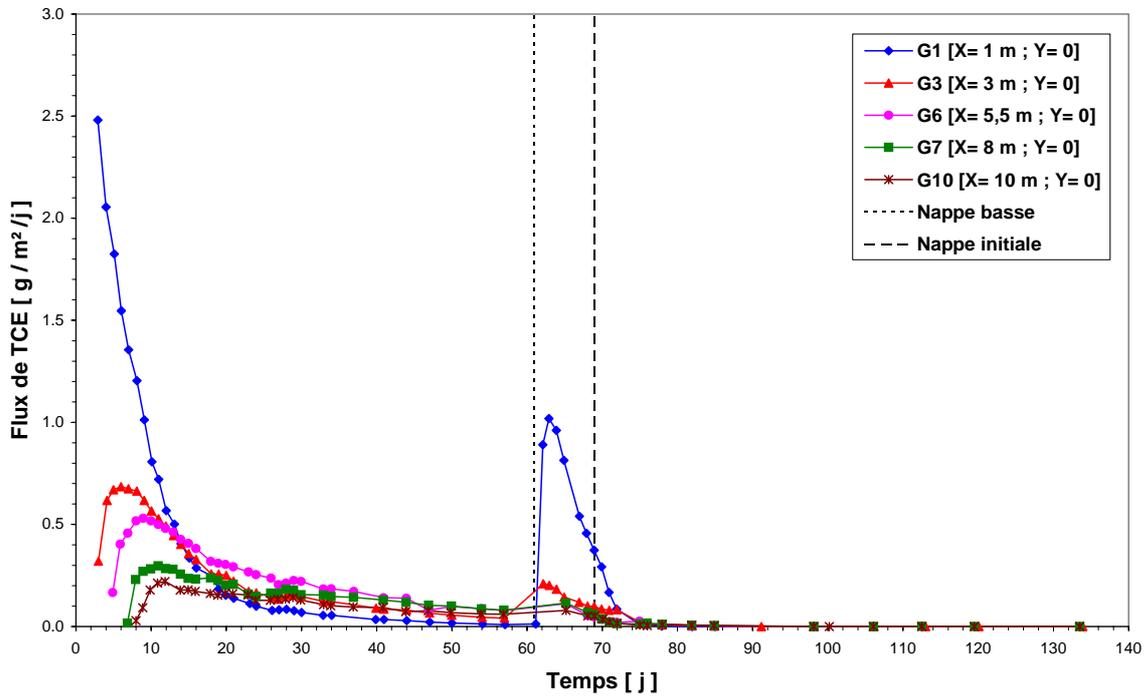


Figure 5.25 : Evolution des flux de vapeurs de TCE de la zone non saturée vers l'atmosphère sur l'axe de l'écoulement

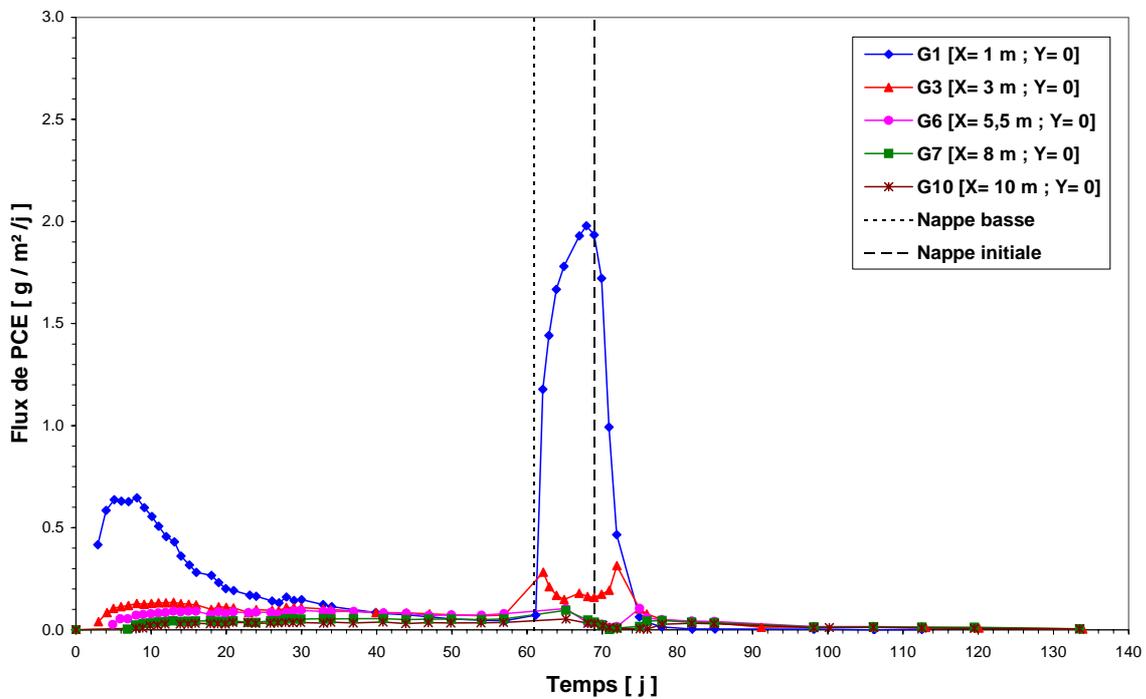


Figure 5.26 : Evolution des flux de vapeurs de PCE de la zone non saturée vers l'atmosphère sur l'axe de l'écoulement

Au 69^{ème} jour de l'expérience, lorsque la source de pollution est à nouveau dans la nappe, les flux de TCE poursuivent leur diminution déjà nettement amorcée alors que ceux du PCE, qui étaient à leur maximum, chutent très rapidement. Cette décroissance accélérée des flux après avoir remonté la nappe est due à l'appauvrissement du corps d'imprégnation.

L'intégration des courbes de flux des figures 5.25 et 5.26 sur les zones d'influence correspondant aux points de mesure de gaz a permis ensuite d'obtenir le flux de vapeurs par unité de temps, comme représenté sur la figure 5.27. Avant la fluctuation de nappe, le flux journalier maximum de TCE atteint sur tout le domaine contaminé est de l'ordre de 13,8 g/j, alors qu'il est seulement de 3,6 g/j pour le PCE. Ces flux ont été observés une dizaine de jours après le déversement pendant la période où les concentrations en vapeurs étaient sur le palier de concentrations maximales (cf. § 5.3.4). Lorsque le corps d'imprégnation est aéré, le flux maximum de TCE passe à 21,0 g/j, alors que pour le PCE, il augmente considérablement pour atteindre 43,5 g/j.

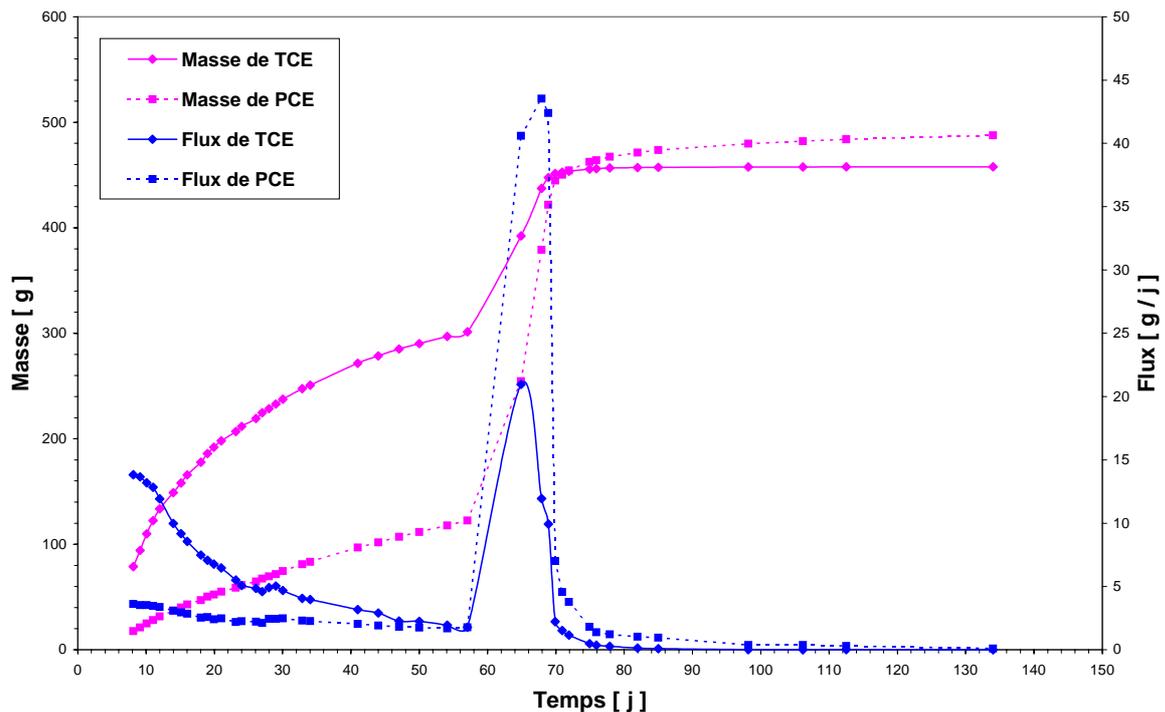


Figure 5.27 : Evolution temporelle du flux et de la masse cumulée de TCE et de PCE partant vers l'atmosphère sur la totalité du bassin (par application de la loi de Fick)

De la même façon, l'intégration des courbes des flux par unité de temps de la figure 5.27 a permis de calculer la masse de vapeurs sortant vers l'atmosphère (figure 5.27). Lorsque la source de pollution est en zone non saturée, les masses cumulées de TCE et PCE augmentent sensiblement. Elles passent de 300 g à 450 g pour le TCE et de 122 g à 445 g pour le PCE. A

la fin de l'expérience, les masses de TCE et PCE, quittant le bassin vers l'atmosphère, atteignent respectivement 7,2 % et 11,3 % des masses initiales.

5.3.5.2. Mesure du flux par une méthode expérimentale

Dans le cadre d'une collaboration scientifique, l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) a réalisé des mesures de flux d'émission de vapeurs de TCE et PCE vers l'atmosphère sur le site expérimental SCERES à l'aide d'un dispositif expérimental adapté (cf. figure 2.16, § 2.1.3.3.5). L'objectif fixé est de comparer le flux de vapeurs vers l'atmosphère, déterminé par ce dispositif, à celui obtenu en utilisant la loi de Fick et les gradients de concentrations mesurées. De plus, l'application de cette méthode de mesure de flux dans le cadre de l'essai mené sur SCERES constitue une contribution à la validation de ce dispositif dans des conditions proches de celles d'un site réel.

Etant donné que l'analyseur FID a été calibré avec un gaz étalon TCE, les mesures correspondent à un flux global en réponse au mélange TCE/PCE. La répartition de ce flux global entre le TCE et le PCE a été faite en faisant appel à des flux théoriques, calculés à partir de la loi de Fick, en se basant sur les mesures des concentrations en gaz dans le sol. La répartition théorique ainsi déterminée pour cinq points de référence fixes, a été raccordée arbitrairement à des points de mesure du flux les plus proches. En connaissant le ratio des réponses de l'analyseur individuellement au TCE et au PCE, une évaluation du flux émis par chaque point a pu être faite, séparément pour les deux produits étudiés.

Les mesures ont été effectuées sur une cinquantaine de points, répartis sur la totalité de la surface susceptible d'émettre les gaz (soit une surface d'environ $12\text{ m} \times 7\text{ m}$). Une partie des points de mesure est située à proximité des cannes fixes de prélèvement de gaz.

Les résultats obtenus ont montré que, d'une manière générale, le flux mesuré est très faible pour les deux composants suivis avec une fourchette de 0 à $0,224\text{ g/m}^2/\text{j}$ pour le TCE et de 0 à $0,273\text{ g/m}^2/\text{j}$ pour le PCE. Le flux moyen évalué pour la surface exploitée est de $0,052\text{ g/m}^2/\text{j}$ pour le TCE et de $0,023\text{ g/m}^2/\text{j}$ pour le PCE.

La figure 5.28 présente les flux mesurés par l'INERIS et ceux calculés par l'IFARE pour les points de mesure situés sur l'axe de l'écoulement. Les flux mesurés et calculés sont du même ordre de grandeur et leur évolution le long de l'axe de l'écoulement est assez proche. Le flux maximum de TCE est enregistré entre 5,5 et 8 m de la source et le flux du PCE est maximum à proximité de la source.

Dans la mesure où les flux mesurés à la surface du sol et les flux calculés par la loi de Fick et les gradients de concentration en vapeurs sont assez proches, cette campagne de mesure des flux à la surface du site expérimental nous permet de valider nos hypothèses de calcul des flux de vapeurs et donc également le bilan établi à la fin de l'essai.

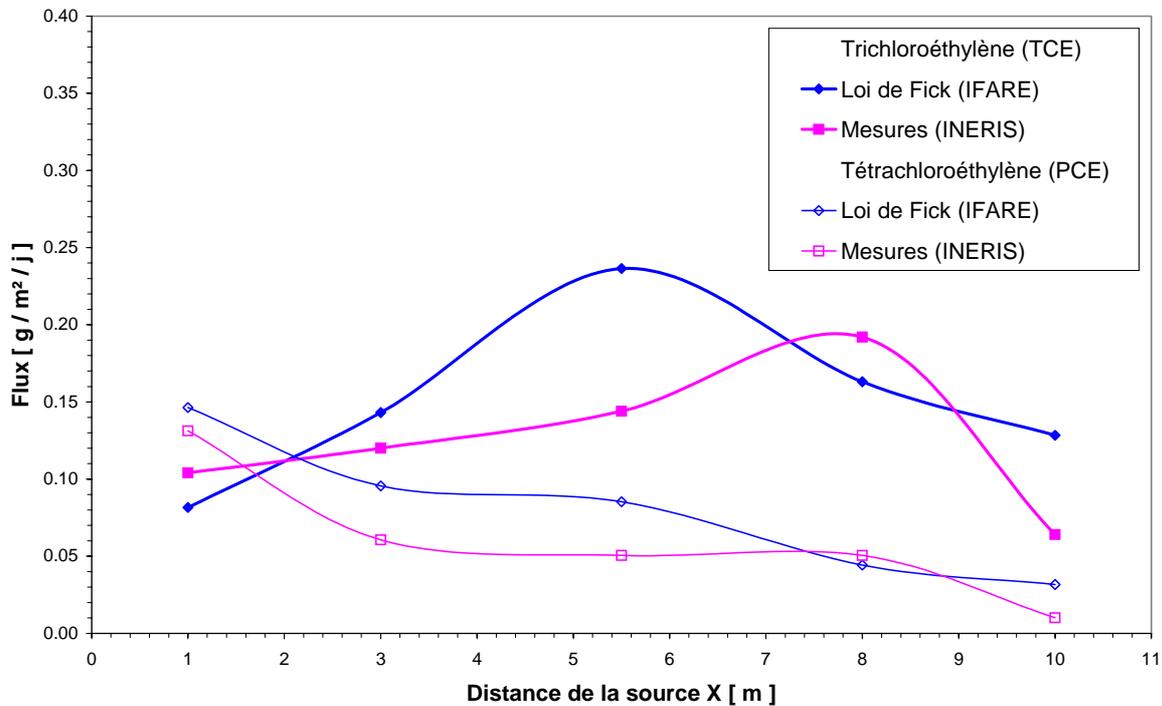


Figure 5.28 : Flux sortant de SCERES suivant l'axe d'écoulement, 26 jours après l'injection

5.3.6. Bilan de masse

Le bilan de masse de l'expérience à un instant donné fait intervenir 5 termes :

- ◆ la masse de solvants en phase dans le corps d'imprégnation restant dans le milieu poreux
- ◆ la masse de solvants dissoute : elle représente toute la quantité qui s'est solubilisée (récupérée au déversoir aval ou encore présente dans le bassin)
- ◆ la masse sous forme vapeurs dans le bassin SCERES : elle est déterminée par l'intégration des profils de concentration en vapeurs dans la zone non saturée
- ◆ la masse de solvants évacuée vers l'atmosphère depuis la surface du sol : déterminée par l'application d'une méthode semi-expérimentale (cf. § 2.1.3.3.5).

Notons que pour ne pas perturber le corps d'imprégnation, nous n'avons pas réalisé des mesures de saturation résiduelle pour la quantification de la masse de solvant en phase restant dans le milieu à différentes dates (premier terme ci-dessus). Cependant, nous pourrions

comparer les autres termes du bilan de masse à la masse de solvant mise en place au début de l'expérience.

La masse de TCE et de PCE récupérée au déversoir aval de SCERES est calculée en intégrant leurs courbes de sortie respectives. Notons que l'estimation de ce terme est faite avec une bonne précision vu que l'évolution des concentrations est régulière et les débits mesurés au déversoir aval sont constants.

Pour l'estimation de la masse de vapeurs dans la zone non saturée, nous avons tenu compte de l'augmentation du domaine de pollution par les vapeurs lorsque la nappe est en position basse. En effet, l'extension du panache de vapeurs est beaucoup plus importante lorsque la source de pollution est aérée. Des points de mesure des concentrations en gaz nous ont permis de délimiter le panache latéralement.

Les figures 5.29 et 5.30 donnent l'évolution en fonction du temps des différents termes du bilan de masse. Après 138 jours du début de l'essai, seulement 58 % de la quantité de TCE initialement mise en place et 53 % de celle du PCE ont été récupérés au déversoir aval, tandis qu'environ 7 % de TCE et 11 % de PCE sont passés de la zone non saturée vers l'atmosphère (figure 5.29 et 5.30). A ce jour, il reste donc encore une quantité de l'ordre de 35 % de TCE et 36 % de PCE dans le milieu poreux.

Au déversoir aval, le taux de récupération des solvants n'augmente pas considérablement entre l'abaissement et le relèvement de la nappe. Cependant, la part des solvants évacués vers l'atmosphère passe de 5 à 7 % pour le TCE et de 3 à 11 % pour le PCE durant cette période (figure 5.29 et 5.30).

Une fois la nappe relevée à son niveau initial, la part de TCE récupérée au déversoir aval n'augmente plus guère (58 %), alors que celle du PCE passe de 32 à 53 %. Le TCE plus soluble que le PCE a été dissous en premier lieu et rapidement, tandis qu'après la fluctuation, le PCE est majoritaire et peut mieux s'échanger avec l'eau et les gaz du sol.

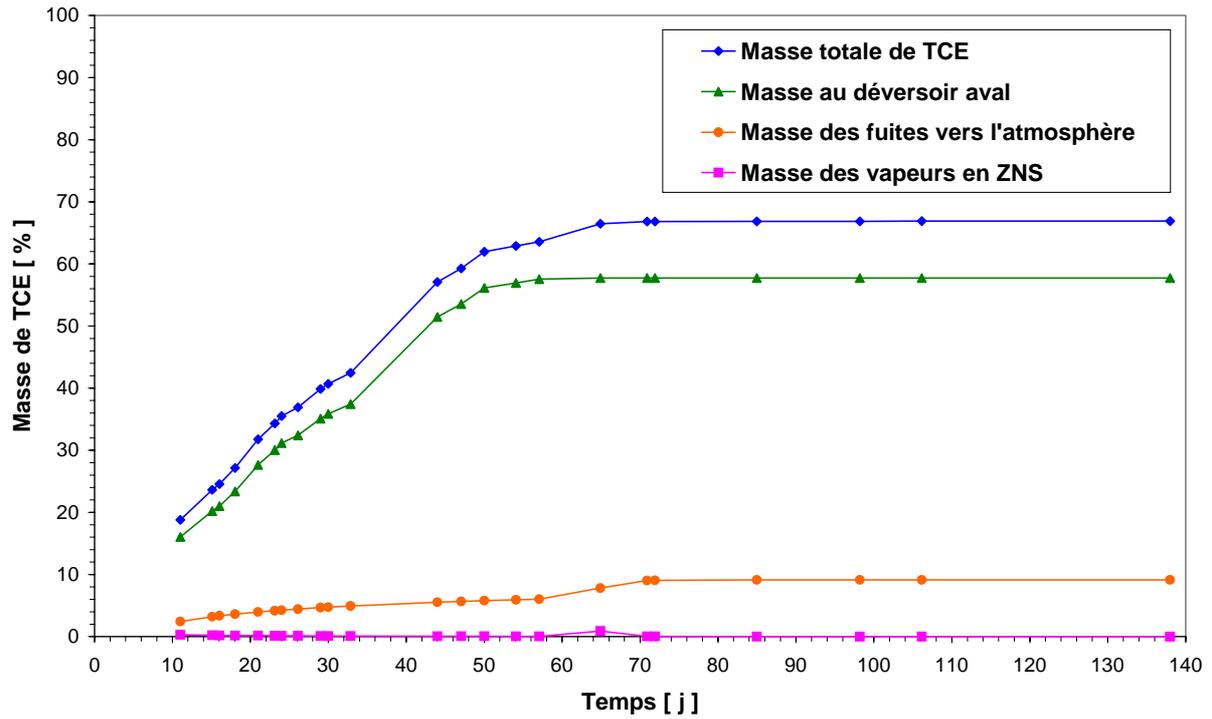


Figure 5.29 : Evolutions des différents termes du bilan de masse en TCE

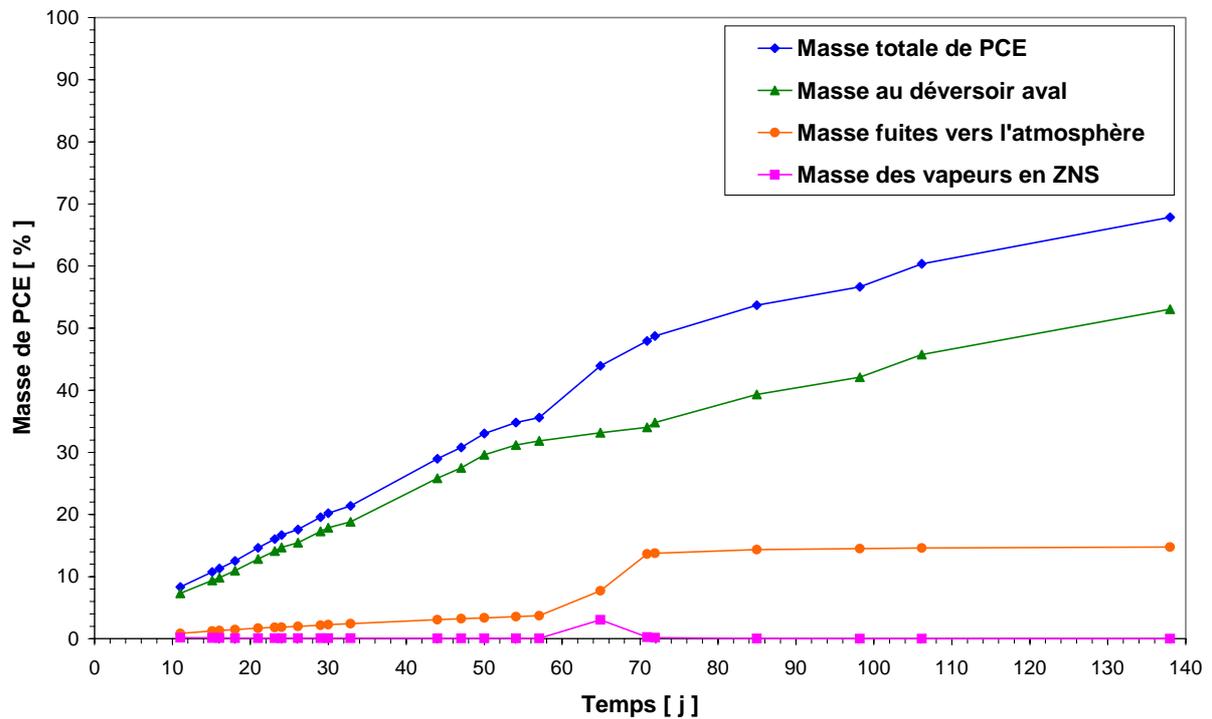


Figure 5.30 : Evolutions des différents termes du bilan de masse en PCE

5.3.7. Conclusions

Le déversement d'un mélange de 65 % de TCE et 35 % de PCE en zone saturée de SCERES avait pour objectif de mieux comprendre les mécanismes de transfert de masse de la zone saturée vers la zone non saturée puis vers l'atmosphère, de dissolution sélective d'un mélange de solvants chlorés et de montrer quels étaient les effets d'une fluctuation de nappe sur l'évolution des concentrations en solvants dans le milieu poreux.

L'évolution des courbes de sorties des deux solvants suit qualitativement le comportement prédit par la loi de Raoult traduisant une dissolution sélective du mélange. En franchissant la frange capillaire, les concentrations en traces dissoutes dans l'eau sont diminuées de 3 ordres de grandeur : les vapeurs sont très rapidement transférées vers la zone non saturée du fait du fort coefficient de diffusion gazeuse des solvants TCE et PCE.

Les flux de la zone non saturée vers l'atmosphère sont importants dans les 10 premiers jours de l'essai ($2,6 \text{ g/m}^2/\text{j}$ pour le TCE et $0,7 \text{ g/m}^2/\text{j}$ pour le PCE), puis passent à des valeurs très faibles et enfin augmentent fortement à l'occasion de l'abaissement du niveau piézométrique : le TCE remonte à $1,1 \text{ g/m}^2/\text{j}$ et le PCE passe à $1,5 \text{ g/m}^2/\text{j}$.

La fluctuation de nappe a donc eu pour effet une redistribution des concentrations en solvants dans le milieu poreux : le TCE diminue dans la nappe mais le PCE augmente et parallèlement le TCE et le PCE augmentent dans la zone non saturée.

Le transfert de masse de polluant zone saturée/zone non saturée constitue une atténuation naturelle de la pollution et pourrait expliquer les chutes de concentrations inexplicables sur des sites réels, qu'on attribuait souvent à l'effet de dispersions et de dilutions, ou encore à des effets biogéochimiques. De plus, ce type de transfert peut être utilisé comme indicateur pour la localisation de la source de pollution et éventuellement la détermination du sens de l'écoulement de la nappe.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans ce travail de thèse, les recherches ont permis de mettre en évidence les principaux paramètres régissant le transfert de masse du trichloroéthylène dans la zone non saturée et d'un mélange de trichloroéthylène et tétrachloroéthylène dans la zone saturée. Elles ont permis de quantifier expérimentalement les flux de pollution depuis la zone non saturée vers l'atmosphère et vers la nappe ainsi que leur incidence sur le devenir de la pollution souterraine par les solvants chlorés.

La confrontation du code de calcul SIMUSCOPP aux différentes mesures réalisées sur le bassin SCERES a permis, d'une part, de tester le modèle numérique en montrant dans quelle mesure il est capable de reproduire les concentrations observées, et d'autre part, de montrer l'intérêt de la modélisation numérique ainsi que ses limites.

Différentes perspectives résultant de ce travail de recherche sont formulées. Elles sont essentiellement liées à la nature et la configuration du milieu poreux utilisé et aux hypothèses de calcul utilisées dans le modèle numérique SIMUSCOPP.

ACQUIS EXPERIMENTAUX

Migration des vapeurs de TCE dans la zone non saturée

L'appauvrissement du corps d'imprégnation s'effectue de façon progressive sur tous les cotés en contact avec l'air du sol. Cette phase est accompagnée d'une formation d'un domaine pollué par les vapeurs de TCE dont l'extension est très influencée, à la fois par le phénomène d'advection due aux gradients de pression et de densité et à la fois par le processus de diffusion moléculaire. L'influence de l'advection sur la répartition des vapeurs dans la zone non saturée se manifeste par des concentrations plus élevées au-dessus de la frange capillaire. Les concentrations maximales sont observées à proximité de la source de pollution au bout de quelques jours, et chutent avec l'éloignement de la source.

Nous avons montré également que la température dans le milieu souterrain influe fortement sur les concentrations en vapeurs et leur vitesse de migration ainsi que sur l'extension du domaine contaminé par les vapeurs. Cette influence est liée au fait que des paramètres tels que la pression en vapeur saturante et la constante de Henry du polluant dépendent fortement de la température. La migration des vapeurs dépend également de la teneur en eau résiduelle dans

la zone non saturée, étant donné que le coefficient de diffusion effective et le facteur de retard sont fonctions de la teneur en eau.

Transfert des vapeurs de TCE vers l'atmosphère

Les différentes expériences sur le bassin SCERES ont montré que le transfert de masse de la zone non saturée vers l'atmosphère ont une grande influence sur la distribution et le devenir de la pollution par les vapeurs de trichloroéthylène dans la zone non saturée. La comparaison des flux de vapeurs mesurés à l'aide d'un dispositif expérimental avec ceux déterminés par une approche basée sur la loi de Fick a montré que ce transfert de masse est principalement gouverné par la diffusion moléculaire.

Ainsi, pour une source de pollution limitée à la zone non saturée et pour le type de milieu poreux utilisé dans SCERES et des conditions de surface permettant de s'affranchir des précipitations, plus de 95 % de la quantité initiale quittent la zone non saturée vers l'atmosphère.

Transfert des vapeurs de TCE vers la nappe

Les expériences réalisées ont montré que la migration des vapeurs à partir d'une source résiduelle de trichloroéthylène située en zone non saturée peut avoir un impact significatif sur la pollution de l'eau souterraine. La contamination par les vapeurs peut contaminer la nappe sur une large zone de façon non contrôlée par le gradient hydraulique dans la zone saturée. L'intensité de la pollution engendrée est accentuée sous l'action d'une infiltration d'eau au niveau de la surface du sol.

Lors de l'expérience portant sur de la dispersion verticale des vapeurs à travers la frange capillaire, nous avons mis en évidence et quantifié le transfert de masse entre la zone non saturée et la zone saturée. Le flux de pollution relatif à ce transfert de masse dépend à la fois de la vitesse d'écoulement dans la frange capillaire et du coefficient de diffusion moléculaire dans la phase aqueuse. Le partage des vapeurs de TCE dans la phase aqueuse de la frange capillaire engendre des concentrations élevées en TCE dissous dans la partie haute de cette zone. Ces concentrations sont fortement réduites à la suite de leur transport dans la frange capillaire à cause de la faible valeur du coefficient de la diffusion aqueuse du TCE. De ce fait, les mesures de concentrations en amont et au niveau de la source n'ont révélé aucune contamination dans la nappe en dessous de la frange capillaire. Ces observations montrent que la frange capillaire atténue le passage de la pollution vers la zone saturée. A l'aval du point de déversement, un faible flux de pollution (valeur maximale de l'ordre d'une dizaine de

grammes par jour) est enregistré dans la nappe sous l'effet de la dispersion verticale du polluant par le milieu poreux. Cette pollution est limitée sur une mince couche de la zone saturée. Bien que les concentrations observées soient plus faibles que celles qui pourraient provenir de la dissolution du solvant en phase organique dans la zone saturée, elles sont tout de même jusqu'à 10^4 fois supérieures à celles correspondant à la norme de potabilité.

Le lessivage du panache des vapeurs par l'infiltration de l'eau de pluie peut causer une contamination plus accentuée et sérieuse de la nappe sur la totalité de la zone touchée par les vapeurs. Les concentrations maximales dans l'eau sont plusieurs dizaines de fois plus importantes que celles rencontrées dans le cas du simple contact du panache des vapeurs avec l'eau de la nappe. L'extension verticale de la contamination de la nappe est de l'ordre de quelques dizaines de centimètres. Vu l'accumulation importante de la pollution dans la frange capillaire, un flux de pollution continue à alimenter la nappe après le passage du front d'infiltration d'eau.

Transfert de masse de la nappe vers la zone non saturée

La dissolution sélective d'une source constituée d'un mélange de solvants chlorés (trichloroéthylène et tétrachloroéthylène) s'effectue suivant le comportement prédit par la loi de Raoult. Une fluctuation du niveau piézométrique de la nappe, engendrant un dénoyage de la source de pollution, influence de manière importante la répartition du mélange dans le milieu poreux, et provoque ainsi une augmentation des concentrations en PCE et une diminution de celles en TCE.

Par ailleurs, nous avons montré qu'il peut y avoir un transfert de masse important de la zone saturée vers la zone non saturée. Ceci entraîne une formation d'un panache de vapeurs dans la zone non saturée, au-dessus du domaine contaminé par les traces dissoutes. Ce mécanisme constitue d'une part une atténuation naturelle de la pollution de la nappe, et d'autre part la mesure des concentrations en polluant dans le gaz du sol, juste au-dessus de la nappe, peut représenter un moyen pour localiser une pollution souterraine.

TEST ET VALIDATION DU CODE DE CALCUL SIMUSCOPP

Le code de calcul SIMUSCOPP a été d'abord confronté aux solutions analytiques de deux problèmes classiques unidimensionnels issus de la littérature. Nous avons montré que la solution donnée par SIMUSCOPP présente une diffusion numérique importante par rapport aux phénomènes étudiés.

Ce modèle numérique a fait ensuite l'objet d'une validation sur la base des résultats d'expériences réalisées sur le bassin SCERES avec le TCE. Nous avons montré que SIMUSCOPP simule correctement la phase d'infiltration et la formation du corps d'imprégnation. En affinant le maillage au niveau de la zone source, le modèle numérique a correctement représenté l'épuisement progressif de la source, qui s'effectue de la périphérie vers le centre du corps d'imprégnation. Les courbes de concentrations en vapeurs de TCE simulées reproduisent bien celles enregistrées aux points de mesure. Quant aux profils de concentrations, ils sont dans l'ensemble correctement approchés par les simulations numériques, particulièrement pendant la phase d'appauvrissement de la source. L'utilisation dans la version actuelle de SIMUSCOPP d'une température moyenne pour représenter le profil de température mesuré n'est pas tout à fait adaptée pour simuler les concentrations mesurées au cours de la phase de décroissance. Concernant le transfert de masse dans la zone saturée, il s'est avéré que l'hypothèse de l'équilibre local n'est pas adéquate pour décrire correctement la dissolution d'une source résiduelle.

La confrontation des simulations numériques du transfert des vapeurs vers la nappe avec les mesures a permis de déterminer une valeur de dispersivité transversale permettant de mieux restituer les concentrations dans la nappe et la masse au niveau de la sortie du modèle. Quant à la modélisation du transfert de masse lors du lessivage des vapeurs de TCE par l'infiltration d'eau d'arrosage, la simulation numérique a conduit à une sous-estimation considérable du flux de pollution vers la nappe.

En vue d'un dimensionnement d'une expérience exploratoire sur SCERES, des simulations préliminaires en utilisant SIMUSCOPP ont permis de définir une source de pollution composée de TCE et de PCE et de donner ainsi une prévision de son comportement dans les différentes phases.

Cette étude numérique a contribué à mettre en relief les avantages et les limites du code de calcul SIMUSCOPP. Ainsi, ce modèle numérique peut constituer un bon outil d'aide à la décision en matière d'analyse des risques et de prévision du devenir d'une pollution de la nappe à partir des vapeurs de composés organiques volatils présentant des propriétés similaires à celles du TCE. Pour sa mise en œuvre dans un cas réel de pollution où le milieu poreux présente diverses hétérogénéités, plusieurs scénarios doivent être envisagés en variant des paramètres mal connus tels que les contrastes de perméabilité de l'aquifère et la localisation de la source de pollution.

TRAVAUX DE RECHERCHE ENVISAGES

Localisation des zones sources et effet des hétérogénéités

Pour mieux appréhender le comportement du mélange de solvants chlorés (trichloroéthylène et perchloroéthylène) sur le bassin SCERES, ces recherches seront poursuivies dans le cadre du programme MACAOH (Modélisation, Atténuation et Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés) avec le soutien financier de l'ADEME. Dans le cadre de ce projet, les points suivants seront abordés :

- ◆ Test des performances d'une technique de localisation, caractérisation et estimation d'une zone source étendue de solvants chlorés en phase résiduelle noyée dans la nappe du bassin SCERES. Cette technique consiste à injecter un traceur bisoluble en combinant un traceur réactif avec un traceur idéal.
- ◆ Détermination de l'influence de la nature de la couverture du sol sur le flux des vapeurs vers l'atmosphère. Une couche de surface à faible perméabilité sera mise en place pour limiter les fuites vers l'atmosphère. Dans ces conditions, les modifications des échanges entre zone non saturée et la nappe seront particulièrement mis en évidence.
- ◆ Mise au point d'une structure plus complexe du milieu poreux caractérisée par l'introduction des hétérogénéités dans la zone saturée et non saturée de SCERES pour mieux se rapprocher des pollutions observées dans le milieu naturel. Dans cette configuration, où le polluant ne peut plus s'étendre de la même façon que dans la structure homogène initiale, l'influence de ces hétérogénéités sur le comportement des polluants, ainsi que sur les transferts de masse entre phases sera déterminée.

Une partie de ces travaux de recherche sera développée dans la thèse de MARTINE BOHY.

Développement et validation du code de calcul SIMUSCOPP

En collaboration avec l'IFP, des améliorations telles que la prise en compte d'un profil de température, des conditions aux limites plus adaptées au niveau de la surface du sol et la modélisation de la biodégradation anaérobie des solvants chlorés seront intégrées dans le code de calcul SIMUSCOPP. Dans le cadre de sa validation, les travaux de modélisation envisagés à court terme peuvent se résumer comme suit :

- ◆ Poursuite des tests de validation du code de calcul SIMUSCOPP sur la base des données expérimentales obtenues sur le bassin SCERES (mélange de solvants chlorés) et sur site réel. Ces travaux, qui sont réalisés en collaboration avec le bureau d'étude BURGEAP,

permettront de fournir des solutions adaptées aux problèmes de pollution par les produits organo-chlorés (thèse de INGRID POLLET).

- ◆ Mise en œuvre du formalisme mathématique du module de biodégradation à intégrer dans SIMUSCOPP, en se basant sur le travail de Moreau (2000), en vue de la modélisation numérique de la biodégradation des solvants organo-halogénés dans les aquifères fondée sur des expérimentations in situ. Le test du module de biodégradation sera effectué dans un premier temps sur des cas simples et les résultats seront ensuite analysés en terme de paramètres simulés et d'équations incluses (thèse de FABIEN NEX).

Les résultats de ces recherches expérimentales et numériques déboucheront à long terme sur la conception et la mise en œuvre de technologies pour réhabiliter des sites pollués par des substances organochlorés (solvants toxiques). C'est de la performance de ces techniques que dépend la pérennité de nos ressources en eau.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abriola L. M. (1989)** : « Modeling multiphase migration of organic chemicals in groundwater systems – A review and assessment », *Environmental Health Perspectives*, vol. 83, pp. 143-148.
- Abriola L. M., Pinder G. F. (1985a)** : « A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds : 1- Equation development », *Water Resources Research*, vol. 21, n°1, pp. 11-18.
- Abriola M. R., Pinder L. D. (1985b)** : « A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds : 1- Numerical simulation », *Water Resources Research*, vol. 21, n°1, pp. 19-26.
- Adeel Z., Luthy R. G., Edwards D. A. (1995)** : « Modeling transport of multiple organic compounds : Segregated transport sorption/solubilization numerical technique », *Water Resources Research*, vol. 31, n°8, pp. 2035-2045.
- Adenekan A. E., Patzek T. W., Pruess, K (1993)** : « Modeling of multiphase transport of multicomponent organic contaminants and heat in the subsurface : Numerical model formulation », *Water Resources Research*, vol. 29, n°11, pp. 3727-3740.
- Allen-King M. R., McKay L. D., Trudell M. R. (1997)** : « Organic carbon dominated trichloroethene sorption in a clay-rich glacial deposit », *Groundwater*, vol. 35, No. 1, pp. 285-308.
- Anderson M. R., Johnson R. L., Pankow J. F. (1992)** : « Dissolution of dense chlorinated solvents into ground water : 1 - Dissolution from a well-defined residual source », *Groundwater*, vol. 30, n°2, pp. 250-256.
- Arnaud C. (1995)** : « Mécanismes de décontamination d'un aquifère alluvial pollué par du gazole – Evaluation sur site contrôlé d'une technique hydraulique assistée par tensio-actifs », *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 219 pages.
- Arneth J. D., Milde G., Kerndorff H., Schleyer R. (1989)** : « Waste deposit influences on groundwater quality as a tool for waste type and site selection for final storage quality », In *Baccini, P. (Hrsg.) : The landfill.-Lecture Notes in Earth Sciences*, vol. 20, Springer-Verlag, Berlin.
- Aziz, K., Settari, A. (1979)** : « Petroleum reservoir simulation », *Applied Science Publ., Ltd.*, London.
- Baehr A. L. (1987)** : « Selective transport of hydrocarbons in the unsaturated zone due to aqueous and vapor phase partitioning », *Water Resources Research*, vol. 23, n°10, pp. 1926-1938.
- Baehr A. L., Corapcioglu M. Y. (1987)** : « A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products : 2- Numerical solution », *Water Resources Research*, vol. 23, n°1, pp. 201-213.

- Ball W. P., Roberts P. V. (1991a)** : « Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer materials. 1- Equilibrium », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, n°7, pp. 1223-1237.
- Ball W. P., Roberts P. V. (1991b)** : « Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer materials. 2- Intraparticle diffusion », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, n°7, pp. 1237-1249.
- Banerjee S. (1984)** : « Solubility of organic mixtures in water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 18, n°8, pp. 587-591.
- Barber C., Davis G. B., Briegel D., Ward J. K. (1990)** : « Factors controlling the concentration of methane and other volatiles in groundwater and soil-gas around a waste site », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 5, pp. 155-169.
- Bear J. (1972)** : « Dynamics of fluids in porous media », *American Elsevier Publ. Co, Inc.*, New York, 764 pages.
- Benremita H., Schäfer G. (2001)** : « Transport du trichloroéthylène en milieu poreux partiellement saturé: étude expérimentale et simulation numérique », *Actes du XVe Congrès Français de Mécanique*, Nancy, 03/09-07/09/2001, 2001.
- Bettahar M. (1997)** : « Solution de tensio-actifs en milieux aqueux : Application à la décontamination d'un aquifère alluvial pollué par du gazole », *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 163 pages.
- Bishop P. K., Burston M. W., Lerner D. N., Eastwood P. R. (1990)** : « Soil gas surveying of chlorinated solvents in relation to groundwater pollution studies », *Quarterly Journal of Engineering Geology*, vol. 23, pp. 255-265.
- Blanchard M. (1999)** : « Rôle des vapeurs de trichloréthylène dans la pollution d'un aquifère alluvial : Expérimentation sur site contrôlé et simulation numériques », *Mémoire de Diplôme d'Ingénieur ENGEES*, Strasbourg, 100 pages.
- Bloes M. B., Rathfelder K. M., Mackay D. M. (1992)** : « Laboratory studies of vapor extraction for remediation of contaminated soil », proceedings of « *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids* », Weyer (Ed.), Balkema, Rotterdam, pp. 255-262.
- Brewster M. L., Annan A. P. (1994)** : « Groundwater-penetrating radar monitoring of a controlled DNAPL release: 200 MHz radar », *Geophysics*, vol. 59, n°8, pp. 1211-1221.
- Brewster M. L., Annan A. P., Redman J. D. (1992)** : « GPR monitoring of DNAPL migration in a sandy aquifer », *Fourth International Conference on Ground Penetrating Radar*, June 8-13 1992, Rovaniemi (Finland), pp. 185-190.
- Broholm K., Cherry J. A. (1994)** : « Enhanced dissolution of heterogeneously distributed solvents residuals by methanol flushing - A field experiment », proceedings of the IAHR symposium on « *Transport and Reactive Processes in Aquifers* », 11-15 April 1994, pp. 563-568.
- Broholm K., Feenstra S. (1995)** : « Laboratory measurements of the aqueous solubility of mixtures of chlorinated solvents », *Environ. Toxicology and Chemistry*, vol. 14, pp. 9-15.

- Brooks R. H., Corey A. T. (1964)** : « Hydraulic properties of porous media », *Hydrology Paper n° 3*, Colorado State University, Fort Collins.
- Brown C. L., Pope, G. A., Abriola L. M., Sepehrnoori K. (1994)** : « Simulation of surfactant enhanced aquifer remediation », *Water Resources Research*, vol. 30, n°11, pp. 2959-2977.
- Brusseau M. L. (1992)** : « Rate-limited mass transfer and transport of organic solutes in porous media that contain immobile immiscible organic liquid », *Water Resources Research*, vol. 28, n°10, pp. 33-45.
- Brusseau M. L., Larsen T., Christensen T. H.(1991)** : « Rate-Limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials », *Water Resources Research*, vol. 27, n°6, pp. 1137-1145.
- Brusseau M. L., Rao P. S. C. (1989a)** : « Sorption nonideality during organic contaminant transport in porous media », *CRC Crit. Rev. Environ. Control*, vol. 19, n°1, pp. 33-99.
- Brusseau M. L., Rao P. S. C. (1989b)** : « The influence of sorbate-organic matter interactions on sorption nonequilibrium », *Chemosphere*, vol. 18, n°9/10, pp. 1691-1706.
- Buckley S. E., Leverett M. C. (1942)** : « Mechanic of fluid displacement in sands », *Trans. Am. Inst. Min. Metal. Pet. Eng.*, vol. 146, pp. 107-116.
- Burdine N. T. (1953)** : « Relative permeability calculation size distribution data », *Pet. Trans. Am. Inst. Min. Metal. Pet. Eng.*, vol. 198, pp. 71-78.
- Castany G. (1982)** : « Principes et méthodes de l'hydrogéologie », *Dunod Université*, Paris, 238 pages.
- Cherry J. A., Feenstra S., Kueper B. H, McWhorter D. W. (1990)** : « Status of in situ technologies for cleanup of aquifers contaminated by DNAPLs below the water table », In *International Specialty Conference on How Clean is Clean? Cleanup Criteria for Contaminated Soil and Groundwater*, Air and Waste Management Association, pp. 1-18.
- Chiou C. T. (1989)** : « Theoretical consideration of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter », In *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*, B. L. Sawhney and K. Brown (Eds.), *Soil Science Society of America Special Publication*, n°22, pp. 1-29.
- Chiou C. T., Shoup T. D. (1989)** : « Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanisms and capacity », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, pp. 1196-1200.
- Cho H. J., Jaffé P. R. (1990)** : « The volatilization of organic compounds in unsaturated porous media during infiltration », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 6, pp. 387-410.
- Cho H. J., Jaffé P. R., Smith J. A. (1993)** : « Simulating the volatilization of solvents in unsaturated soils during laboratory and field infiltration experiments », *Water Resources Research*, vol. 29, n°10, pp. 3329-3342.
- Cohen R. M., Mercer J. W. (1993)** : « DNAPL Site Evaluation », C. K. Smoley (Eds.), CRC Press, Florida, USA, 200 pages.

- Conant E. H., Gillham R. W., Mendoza C. A. (1996)** : « Vapor transport of trichloroethylene in the unsaturated zone : Field and numerical modeling investigations », *Water Resources Research*, vol. 32, n°1, pp. 9-22.
- Corapcioglu M. Y., Baehr A. L. (1987)** : « A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum products : 1- Theoretical considerations », *Water Resources Research*, vol. 23, n°1, pp. 191-200.
- Corey A. T. (1954)** : « The Interrelation Between Gas and Oil Relative Permeabilities », *Producers Monthly*, vol. 19, n°1, pp. 38-41.
- Dean J. A. (Ed.) (1985)** : « Lange's Handbook of Chemistry », *McGraw-Hill*, 13th edition, New York.
- Delshad M., Pope G., Sepehrnoori K. (1996)** : « A compositional simulator for modeling surfactant enhanced aquifer remediation », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 23, pp. 303-327.
- de Marsily G. (1981)** : « Hydrogéologie quantitative », *Ed. Masson*, Paris, 215 pages.
- Falta R. W., Javandel I., Pruess K., Witherspoon P. A. (1989)** : « Density-driven flow of gas in the unsaturated zone due to evaporation of volatile organic compounds », *Water Resources Research*, vol. 25, n°10, pp. 2159-2169.
- Falta R. W., Pruess K., Javandel I., Pruess K., Witherspoon P. A. (1992a)** : « Numerical modeling of steam injection for the removal of nonaqueous phase liquids from the subsurface. 1- Numerical formulation », *Water Resources Research*, vol. 28, n°2, pp. 433-449.
- Falta R. W., Pruess K., Javandel I., Pruess K., Witherspoon P. A. (1992b)** : « Numerical modeling of steam injection for the removal of nonaqueous phase liquids from the subsurface. 2- Code validation and application », *Water Resources Research*, vol. 28, n°2, pp. 451-4659.
- Faust C. R. (1985)** : « Transport of immiscible fluids within and below the unsaturated zone : A numerical model », *Water Resources Research*, vol. 21, n°4, pp. 587-596.
- Faust C. R., Guswa J. H., Mercer J. W. (1989)** : « Simulation of three-dimensional flow of immiscible fluids within and below the unsaturated zone », *Water Resources Research*, vol. 25, n°12, pp. 2449-2464.
- Forsyth P. A. (1988)** : « Simulation of nonaqueous phase groundwater contamination », *Adv. Water Resour.*, vol. 11, pp. 74-83.
- Feentra S. (1986)** : « Subsurface contamination from spills of dense nonaqueous phase liquid (DNAPL) chemicals », paper presented at *The Second Annual Technical Seminar on Chemical Spills*, *Environment Canada*, Montreal, Quebec, Feb. 5-7.
- Feentra S., Cherry J. A. (1988)** : « Subsurface contamination by dense non-aqueous phase liquid (DNAPL) chemicals », paper presented at *The International Groundwater Symposium*, *International Association of Hydrogeologists*, Halifax, Nova Scotia, May 1-5, pp. 61-69.

- Fortin J., Jury W. A. et Anderson M. A. (1997)** : « Enhanced removal of trapped non-aqueous phase liquids from saturated soil using surfactant solutions », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 24, pp. 247-267.
- Fried J. J. (1975)** : « Groundwater pollution. Theory, methodology, modeling and practical rules. », *Elsevier Scientific Publ. Co.*, Oxford, New York.
- Fried J. J., Muntzer P., Zilliox L. (1979)** : « Ground-water pollution by transfer of oil hydrocarbons », *Ground Water*, vol. 17, n°6, pp. 1921-1925.
- Frind E. O., Molson J. W., Schirmer M., Guiguer N. (1999)** : « Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions : The Borden emplaced source », *Water Resources Research*, vol. 35, n°3, pp. 683-694.
- Fuller E. N., Schettler P. D., Giddings J. C. (1966)** : « A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients », *Ind. Eng. Chem.*, vol. 58, pp. 19-27.
- Geller J. T., Hunt J. R. (1993)** : « Mass transfer from nonaqueous phase organic liquids in water-saturated media », *Water Resources Research*, vol. 29, n°4, pp. 833-845.
- Goss K., Eisenreich S. J. (1996)** : « Adsorption of VOCs from gas phase to different minerals and a mineral mixture », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, n°7, pp. 2135-2142.
- Gossett J. M. (1987)** : « Measurement of Henry's law constants for C₁ and C₂ chlorinated hydrocarbons », *Environ. Sci Technol.*, vol. 21, n°2, pp. 202-208.
- Grathwohl P. (1998)** : « Diffusion in natural porous media : Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics », *Topics in Environmental Fluid Mechanics*, *Kluwer Academic Publishers*, 207 pages.
- Helmig R. (1997)** : « Multiphase flow and transport processes in the subsurface : A contribution to the modeling of hydrosystems », *Springer*, 363 pages.
- Hughes B. M., Gillham R. W., Mendoza C. A. (1992)** : « Transport of trichloroethylene vapours in the unsaturated zone: A field experiment », proceedings of « *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids* », Weyer (Ed.), Balkema, Rotterdam, pp. 81-88.
- Hunt J. R., Sitar N., Udell K. S. (1988)** : « Nonaqueous phase liquid transport and cleanup : 1- Analysis of mechanisms », *Water Resources Research*, vol. 24, n°8, pp. 1247-1258.
- Hunt J. R., Sitar N., Udell K. S. (1988)** : « Nonaqueous phase liquid transport and cleanup : 1- Experimental Studies », *Water Resources Research*, vol. 24, n°8, pp. 1259-1269.
- Imhoff P. T., Arthur M. H., Miller C. T. (1998)** : « Complete dissolution of trichloroethylene in saturated porous media », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n°16, pp. 2417-2424.
- Imhoff P. T., Jaffé P. (1994)** : « Effect of liquid distribution on gas-water phase mass transfer in an unsaturated sand during infiltration », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 16, pp. 359-380.

- Imhoff P. T., Jaffé P. R., Pinder G. F. (1994)** : « An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media », *Water Resources Research*, vol. 30, n°2, pp. 307-320.
- Imhoff P. T., Thyrum G. P., Miller C. T. (1996)** : « Dissolution fingering during the solubilization of nonaqueous phase liquids in saturated porous media, 2- Experimental observations », *Water Resources Research*, vol. 32, n°7, pp. 1929-1942.
- Jellali S. (2000)** : « Pollution d'aquifères poreux par les solvants chlorés : Mécanismes de transport avec échanges entre phases. Expérimentations sur site contrôlé avec le trichloroéthylène », *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 217 pages.
- Jellali S., Muntzer P., Razakarisoa O., Schäfer G. (2001)** : « Large scale experiment on transport of trichloroethylene in a controlled aquifer », *Transport in Porous Media*, vol. 44, pp. 145-163.
- Johnson R. L., McCarthy K. A., Perrott M., Mendoza C. A. (1992)** : « Density-driven vapor transport: Physical and numerical modeling », proceedings of « *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids* », Weyer (Ed.), Balkema, Rotterdam, pp. 19-27.
- Johnson R. L., Palmer C. D., Keely J. F. (1987)** : « Mass transfer of organics between soil, water and vapor phases: Implications for monitoring, biodegradation and remediation », proceedings of « *Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater: Prevention, Detection, Restoration* », National Water Well Association /American Petroleum Institute, November 17-19, Houston, Texas.
- Johnson R. L., Pankow J. F. (1992)** : « Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater. 2- Source functions for pools of solvent », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n°5, pp. 896-901.
- Kaluarachchi J. J et Parker J. P. (1990)** : « Modeling multicomponent organic chemical transport in three-fluid-phase porous media », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 5, pp. 349-374.
- Karickhoff S. W., Morris K. R. (1985)** : « Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions », *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 4, pp. 469-479.
- Kool J. B., Parker J. C. (1987)** : « Development and evaluation of closed-form expression for hysteretic soil hydraulic properties », *Water Resources Research*, vol. 21, n°4, pp. 587-596.
- Kueper B. H., Abbott H. W., Farquhar G. (1989)** : « Experimental observations of multiphase flow in heterogeneous porous media », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 5, pp. 83-95.
- Kueper B. H., Frind E. O. (1991a)** : « Two-phase flow in heterogeneous porous media: Model development », *Water Resources Research*, vol. 23, n°1, pp. 105-114.
- Kueper B. H., Frind E. O. (1991b)** : « Two-phase flow in heterogeneous porous media: Model application », *Water Resources Research*, vol. 27, n°6, pp. 1059-1070.

- Kueper B. H., Mason A. R. (1996)** : « Surfactant enhanced dissolution of pooled DNAPL: numerical modeling and parameter identification », in « *Groundwater and Subsurface Remediation* », by H. Kobus, B. Barczewski et H. P. Koschitzky (Eds.), Springer (1996), 333 pages, pp. 265-273.
- Kueper B. H., Redman D., Starr R. C., Reitsma S., Mah M. (1993)** : « A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene below the water table : Spatial distribution of residual and pooled DNAPL », *Ground Water*, vol. 31, No. 5, pp. 756-766.
- Lapierre J., Mannschott C., Sauter, M. (1992)** : « La contamination d'un captage d'eau potable par du PCE », *Courants*, No. 17, pp. 81-87.
- Lange N. A., Forker G. M. (1967)** : « Lange's Handbook of Chemistry », *Mac Graw Hill*, 10th edition, New York.
- Lenhard R. J. (1992)** : « Measurement and modeling of three-phase saturation-pressure hysteresis », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 9, n° 3, pp. 243-269.
- Lenhard R. J., Oostrom M., Simmons, C. S., White M. D. (1995)** : « Investigation of density-dependent gas advection of trichloroethylene : Experiment and a model validation exercise », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 19, pp. 47-67.
- Lenhard R. J., Oostrom M., White M. D. (1995)** : « Modeling fluid flow and transport in variably saturated porous media with the STOMP simulator. 2- Verification and validation exercises », *Adv. Water Resour.*, vol. 18, n°6, pp. 365-373.
- Lenhard R. J., Parker J. C. (1987)** : « Measurement and prediction of saturation-pressure relationships in three-phase porous media systems », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 1, pp. 407-424.
- Lenhard R. J., Parker J. C., Mishra S. (1989)** : « On correspondence between Brooks-Corey and van Genuchten Models », *Journal of Irrigation and Drainage Engineering*, vol. 115, n°4, pp. 744-751.
- Le Thiez P., Ducreux (1994)** : « A 3-D numerical model for analyzing hydrocarbon migration into soils and aquifers », in *Computer Methods and Advances in Geomechanics*, Siriwardane & Zaman (eds.), Balkema, Rotterdam, pp. 1165-1170.
- Le Thiez P. A., Pottecher G., Côme J. M. (1995)** : « Validation of a general 3-D numerical model for simulating organic pollutants migration and application to site remediation », *Int. Conf. on Health, Safety & Environment*, June 9-12, New Orleans (USA). SPE 35851, 11 p.
- Leverett M.C. (1941)** : « Capillary Behavior in Porous Solids », *Trans. Soc. Pet. Eng. AIME* , vol. 142, pp. 152-169.
- Loyek D. (1998)** : « Die Löslichkeit und die Lösungskinetik von PAK aus der Teerphase » *Ph.D. Thesis, University Tübingen*, Tübingen, Germany.
- Mackay D. M., Roberts P. V., Cherry J. A. (1985)** : « Transport of organic contaminants in groundwater », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 19, n°5, pp. 384-392.

- Marin D. L., Kerfoot H. B. (1988)** : « Soil-gas surveying techniques : a new way to detect volatile organic contaminants in the subsurface », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 22, n°7, pp. 740-745.
- Massman J., Farrier D. F. (1992)** : « Effects of atmospheric pressure on gas transport in the vadose zone », *Water Resources Research*, vol. 28, n°3, pp. 777-791.
- McCarthy K. A., Johnson R. L. (1993)** : « Transport of volatile organic compounds across the capillary fringe », *Water Resources Research*, vol. 29, n°6, pp. 1675-1683.
- McClellan R. D., Gillham R. W. (1992)** : « Vapour extraction of trichloroethylene under controlled conditions », proceedings of « *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids* », Weyer (Ed.), Balkema, Rotterdam, pp. 89-96.
- Mendoza C. A., Frind E. O. (1990a)** : « Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone, 1. Model development », *Water Resources Research*, vol. 26, n°3, pp. 379-387.
- Mendoza C. A., Frind E. O. (1990b)** : « Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone, 2. Sensitivity analysis », *Water Resources Research*, vol. 26, n°3, pp. 388-398.
- Mendoza C. A., MacAlary T. A. (1990)** : « Modeling of groundwater contamination caused by organic solvents vapors », *Groundwater*, vol. 28, n°2, pp. 199-206.
- Mendoza C. A., Frind E. O., Hughes B. M (1990)** : « Vapour transport of organic compounds : Simulation of a field experiment and model validation », proceedings of « *Calibration and Reliability in Groundwater Modelling* », K. Kovar (Ed.), IAHS, Publication 195, The Hague, pp. 331-340.
- Mercer J. W., Cohen R. M. (1990)** : « Transport of immiscible fluid in the subsurface », *Journal of Contaminant Hydrology*, Geotrans, Inc., Herndon, Virginia, USA, 80 pages.
- Miller C. T., Christakos G., Imhoff P. T., McBride J. F., Pedit J. A., Trangenstein J. A. (1998)** : « Multiphase flow and transport modeling in heterogeneous porous media : challenges and approaches », *Advances in Water Resources*, vol. 21, n°2, pp. 77-120.
- Miller C. T., Poirier-McNeill M. M., Mayer A. S. (1990)** : « Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids : mass transfer characteristics », *Water Resources Research*, vol. 26, n°11, pp. 2783-2796.
- Millington R. J., Quirk J. P. (1960)** : « Permeability of porous solids », *Trans. Faraday Soc.*, vol. 57, pp. 1200-1207.
- Morrissey F. A., Grismer M. E. (1999)** : « Kinetics of volatile organic compound sorption/desorption on clay minerals », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 36, pp. 291-312.
- Mualem Y. (1976)** : « A new model for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated porous media », *Water Resources Research*, vol. 12, n°3, pp. 513-522.

- Njoroge B. N. K., Ball W. P., Cherry R. S. (1998)** : « Sorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tetrachloroethene within an authigenic soil profile : Changes in Koc with soil depth », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 29, pp. 347-377.
- Ogata A., Banks R.B. (1961)** : « A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media », *U.S. Geol. Surv.*, Prof. Pap. No. 411-A.
- Ong S. K., Lion L. W. (1991)** : « Mechanisms for trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals », *J. Environ. Qual.*, vol. 20, pp. 180-188.
- Paniconi C., Putti, M. (1994)** : « A comparison of Picard and Newton iteration in the simulation of multidimensional variably saturated flow problems », *Water Resources Research*, vol. 30, No. 12, pp. 3357-3374.
- Pankow J. F., Cherry J. A. (1996)** : « Dense chlorinated solvent and other DNAPLs in ground water : History, behavior and remediation » Waterloo press, Ontario, Canada, 260 pages.
- Parker J. C., Lenhard R. J., Kuppusami T. (1987)** : « A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media », *Water Resources Research*, vol. 23, No. 4, pp. 618-624.
- Pfunnkuch H. O. (1963)** : « Transfert d'hydrocarbures dans l'eau en milieu poreux saturé », Thèse de Docteur-Ingénieur, *Revue de l'IFP*, Paris, 18(2), pp. 215-270.
- Piwoni M. D., Banerjee P. (1989)** : « Sorption of volatile organic solvents from aqueous solution onto subsurface solids », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 4, 163-179.
- Plumb R. H., Pitchford A. M. (1985)** : « Volatile organic scans : Implication for groundwater monitoring », proceedings of « *Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater : Prevention, Detection, Restoration* », National Water Well Association/American Petroleum Institute, Houston, Texas, pp. 207-222.
- Poulsen M. M., Kueper B. H. (1992)** : « A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n°5, pp. 889-895.
- Powers S. E., Loureiro C. O., Abriola L. M., Weber W.J. Jr. (1991)** : « Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems », *Water Resources Research*, vol. 27, No. 4, pp. 463-477.
- Powers S. E., Abriola L. M., Weber W. J. Jr. (1992)** : « An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems : Steady state mass transfer rates », *Water Resources Research*, vol. 28, No. 10, pp. 2691-2705.
- Powers S. E., Abriola L. M., Weber, W. J. Jr. (1994)** : « An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems : Transient mass transfer rates », *Water Resources Research*, vol. 30, No. 2, pp. 321-332.
- Priddle M. W., Jackson R. E. (1991)** : « Laboratory column measurement of VOC retardation factors and comparison with field values », *Groundwater*, vol. 29, n°2, pp. 260-266.

- Quintard M., Whitaker S. (1994)** : « Transport in ordered and disordered porous media : 1-The cellular average and the use of weighting functions », *Transport in Porous Media*, vol. 14, n°2, pp. 163-177.
- Razakarisoa O. (1990)** : « Dissolution et rétention sélective d'hydrocarbures en milieu poreux saturé. Impact de l'air résiduel et rôle du matériau solide lors de leur propagation », *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 149 pages.
- Reeves H. W., Abriola L. M. (1994)** : « An iterative compositional model for subsurface multiphase flow », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 15, No. 4. 249-276.
- Ried R. C., Prausnitz J. M., Poling B. E.** : « The properties of gases and liquids », *McGraw-Hill*, New York.
- Rivett M. O. (1995)** : « Soil-gas signatures from volatile chlorinated solvents : Borden field experiments », *Ground Water*, vol. 33, No. 1, pp. 84-98.
- Rivett M. O., Feenstra S., Cherry J. A. (2001)** : « A controlled experiment on groundwater contamination by a multicomponent DNAPL : creation of the emplaced-source and overview of dissolved plume development », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 49, pp. 111-149.
- Schäfer, G., Le Thiez, P., Quintard, M., Razakarisoa, O. (1998)** : « Numerical simulation of the migration of trichloroethylene in a large scale basin », *European Geophysical Society, Annales Geophysicae, Part II "Hydrology, Oceans and Atmosphere"*, Session HSC1.
- Schiedek T., Grathwohl P., Teutsch G. (1997)** : « Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser », *Bericht des Lehrstuhls für Angewandte Geologie*, Universität Tübingen (im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg).
- Schwarzenbach R. P., Westall J. (1981)** : « Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 15, n°11, pp. 1360-1367.
- Schwille F. (1981)** : « Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water », *The Science of the Total Environment*, vol. 21, pp. 173-185.
- Schwille F. (1988)** : « Dense chlorinated solvents in porous and fractured media model experiments », Transcrit par Pankow J. F., English Language Edition, Lewis publishers, Chelsea, Michigan, 146 pages.
- Scott P. S., Farquhar G. J., Kouwen N. (1983)** : « Hysteretic effects on net infiltration », *Advances in infiltration*, American Society of Agricultural Engineers, St. Joseph, MI, pp. 163-170.
- Shoemaker C. A., Culver T. B., Lion L. W., Peterson M. G. (1990)** : « Analytical models of the impact of two-phase sorption on subsurface transport of volatile chemicals », *Water Resources Research*, vol. 26, n°4, pp. 745-758.
- Sitar N., Hunt J. R., Udell K. S. (1987)** : « Movement of nonaqueous liquids in groundwater », paper presented at Proceeding of *Geotechnical Practice for Waste Disposal*, GT Div., Am. Soc. Civ. Eng., Ann Arbor, Mich., June 17-17.

- Sleep B. E., Sykes J. F. (1989)** : « Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media », *Water Resources Research*, vol. 25, n°1, pp. 81-92.
- Sleep B. E., Sykes J. F. (1993a)** : « Compositional simulation of groundwater contamination by organic compounds. 1- Model development and verification », *Water Resources Research*, vol. 29, n°6, pp. 1697-1708.
- Sleep B. E., Sykes J. F. (1993b)** : « Compositional simulation of groundwater contamination by organic compounds. 2- Model applications », *Water Resources Research*, vol. 29, n°6, pp. 1709-1718.
- Spietz K. H. (1985)** : « Dispesion in porösen Medien : Einflussvon Inhomogenitäten und Dichteunterschieden », *Mitteilungen des Instituts für Wasserbau*, Universität Stuttgart, Heft 60, 131 S.
- Stephenson R. M., Malanowski S. (1987)** : « Handbook of Thermodynamics of Organic Compounds », *Elsevier*, New York.
- Stone H. L. (1973)** : « Estimation of three-phase relative permeability and residual oil data », *Journal of Canadian Petroleum Technology*, vol. 4, pp. 53-61.
- Streck T., Poletika N. N., Jury W. A., Farmer W. J. (1995)** : « Description of simazine transport with rate-limited, linear and nonlinear sorption », *Water Resources Research*, vol. 31, n°4, pp. 811-822.
- Unger D. R., Lam T. T., Schaefer C. E., Kosson D. S. (1996)** : « Predicting the effect of moisture on vapor-phase sorption of volatile organic compounds to soils », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, pp. 1081-1091.
- Van Dorpe F. (1997)** : « Dynamique d'une pollution d'aquifère alluvial : Hiérarchisation des mécanismes de transport de fluides non miscibles à l'eau ; cas d'un gazole et du trichloroéthylène », *Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg*, 256 pages.
- van Geel P. J., Sykes J.F. (1994)** : « Laboratory and model simulations of a LNAPL spill in a variably-saturated sand. 2- Comparison of laboratory and model results », *Journal of Contaminant Hydrology*, vol. 17, No. 1, pp. 27-53.
- van Genuchten M.Th. (1980)** : « A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils », *Soil Sci. So. Am. J.*, vol. 44, pp. 892-898.
- Weast R. C. (1987)** : « Handbook of Chemistry and Physics », *CRC Press*, 68th Edition, Boca Raton, Florida.
- Weber W. J. Jr., McGinley P. M., Katz L. E. (1991)** : « Sorption phenomena in subsurface systems : Concepts, models and effects on contaminant fate and transport », *Water Res.*, vol. 25, No. 5, pp. 499-528.
- Welty J. R., Wicks C. E., Wilson R. E. (1969)** : « Fundamentals of momentum, Heat and mass transfer », *John Wiley*, New York.

White M. D., Oostrom M., Lenhard R. J. (1995) : « Modeling fluid flow and transport in variably saturated porous media with the STOMP simulator. 1- Nonvolatile three-phase model description », *Adv. Water Resour.*, vol. 18, n°6, pp. 353-364.

Wise W. R. (1993) : « Effects of laboratory-scale variability upon batch and column determinations of nonlinearly sorptive behavior in porous media », *Water Resources Research*, vol. 29, n°9, pp. 2983-2992.

Worch E. (1993) : « Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe », *Vom Wasser*, vol. 81, pp. 289-297.

Yates, S.R., van Genuchten M.Th., Warrick A.W., Leij F.J. (1992) : « Analysis of measured, predicted, and estimated hydraulic conductivity using the RETC computer program », *Soil Sci. So. Am. J.*, vol. 56, pp.347-354.

Zilliox L. (1980) : « Multiphase flow in porous media », *Aquifer contamination and protection, UNESCO Studies and reports in hydrology*, n°30, Oct. 1980, pp. 163-175, R.E. Jackson Editor, Ottawa (CND).

Zilliox L. (1985) : « Contribution à la protection des eaux souterraines : Notions d'hydraulique et mécanismes hydrodynamiques de propagation en milieu poreux saturé », *In Theoretical background hydrogeology and practice of groundwater protection zones*, IAH, vol 6, pp. 87-109, Hannover (D), Ed. G. Matthess (D), S.S.D. Foster (GB), A.C. Skinner (GB), ISBN 3-922705-10-3.

Zilliox L. Muntzer P. (1985) : « Pollution des eaux souterraines par les hydrocarbures », *Journées techniques AGHTM*, session II, pp. 115-136.

LISTES DES TABLEAUX

<i>Tableau 1.1 : Catégories de solvants chlorés (D'après la Société Française de Chimie)</i>	<i>11</i>
<i>Tableau 1.2 : Principales applications des solvants chlorés sur la base de 5 exemples.....</i>	<i>12</i>
<i>Tableau 1.3 : Production des solvants chlorés en Europe de l'ouest et aux Etats-Unis, ^a ATSDR, ^b EPA, ^c SFC, ^d Pankow et Cherry (1996), Nd : Non disponible</i>	<i>13</i>
<i>Tableau 1.4 : Propriétés des huit solvants les plus fréquents dans les eaux souterraines. (*) détecté dans l'air, (**) en volume % dans l'air ^a Cohen et Mercer (1993)..... ^b Cherry et al. (1990) ^c Feenstra et Cherry (1988) ^d fiches de l'INRS.....</i>	<i>16</i>
<i>Tableau 1.5 : Normes des solvants chlorés dans l'eau potable : (a) EPA (2001) ; (b) OMS (2000)</i>	<i>20</i>
<i>Tableau 1.6 : Volume de diffusion atomique (Fuller et al., 1966 dans Grathwohl,1998).....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau 1.7 : Liste de modèles d'écoulement multiphasique (transport non compris), w : phase aqueuse, n : phase liquide non aqueuse, s : phase solide, g : phase gaz, BC : relations p-S-k de Brooks et Corey, VG : relations de pression capillaire de van Genuchten, t S-k : relations de perméabilité relative sous forme de tableau</i>	<i>61</i>
<i>Tableau 1.8 : Liste de modèles d'écoulement multiphasique et transport, P : relations p-S-k de Parker, h-VG : relation de pression capillaire de van Genuchten avec hystérésis, LP : relations p-S-k de Lenhard et Parker, ns : non spécifié.....</i>	<i>62</i>
<i>Tableau 2.1 : Composition minéralogique du sable H2F.....</i>	<i>67</i>
<i>Tableau 3.1 : Flux de vapeurs de la zone non saturée vers l'atmosphère : approche expérimentale et théorique.....</i>	<i>116</i>
<i>Tableau 3.2 : Répartition de l'eau de l'arrosage en fonction de l'éloignement par rapport à la source de pollution.....</i>	<i>118</i>
<i>Tableau 3.3 : Déplacement et évolution du front de pollution de TCE à travers la frange capillaire dans le temps.....</i>	<i>122</i>
<i>Tableau 4.1 : Effet de la vitesse sur l'adsorption du TCE dissous par le sable H2F</i>	<i>130</i>
<i>Tableau 4.2 : Quantités adsorbées en fonction de la concentration initiale de TCE dissous</i>	<i>132</i>
<i>Tableau 4.3 : Adsorption de TCE dissous en présence de l'air résiduel.....</i>	<i>133</i>
<i>Tableau 4.4 : Paramètres intrinsèques du milieu poreux utilisés dans les simulations</i>	<i>136</i>
<i>Tableau 4.5 : Propriétés physico-chimiques des fluides utilisées dans les simulations</i>	<i>136</i>
<i>Tableau 4.6 : Paramètres relatifs au calcul des relations constitutives</i>	<i>138</i>
<i>Tableau 4.7 : Paramètres temporels utilisés dans les simulations</i>	<i>141</i>

<i>Tableau 4.8 : Paramètres dépendant de la température dans l'expérience de base calculés à une température de 11°C.....</i>	<i>142</i>
<i>Tableau 4.9 : Evolution temporelle de la répartition du volume de TCE.....</i>	<i>149</i>
<i>Tableau 4.10 : Paramètres dépendant de la température dans l'expérience n°2 calculés à une température de 24°C</i>	<i>152</i>
<i>Tableau 4.11 : Paramètres dépendant de la température dans l'expérience n°3 calculés à une température de 16°C</i>	<i>161</i>
<i>Tableau 5.1 : Effet de la température sur l'évolution des solubilités de TCE.....</i>	<i>174</i>
<i>Tableau 5.2 : Résultats expérimentaux des essais de détermination de la solubilité du PCE175</i>	
<i>Tableau 5.3 : Comparaison entre les solubilités mesurées et les solubilités calculées par la loi de Raoult pour un mélange de TCE/PCE.....</i>	<i>175</i>
<i>Tableau 5.4 : Propriétés physiques du sable et des fluides</i>	<i>178</i>
<i>Tableau 5.5 : Concentrations théoriques en vapeurs de TCE et PCE à 15°C dans la partie basse de la ZNS.....</i>	<i>194</i>
<i>Tableau 5.6 : Concentrations maximales en vapeurs sur l'axe de l'écoulement (P=0,7 m). 196</i>	
<i>Tableau A.1 : Classification des roches meubles en fonction du diamètre moyen des grains (d'après Castany, 1982).....</i>	<i>248</i>

LISTES DES FIGURES

<i>Figure 1.1 : Fréquence d'occurrence de polluants sur les sites pollués en France (D'après MATE, Basol mise à jour du 15/10/01)</i>	14
<i>Figure 1.2 : Fréquence de composés organiques détectés dans l'eau souterraine en aval de sites contaminés aux Etats-Unis et en Allemagne (Schiedek et al., 1997)</i>	15
<i>Figure 1.3 : Schématisation des trois échelles du problème (d'après Helmig, 1997), (a) grande échelle, (b) échelle de Darcy, (c) échelle de pore</i>	21
<i>Figure 1.4 : Les trois états du solvant chloré après une pollution : piégé en phase dans le milieu poreux, dissous dans l'eau de nappe et volatilisé dans l'air du sol (d'après Cohen et Mercer, 1993)</i>	23
<i>Figure 1.5 : Scénario d'infiltration d'un solvant chloré dans un milieu poreux (Schwille, 1988)</i>	24
<i>Figure 1.6 : Distribution de PCE observée dans un milieu hétérogène (Kueper et al., 1989)</i> .	25
<i>Figure 1.7 : Corrélations illustrant la dépendance de la pression de vapeur saturante du trichloroéthylène de la température (d'après Mendoza et al., 1990)</i>	26
<i>Figure 1.8 : Modèle conceptuel des processus de transport des vapeurs à partir d'un déversement de DNAPL (D'après Mendoza et Frind, 1990)</i>	30
<i>Figure 1.9 : Représentation des différents régimes d'un déplacement miscible (d'après Pfannkuch, 1963) : (I) diffusion moléculaire pure, (II) superposition des effets de la diffusion, (III) dispersion mécanique prépondérante, (IV) dispersion mécanique pure, (V) dispersion mécanique hors des limites de la validité de la loi de Darcy</i>	38
<i>Figure 1.10 : Influence de la dispersion hydrodynamique sur le panache des traces dissoutes</i>	38
<i>Figure 1.11 : Représentation schématique de la dissolution du DNAPL : (a) à l'échelle de pore (b) à l'échelle microscopique (D'après Pankow et Cherry, 1996)</i>	40
<i>Figure 1.12 : Courbes de pression capillaire en fonction de la saturation : effet d'hystérésis</i>	57
<i>Figure 2.1 : Dispositif utilisé pour la détermination de la solubilité du TCE en batch</i>	64
<i>Figure 2.2 : Colonnes de laboratoire : (a) pour la détermination des saturations résiduelles, (b) pour les essais d'adsorption</i>	66
<i>Figure 2.3 : Schéma technique de SCERES : vue de dessus</i>	68
<i>Figure 2.4 : Schéma technique de SCERES : vue en coupe</i>	68

<i>Figure 2.5 : Courbe granulométrique du sable H2F (d'après Van Dorpe, 1997)</i>	69
<i>Figure 2.6 : Dispositif de déversement du TCE sur SCERES</i>	71
<i>Figure 2.7 : Dispositif d'injection de la source de pollution</i>	72
<i>Figure 2.8 : Partie exploitée du réseau de capteurs d'eau installés dans SCERES à 0,95 m du fond du bassin</i>	73
<i>Figure 2.9 : Disposition des cannes de prélèvements d'eau installées dans le bassin SCERES (cf. § 3.2 et 3.3)</i>	74
<i>Figure 2.10 : Illustration d'un prélèvement d'eau avec une bougie poreuse</i>	75
<i>Figure 2.11 : Disposition des cannes de prélèvements de gaz installées dans le bassin SCERES (cf. § 3.2 et 3.3)</i>	76
<i>Figure 2.12 : Schéma descriptif des différents types de prélèvements dans SCERES : (a) prélèvement de gaz, (b) prélèvement d'eau dans la frange capillaire, (c) prélèvement d'eau dans la nappe</i>	76
<i>Figure 2.13 : Schéma de la sonde de prélèvement de sable</i>	77
<i>Figure 2.14 : Dispositif expérimental de mesure des fuites vers l'atmosphère</i>	78
<i>Figure 2.15 : Tube de charbon actif</i>	79
<i>Figure 2.16 : Dispositif de mesure de flux gazeux de l'INERIS (brevet d'invention n° 96-05996)</i>	80
<i>Figure 2.17 : Maillages réguliers : (a) cartésien, (b) cylindrique</i>	90
<i>Figure 2.18 : Profils de saturation calculés par le modèle numérique SIMUSCOPP</i>	92
<i>Figure 2.19 : Analyse de l'effet de la discrétisation spatiale</i>	94
<i>Figure 2.20 : Illustration de la diffusion numérique générée par le modèle SIMUSCOPP($\Delta x = 1$ m)</i>	95
<i>Figure 2.21 : Illustration de la diffusion numérique générée par le modèle SIMUSCOPP($\Delta x = 0,1$ m)</i>	95
<i>Figure 3.1 : Profils hydriques sur SCERES avant la création de la source</i>	101
<i>Figure 3.2 : Evolution des concentrations en vapeur de TCE dans le sens de l'écoulement de SCERES à 1,7m de profondeur</i>	102
<i>Figure 3.3 : Comparaison entre les concentrations en vapeurs dans le sens de l'écoulement et dans le sens transversal à 1,7 m de profondeur</i>	103
<i>Figure 3.4 : Evolution temporelle des profils de concentrations de vapeurs de TCE sur l'axe de l'écoulement</i>	104
<i>Figure 3.5 : Evolution des concentrations dans la frange capillaire à 1,85 m</i>	105
<i>Figure 3.6 : Evolution des concentrations dans la frange capillaire à 1,95 m</i>	106

Figure 3.7 : Evolution temporelle des concentrations de TCE au point A2 ($x=0$; $y=1$ m) ..	107
Figure 3.8 : Evolution temporelle des concentrations de TCE au point A3 ($x=0$; $y=2$ m) ..	108
Figure 3.9 : Evolution des concentrations en TCE dissous dans l'axe de l'écoulement : contamination par le corps d'imprégnation.....	109
Figure 3.10 : Concentration en TCE dans les sections d'échantillonnage S2 ($x = 4$ m) et S3 ($x = 10$ m) à une profondeur de 2,05 m : mise en évidence de la contamination de la nappe par les vapeurs	110
Figure 3.11 : Représentation schématique de la méthode utilisée pour la détermination de l'élément de flux vers la nappe.....	112
Figure 3.12 : Masses cumulées de TCE passant dans la nappe en fonction de la dispersivité transversale	114
Figure 3.13 : Flux et masse de TCE partant vers l'atmosphère sur la totalité du bassin obtenus par la méthode théorique.....	117
Figure 3.14 : Profils hydriques mesurés dans la zone non saturée de SCERES	118
Figure 3.15 : Profils de concentrations mesurées dans SCERES avant l'arrosage et 10 jours après le déversement suivant l'axe de l'écoulement ($Y=0$).....	119
Figure 3.16 : Concentrations en vapeurs de TCE à 1,7 m de profondeur et dans l'axe de l'écoulement ($Y=0$).....	120
Figure 3.17 : Profils de concentrations au point de mesure A2 ($x=0$; $y=1$ m)	121
Figure 3.18 : Concentrations en TCE dissous dans la nappe au niveau de la première section à une profondeur de 2,05 m : effet de l'arrosage.....	124
Figure 3.19 : Concentrations en TCE dissous dans la nappe au niveau de la section à 4 m à une profondeur de 2,05 m : effet de l'arrosage.....	125
Figure 3.20 : Evolution des concentrations en TCE dissous dans la nappe au niveau de la section à 10 m à une profondeur de 2,05 m : effet de l'arrosage	125
Figure 3.21 : Flux journalier et masses cumulées en fonction du temps : impact de l'arrosage	126
Figure 4.1 : Influence de la vitesse d'écoulement sur l'adsorption.....	130
Figure 4.2 : Adsorption et désorption du TCE dissous pour une vitesse réelle de 12,5 m/j..	131
Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption linéaire et de Freundlich.....	133
Figure 4.4 : Influence de la teneur air résiduel sur l'adsorption pour une vitesse réelle de 12,5 m/j.....	134
Figure 4.5 : Schéma du domaine de simulation et conditions aux limites (exemple de l'essai de base cf. § 4.3).....	136

Figure 4.6 : Profil hydrique utilisé dans les simulations.....	137
Figure 4.7 : Discrétisation horizontale du modèle SCERES et emplacement de l'aire d'infiltration du TCE (en rouge).....	140
Figure 4.8 : Discrétisation verticale du modèle SCERES et position verticale de l'infiltration.....	140
Figure 4.9 : Profils verticaux de saturation en TCE calculés dans la simulation.....	143
Figure 4.10 : Evolution spatiale du corps d'imprégnation de TCE en fonction du temps	143
Figure 4.11 : Concentrations de vapeurs de TCE simulées et observées à une profondeur de 1,7 m et à une distance de 0,75 m de la source sur l'axe longitudinal et transversal	145
Figure 4.12 : Concentrations de vapeurs de TCE simulées et observées à une profondeur de 1,7 m et à une distance de 2,5 m de la source sur l'axe longitudinal et transversal	145
Figure 4.13 : Profils de concentrations en vapeurs de TCE dans SCERES à 15 jours après le déversement : comparaison des simulations avec les profils expérimentaux.....	146
Figure 4.14 : Concentrations en TCE dissous au point A0 à 2,15 m de profondeur : comparaison des résultats de la simulation avec l'expérience.....	147
Figure 4.15 : Concentrations en TCE dissous au point A7 à 2,15 m de profondeur dans la nappe : comparaison entre simulation et expérience.....	148
Figure 4.16 : Comparaison entre les données expérimentales et simulées	151
Figure 4.17 : Comparaison des concentrations en vapeurs de TCE simulées avec celles mesurées sur SCERES à 1,7 m de profondeur	153
Figure 4.18 : Profils de concentrations de vapeurs de TCE au 9 ^{ème} jour de l'expérience : comparaison des simulations avec les mesures	154
Figure 4.19 : Comparaison des profils de concentrations de vapeurs de TCE simulées avec celles mesurées sur SCERES au point G9 ($x = 0$; $y = -1$ m).....	155
Figure 4.20 : Concentrations de TCE dissous dans la frange capillaire au point A1 ($x = 0$; $y = 0,5$ m) : comparaison des concentrations simulées avec celles mesurées.....	156
Figure 4.21 : Concentrations de TCE dissous dans la frange capillaire au point A4 ($x = 0$; $y = -0,75$ m) : comparaison des concentrations simulées avec celles mesurées	156
Figure 4.22 : Concentrations de TCE dissous dans la nappe au point E1 ($x = 4$ m ; $y = 0,5$ m) situé à 2,05 m de profondeur : comparaison entre la simulation et l'expérience.....	158
Figure 4.23 : Concentrations de TCE dissous dans la nappe au point E2 ($x = 4$ m ; $y = 1$ m) situé à 2,05 de profondeur : comparaison entre la simulation et l'expérience	158
Figure 4.24 : Comparaison de la masse de TCE simulée et mesurée passant dans la nappe par dispersion des vapeurs à travers la frange capillaire	159

<i>Figure 4.26 : Comparaison de la simulation numérique avec la méthode expérimentale pour l'évaluation du transfert de masse de TCE de la zone non saturée vers l'atmosphère</i>	<i>160</i>
<i>Figure 4.27 : Comparaison des profils hydriques simulés avec ceux mesurés sur SCERES</i>	<i>162</i>
<i>Figure 4.28 : Comparaison des concentrations en vapeurs de TCE simulées avec celles mesurées sur SCERES à 1,7 m de profondeur</i>	<i>163</i>
<i>Figure 4.29 : Comparaison des concentrations en vapeurs de TCE simulées avec celles mesurées sur SCERES à 0,25 m de profondeur</i>	<i>164</i>
<i>Figure 4.30 : Concentrations de TCE dissous dans la frange capillaire au point A3 ($x = 0$; $y = 2$ m) à 1,85 et 1,95 m de profondeur : comparaison de la simulation et de l'expérience</i>	<i>165</i>
<i>Figure 4.31 : Concentrations de TCE dissous dans la nappe au point A3 ($x = 0$; $y = 2$ m) situé à 2,05 de profondeur : comparaison entre la simulation et l'expérience</i>	<i>166</i>
<i>Figure 4.32 : Comparaison de la masse de TCE simulée et mesurée passant dans la nappe</i>	<i>167</i>
<i>Figure 4.33 : Evaluation du transfert de masse de TCE de la zone non saturée vers l'atmosphère : comparaison de la simulation numérique avec la méthode expérimentale...</i>	<i>168</i>
<i>Figure 5.1 : Profil de saturation résiduelle du PCE en milieu saturé</i>	<i>172</i>
<i>Figure 5.2 : Profil de la saturation résiduelle du PCE en milieu non saturé.....</i>	<i>173</i>
<i>Figure 5.3 : Discrétisation verticale de l'aquifère au niveau de la source</i>	<i>177</i>
<i>Figure 5.4 : Discrétisation horizontale de l'aquifère au niveau de la source</i>	<i>177</i>
<i>Figure 5.5 : Evolution des concentrations en TCE et PCE dans l'eau à une distance de 0,5 m en aval de la source (premier cas).....</i>	<i>179</i>
<i>Figure 5.6 : Evolution des concentrations en TCE et PCE dans l'eau à une distance de 0,5 m en aval de la source (deuxième cas).....</i>	<i>180</i>
<i>Figure 5.7 : Evolution des concentrations en vapeurs au point ($x=4$ m; $y=0$) dans le premier cas.....</i>	<i>181</i>
<i>Figure 5.8 : Evolution des concentrations en vapeurs au point ($x=4$ m; $y=0$) pour le cas 2181</i>	<i>181</i>
<i>Figure 5.9 : Vue en plan de la localisation de la source</i>	<i>183</i>
<i>Figure 5.10 : Vue en coupe de la localisation des points de prélèvements</i>	<i>183</i>
<i>Figure 5.11 : Evolution des profils de concentrations en TCE et PCE sur l'axe de l'écoulement à 50 cm en aval du centre du corps d'imprégnation</i>	<i>185</i>
<i>Figure 5.12 : Evolution schématique des profils de concentration en TCE à 50 cm en aval de la source et influence du mouvement vertical de la nappe</i>	<i>186</i>
<i>Figure 5.13 : Evolution schématique des profils de concentration en PCE à 50 cm en aval de la source et influence du mouvement vertical de la nappe</i>	<i>186</i>

<i>Figure 5.14 : Evolution des concentrations en TCE dissous dans l'axe de l'écoulement à 1,05 m de profondeur</i>	187
<i>Figure 5.15 : Evolution des concentrations en PCE dissous dans l'axe de l'écoulement à 1,05 m de profondeur</i>	188
<i>Figure 5.16 : Evolution des concentrations en TCE et PCE dans l'axe de l'écoulement à 1,05 m de profondeur à 8 m de la source</i>	190
<i>Figure 5.17 : Evolution des concentrations en TCE dans la frange capillaire à 0,95 m de profondeur</i>	192
<i>Figure 5.18 : Evolution des concentrations en PCE dans la frange capillaire à 0,95 m de profondeur</i>	192
<i>Figure 5.19 : Evolution de la température dans le bassin SCERES</i>	193
<i>Figure 5.20 : Evolution des concentrations en vapeurs de TCE et de PCE au point G1 (x =1 m ; y = 0)</i>	194
<i>Figure 5.21 : Evolution des concentrations en vapeurs de TCE dans l'axe de l'écoulement à 0,7 m de profondeur</i>	195
<i>Figure 5.22 : Evolution des concentrations en vapeurs de PCE dans l'axe de l'écoulement à 0,7 m de profondeur</i>	195
<i>Figure 5.23 : Extension latérale des concentrations en vapeurs de TCE à 8 m de la source et à 0,7 m de profondeur</i>	196
<i>Figure 5.24 : Extension latérale des concentrations en vapeurs de PCE à 8 m de la source et à 0,7 m de profondeur</i>	197
<i>Figure 5.25 : Evolution des flux de vapeurs de TCE de la zone non saturée vers l'atmosphère sur l'axe de l'écoulement</i>	199
<i>Figure 5.26 : Evolution des flux de vapeurs de PCE de la zone non saturée vers l'atmosphère</i>	199
<i>Figure 5.27 : Evolution temporelle du flux et de la masse cumulée de TCE et de PCE partant vers l'atmosphère sur la totalité du bassin (par application de la loi de Fick)</i>	200
<i>Figure 5.28 : Flux sortant de SCERES suivant l'axe d'écoulement, 26 jours après l'injection</i>	202
<i>Figure 5.29 : Evolutions des différents termes du bilan de masse en TCE</i>	204
<i>Figure 5.30 : Evolutions des différents termes du bilan de masse en PCE</i>	204
<i>Figure A.1 : Répartition de l'eau dans l'aquifère, profils d'humidité et de pression (d'après Castany, 1982).</i>	250
<i>Figure A.2 : Contact eau/solvant chloré au voisinage d'une paroi solide.</i>	255

<i>Figure B.1 : Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse.</i>	<i>258</i>
<i>Figure B.2 : Analyseur multigaz INNOVA.</i>	<i>260</i>
<i>Figure B.3 : Principe de fonctionnement de l'appareil d'analyse de gaz INNOVA.</i>	<i>261</i>
<i>Figure C.1 : Fonction de perméabilité relative : (a) dans un système huile/eau, (b) dans un système gaz/huile.</i>	<i>263</i>
<i>Figure C.2 : Formulation géométrique de la perméabilité triphasique de l'huile.</i>	<i>265</i>
<i>Figure C.3 : Courbe de pression capillaire dans un système diphasique air/eau.</i>	<i>267</i>
<i>Figure C.4 : Courbe de pression capillaire dans un système diphasique air/huile.</i>	<i>267</i>
<i>Figure C.5 : Courbe de pression capillaire dans un système diphasique huile/eau.</i>	<i>268</i>
<i>Figure C.6 : Calcul de l'état initial dans le modèle SIMUSCOPP.</i>	<i>270</i>
<i>Figure C.7 : Calcul de l'index de productivité dans le modèle SIMUSCOPP : (a) maillage cartésien, (b) maillage radial.</i>	<i>272</i>

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

Lettres Romanes

SYMBOLE	DEFINITION	UNITE
A	Section	$[L^2]$
A_0	Surface interfaciale relative à la dissolution cinétique	$[L^2.L^{-3}]$
A_{lm}	Aire entre les éléments l et m	
B_k	Largeur de la zone contaminée par les vapeurs	$[L]$
C_0	Concentration en polluant à l'entrée de la colonne	$[M.L^{-3}]$
C_{atm}	Concentration du polluant gazeux dans atmosphère	$[M.L^{-3}]$
C_{β}^k	Concentration de la phase β en espèce k	$[M.L^{-3}]$
C_{FC}	Concentration du polluant dans l'eau en haut de la frange capillaire	$[M.L^{-3}]$
C_g	Concentration du polluant dans la phase gazeuse	$[M.L^{-3}]$
C_g^{max}	Concentration maximale dans le gaz	$[M.L^{-3}]$
C_w	Concentration du polluant dans la phase aqueuse	$[M.L^{-3}]$
C_w^{max}	Concentration maximale dans l'eau	$[M.L^{-3}]$
C_w^x	Concentration du polluant dans l'eau à une profondeur x de la nappe	$[M.L^{-3}]$
d	Diamètre de la colonne	$[L]$
d_{ij}	Distance entre le centre de la cellule i et le centre de la facette j	$[L]$
d_{10}	Diamètre moyen des grains tel que 10 % en masse de l'échantillon soit plus petits que cette dimension (idem pour d_{50} et d_{60})	$[L]$
D_w^*	Coefficient de diffusion du polluant dans la phase aqueuse	$[L^2.T^{-1}]$
D_w^e	Coefficient de diffusion effectif dans la phase aqueuse	$[L^2.T^{-1}]$
D_L	Dispersion longitudinale	$[L^2.T^{-1}]$
D_T	Coefficient de dispersion transversale	$[L^2.T^{-1}]$
D_m	Coefficient de diffusion moléculaire	$[L^2.T^{-1}]$
D_p	Coefficient de diffusion/dispersion	$[L^2.T^{-1}]$
D_T	Dispersion transversale	$[L^2.T^{-1}]$
D_{β}^*	Coefficient de diffusion libre du polluant dans la phase β	$[L^2.T^{-1}]$
D_g^e	Coefficient de diffusion effectif dans la phase gazeuse	$[L^2.T^{-1}]$
D_g^*	Coefficient de diffusion du polluant gazeux dans l'air libre	$[L^2.T^{-1}]$
D_{AB}^*	Coefficient de diffusion pour un mélange binaire	$[L^2.T^{-1}]$
D_{TCE}^*	Coefficient de diffusion des vapeurs de TCE à l'air libre	$[L^2.T^{-1}]$
F	Fraction du sorbant où la sorption est instantanée	$[-]$
F_{diff}	Flux diffusif	$[M.L^{-2}.T^{-1}]$
$F_{diff/disp}$	Flux diffusif et dispersif	$[M.L^{-2}.T^{-1}]$

f	Fugacité	$[M.L^{-1}.T^{-2}]$
f_k^R	Fugacité de référence du composé k en phase liquide pure	$[M.L^{-1}.T^{-2}]$
f_β^k	Fugacités du constituant k dans les phases β	$[M.L^{-1}.T^{-2}]$
f_{oc}	Fraction de carbone organique	$[-]$
F_w^k	Terme puits/source relatif à la dissolution cinétique	$[M.L^{-3}.T^1]$
g	Constante de gravité	$[L.T^{-2}]$
H	Constante de Henry adimensionnelle	$[-]$
H^*	Constante de Henry dimensionnelle	$[M.L^3.mole^{-1}]$
h	Charge hydraulique	$[L]$
I_R	Fonction intégrale	$[-]$
I_β^k	Terme général de transfert de masse de l'espèce k entre les groupements binaires de phases	$[M.L^{-3}.T^1]$
\mathbf{j}_β^k	Flux dispersif et diffusif de l'espèce k dans la phase β	$[M.L^{-2}.T^1]$
J_w^k	Flux de masse interphase relatif à la dissolution cinétique	$[M.L^{-2}.T^1]$
\hat{k}	Coefficient globale de transfert de masse interphase	$[T^{-1}]$
k	Perméabilité intrinsèque du milieu	$[L^2]$
\overline{K}	Tenseur de perméabilité intrinsèque du milieu poreux	$[L^2]$
K_d	Coefficient de distribution (adsorption)	$[L^3.M^1]$
k_1, k_2	Constantes de cinétique d'adsorption et de désorption du premier ordre	$[T^{-1}]$
k_f	Coefficient cinétique de transfert de masse par dissolution	$[L.T^{-1}]$
K_{oc}	Coefficient de partage entre l'eau et le carbone organique	$[L^3.M^1]$
K_β	Coefficient de perméabilité au fluide β	$[L.T^{-1}]$
k_β	Perméabilité effective de la phase β	$[L^2]$
K_{ow}	Coefficient de partage eau/octanol	$[-]$
K_{go}^k	Constante d'équilibre phase gazeuse/phase huile	$[-]$
K_{gw}^k	Constante d'équilibre phase gazeuse/phase aqueuse	$[-]$
K_{ow}^k	Constante d'équilibre phase huile/phase aqueuse	$[-]$
$k_{r\beta}$	Perméabilité relative de la phase β	$[-]$
$k_{r\beta}^{max}$	Perméabilité relative maximale de la phase β	$[-]$
$\overline{k}_{r\beta}$	Perméabilité relative normalisée de la phase β	$[-]$
k_{ro}	Perméabilité relative de la phase huile en système triphasique (air, huile, eau)	$[-]$
$k_{ro\beta}$	Perméabilité relative de la phase huile en système diphasique phase huile/phase β	$[-]$
$\overline{k}_{ro\beta}$	Perméabilité relative normalisée de la phase huile en système diphasique phase huile/phase β	$[-]$
$k_{ro\beta}^{max}$	Perméabilité relative maximale de la phase huile en système diphasique phase huile/phase β	$[-]$
l	Paramètres de connectivité de pores de Brooks et Corey	$[-]$
L	Longueur de la colonne	$[L]$
L_g	Epaisseur de la zone non saturée	$[L]$
L_k	Longueur de la zone contaminée par les vapeurs	$[L]$
M	Masse molaire	$[M.mole^{-1}]$
M_{air}	Masse molaire de l'air	$[M.mole^{-1}]$
M_k	Masse molaire du composé k	$[M.mole^{-1}]$

m_k	Masse de l'espèce k	[M]
m_m	Masse expérimentale	[M]
M_{rest}	Masse de TCE restante dans le corps d'imprégnation	[M]
m_s	Masse solubilisée	[M]
m_{seuil}	Masse seuil	[M]
m_{source}	Masse initiale de TCE en phase présente dans la source	[M]
n	Paramètre de van Genuchten / exposant de l'isotherme de Freundlich	[-]
N	Nombre d'éléments du maillage	[-]
N_p	Nombre de phases	[-]
N_c	Nombre d'espèces chimiques	[-]
p ou p_g	Pression de la phase gazeuse	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
p^o	Pression de vapeur	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
p_c	Pression capillaire	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
$p_{c_{gw}}$	Pression capillaire gaz/eau	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
$p_{c_{go}}$	Pression capillaire gaz/huile	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
$p_{c_{ow}}$	Pression capillaire huile/eau	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
P_β	Pression de la phase β	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
p_{nw}	Pression de la phase non mouillante	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
p_w	Pression de la phase aqueuse/phase mouillante (w)	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
p_o	Pression de la phase huile (o)	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
p_g	Pression de la phase gazeuse (g)	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
p_k^o	Pression de vapeur du composé k en phase pur	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
p_k	Pression partielle du composé k	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
p_t	Pression totale	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
p_d	Pression d'entrée ou pression seuil	[$M \cdot L^{-1} \cdot T^{-2}$]
P_e	Nombre de Peclet	[-]
$P_e (mol)$	Nombre de Peclet de diffusion moléculaire	[-]
$P_e (dyn)$	Nombre de Peclet de dispersion hydrodynamique	[-]
PI / PI_j	Index de productivité ou transmissivité entre la facette et le centre de la cellule limite	[-]
Q	Débit d'écoulement	[$L^3 \cdot T^{-1}$]
q_β	Terme source relatif à la phase β	[$L^3 \cdot T^{-1}$]
q_s^k	Fraction molaire du constituant k adsorbée sur les grains du milieu poreux	[-]
Q_β^k	Terme source représentant l'apport de l'espèce k depuis l'extérieur	[$M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$]
$R(X)$	Vecteur des résidus de la méthode de Newton-Raphson	[-]
R	Constante des gaz parfaits	[$L^3 \cdot T^{-1} \cdot mole^{-1}$]
r	Rayon de courbure moyen de l'interface entre deux fluides	[L]
R_β	Facteur de retard de la phase β	[-]
R_β^k	Terme général de réaction de l'espèce k dans la phase β	[$M \cdot L^{-3} \cdot T^{-1}$]
S	Surface	[L^2]
S_β	Saturation de la phase β	[-]
\bar{S}_β	Saturation effective de la phase β	[-]
S_k	Solubilité du composé k	[$M \cdot L^{-3}$]
S_k^{eff}	Solubilité effective du composé k	[$M \cdot L^{-3}$]
Sc	Nombre de Schmidt	[-]

Sh	Nombre de Sherwood	[-]
Sh'	Nombre de Sherwood modifié	[-]
S_w	Saturation en eau	[-]
S_{wi}	Saturation en eau irréductible	[-]
S_{wr}	Saturation résiduelle en eau	[-]
S_g	Saturation en gaz	[-]
S_{gr}	Saturation résiduelle en gaz	[-]
S_o	Saturation de la phase huile	[-]
S_{or}	Saturation résiduelle de la phase huile	[-]
S_{orw}	Saturation résiduelle en huile en systèmes diphasique phase huile/phase aqueuse	[-]
S_{org}	Saturation résiduelle en huile en systèmes diphasique phase gazeuse/ phase huile	[-]
S_{om}	Saturation résiduelle en huile équivalente en système triphasique	[-]
S_{oc}	Saturation résiduelle en huile critique	[-]
S_{TCE}	Saturation en TCE	[-]
S_s	Concentration sur la phase solide	[$M.M^{-1}$]
S_s^k	Concentration du composé k sur la phase solide	[$M.M^{-1}$]
S_s^{max}	Concentration maximale sur la phase solide	[$M.M^{-1}$]
$S_s^{k\ max}$	Concentration maximale du composé k sur la phase solide	[$M.M^{-1}$]
T^*	Température	[°C]
T	Température absolue	[°K]
t	Temps	[T]
$t_{0,5}$	Instant où 50 % du traceur sort de la colonne (idem pour $t_{0,16}$ et $t_{0,84}$)	[T]
t_c	Temps de contact	[T]
\mathbf{u}	Vecteur vitesse de filtration (vitesse de Darcy)	[$L.T^{-1}$]
u_β	Vitesse de filtration (vitesse de Darcy) de la phase β	[$L.T^{-1}$]
U_g	Vitesse d'advection verticale des vapeurs sous l'effet de densité	[$L.T^{-1}$]
$U_i = d_{60}/d_{10}$	Coefficient d'uniformité du milieu poreux	[-]
\mathbf{v}	Vecteur vitesse moyenne réelle	[$L.T^{-1}$]
\mathbf{v}_β	Vitesse moyenne réelle de la phase β	[$L.T^{-1}$]
V_{air}	Volume de diffusion de l'air	[L^3]
V_k	Volume de diffusion du composé k	[L^3]
V_p	Volume de pore	[L^3]
V_T	Volume total de l'échantillon	[L^3]
V_{TCE}	Volume de TCE	[L^3]
V_w	Volume total d'eau écoulé	[L^3]
V_V	Volume des vides	[L^3]
\mathbf{X}	Vecteur des variables primaires	[-]
X	Profondeur dans la zone saturée	[L]
x, y	Axes du bassin SCERES	[L]
x_β^k	Fraction molaire du composé k dans la phase β	[-]
$x_w^{k\ sol}$	Fraction molaire de k dans la phase β à la solubilité	[-]
z	Cote (axe vertical de SCERES)	[L]

Lettres grecques

SYMBOLE	DEFINITION	UNITE
α	Paramètre de van Genuchten	[L. M ⁻¹ . T ²]
α_L	Dispersivité longitudinale	[L]
α_T	Dispersivité transversale	[L]
α_β^k	Facteur d'échelle permettant de modifier le flux de masse advectif du constituant k dans la phase β	[-]
α^*	Paramètre déterminant la continuité de la phase huile	[-]
$\bar{\alpha}$	Paramètre de calcul de la saturation résiduelle en huile équivalente en système triphasique	[-]
β	Indice de phase	[-]
β_{ow}	Facteur de similitude pour le système huile/eau	[-]
β_{go}	Facteur de similitude pour le système air/huile	[-]
γ	Paramètre décrivant la connectivité des pores	[-]
γ_β^k	Coefficients de fugacité du composé k dans la phase β	[-]
δ	Taille de grain normalisée ($\delta = d_{50}/d_M$)	[-]
δ_{ij}	Symbole de Kronecker	[-]
Δt	Pas de temps	[T]
$\Delta x, \Delta y, \Delta z$	Pas de discrétisation spatiale	[L]
ΔV_l	Volume de diffusion atomique, $l=(C, H, Cl)$	[L ³]
ε	Porosité cinématique ou effective	[-]
ε_l	Critère de convergence de la méthode de Newton-Raphson	[-]
η	Porosité totale	[-]
θ_β	Teneur volumique de la phase β	[-]
λ	Indice de pore du modèle de Brooks et Corey	[-]
λ_β	Mobilité de la phase β	[L ³ .T.M ⁻¹]
μ	Viscosité dynamique	[M.L ⁻¹ .T ⁻¹]
μ_β	Viscosité dynamique de la phase β	[L ⁻¹ M.T ⁻¹]
ν	Viscosité cinématique	[L ² .T ⁻¹]
ν_β	Viscosité cinématique de la phase β	[L ² .T ⁻¹]
ρ_β	Masse volumique de la phase β	[M.L ³]
ρ_g^{tot}	Masse volumique du mélange vapeur/air	[M.L ³]
ρ_g^r	Masse volumique du mélange vapeur/air	[M.L ³]
ρ_k	Masse volumique du composé k	[M.L ³]
ρ_{ss}	Masse volumique du sable sec	[M.L ³]
ρ_v	Densité de vapeur du produit pur	[M.L ³]
ρ_{vk}	Densité de vapeur du constituant k à l'état pur	[M.L ³]
σ	Tension interfaciale	[M.T ⁻²]
σ_{ns}	Tension interfaciale huile/solide	[M.T ⁻²]
σ_{ws}	Tension interfaciale eau/solide	[M.T ⁻²]
σ_{nw}	Tension interfaciale huile/eau	[M.T ⁻²]
σ_{go}	Tension interfaciale air/huile	[M.T ⁻²]

σ_{gw}^0	Tension interfaciale air/eau	[$M.T^{-2}$]
Σ_{vd}	Somme de volume de diffusion atomique	[$mole^{-1}.L^3$]
τ	Facteur de tortuosité	[-]
τ_β	Facteur de tortuosité de la phase β	[-]
φ	Angle de contact à l'interphase de deux phases	[-]
ϕ	Flux massique vers l'atmosphère	[$M.L^{-2}.T^{-1}$]

Abréviations

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

AERM : Agence de l'Eau Rhin-Meuse

ATSDR : Agency for Toxic Substances and Disease Registry

BC : Brooks et Corey

CEC : Capacité d'échange cationique

CNRS : Centre National de Recherche Scientifique

COV : Composés Organiques Volatils

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

CUS : Communauté urbaine de Strasbourg

DEA : Diplôme d'Études Approfondies

DFIU : Deutsh-Französisches Institut für Umweltforschung

DNAPLs : Dense Non Aqueous Phase Liquids

EPA : Environmental Protection Agency (Etats-Unis)

FC : Frange Capillaire

FID : Flame Ionisation Detector (détecteur à ionisation de flamme)

FID : Détecteur à Ionisation de Flamme

H₂F : Dénomination du sable naturel de quartz formant le milieu principal

HDPE : Polyéthylène Haute Densité

IFARE : Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement

IFP : Institut Français du Pétrole

IMFS : Institut de Mécanique des Fluides et des Solides

INRS : Institut National de Recherche et de Sécurité

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques

K10 : Sable naturel de quartz, plus grossier que H2F (couche drainante)

LEM : Laboratoire d'Étude des Matériaux

LHMP : Laboratoire d'Hydrodynamique des Milieux Poreux

MACAOH : Modélisation, Atténuation et Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés

MATE : Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement
MP : Maillage principal
NAPL : Non Aqueous Phase Liquid
n-C12 : Dodécane
OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique
OMS : Organisation Mondiale pour la Santé
PCE : Tétrachloroéthylène ou perchloroéthylène
PNRH : Plan National de Recherche en Hydrologie
PTFE : Polytétrafluoroéthylène expansé (qualité de Téflon utilisé lors des expériences)
PVC : Polyvinyl Chloride
SCERES : Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour la Réhabilitation des Eaux et des Sols
SFC : Société Française de Chimie
SIMUSCOPP : SIMULATION des Sites CONTaminés par des Produits Pétroliers
SM : Sous-maillage
TCE : Trichloroéthylène
TDR : Time Domain Reflectometry
ULP : Université Louis Pasteur
UMR : Unité Mixte de Recherche
VER : Volume Elémentaire Représentatif
VG : van Genuchten
ZAFA2 : Zone Atelier Franco-Allemande n° 2 « Protection des Aquifères contre les Pollutions par Hydrocarbures et Dérivés »
ZNS : Zone Non Saturée

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	1
SOMMAIRE	5
INTRODUCTION	7
1. ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES SOLVANTS CHLORES	11
1.1. GENERALITES SUR LES SOLVANTS CHLORES	11
1.1.1. <i>Utilisation des solvants chlorés</i>	11
1.1.2. <i>Pollution des eaux souterraines</i>	12
1.1.3. <i>Exemples de pollution par les solvants chlorés</i>	17
1.1.4. <i>Effets des solvants chlorés sur l'environnement et la santé humaine</i>	18
1.1.5. <i>Réglementations et normes sur la qualité de l'eau</i>	18
1.2. COMPORTEMENT DES SOLVANTS CHLORES EN AQUIFERE ALLUVIAL	20
1.2.1. <i>Echelles en milieux souterrains</i>	20
1.2.2. <i>Processus d'infiltration et formation de la source</i>	22
1.2.2.1. Dans la zone non saturée	22
1.2.2.2. Dans la zone saturée	23
1.2.3. <i>Migration des vapeurs</i>	25
1.2.3.1. <i>Transfert interphase</i>	26
1.2.3.1.1. Volatilisation	26
1.2.3.1.2. Partage eau/air	28
1.2.3.1.3. Partage eau/solide	29
1.2.3.1.4. Partage gaz/solide	29
1.2.3.2. <i>Mécanismes de transport gazeux</i>	30
1.2.3.2.1. Diffusion moléculaire	30
1.2.3.2.2. Advection	32
1.2.3.2.3. Interactions zone non saturée/atmosphère	34
1.2.3.2.4. Interactions zone non saturée/zone saturée	34
1.2.4. <i>Mécanismes de transport des traces dissoutes</i>	37
1.2.5. <i>Dissolution des solvants chlorés dans la zone saturée</i>	39
1.2.6. <i>Sorption des solvants chlorés en milieu poreux</i>	43
1.2.6.1. Equilibre	44
1.2.6.2. Cinétique	46
1.3. MODELISATION D'ÉCOULEMENT MULTIPHASIQUE ET DE TRANSPORT EN MILIEUX POREUX	48
1.3.1. <i>Equations de conservation de masse</i>	49
1.3.1.1. Modèle d'écoulement des fluides non miscibles	50
1.3.1.2. Modèle de transport avec échanges entre phases	50
1.3.2. <i>Relations de fermeture</i>	52
1.3.2.1. Equations d'état	53
1.3.2.2. Relations pression-saturation-perméabilité	53
1.3.3. <i>Techniques de résolution numériques</i>	58
1.3.4. <i>Les modèles multiphasiques dans la littérature</i>	59
1.3.5. <i>Tableaux de synthèse de modèles numériques</i>	61
2. MATERIELS ET METHODES	63

2.1. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET METHODES D'ANALYSE ADAPTES AUX SOLVANTS	
CHLORES	63
2.1.1. Polluants utilisés	63
2.1.2. Descriptions des dispositifs de laboratoire	63
2.1.2.1. Réacteurs fermés	63
2.1.2.2. Colonnes 1D de milieu poreux	64
2.1.3. Site contrôlé SCERES	66
2.1.3.1. Description du site SCERES	66
2.1.3.2. Dispositif de mise en place de la pollution dans SCERES	70
2.1.3.3. Méthodes d'échantillonnage sur SCERES	72
2.1.3.3.1. Prélèvements d'eau dans la zone saturée	72
2.1.3.3.2. Prélèvements d'eau dans la frange capillaire	74
2.1.3.3.3. Prélèvements de gaz dans la zone non saturée	75
2.1.3.3.4. Prélèvements ponctuels de sable	77
2.1.3.3.5. Méthodes de quantification des fuites vers l'atmosphère	78
2.1.4. Méthodes d'analyse des échantillons	81
2.1.4.1. Mesure des concentrations dans la phase aqueuse	81
2.1.4.2. Mesure des concentrations dans la phase gazeuse	82
2.1.4.3. Détermination des saturations dans les échantillons de sable	82
2.2. CODE DE CALCUL SIMUSCOPP	83
2.2.1. Présentation générale	83
2.2.2. Equations du modèle	84
2.2.3. Transferts de masse entre phases	87
2.2.3.1. Equilibre huile/eau	88
2.2.3.2. Equilibre gaz/eau	88
2.2.3.3. Equilibre gaz/huile	89
2.2.4. Relations constitutives	89
2.2.5. Géométrie, maillage et sous-maillage	90
2.2.6. Conditions initiales et condition aux limites	91
2.2.7. Techniques de résolution numérique	91
2.2.8. Test du modèle SIMUSCOPP pour la diffusion numérique	91
2.2.8.1. Problème de Buckley et Leverett	91
2.2.8.2. Problème d'Ogata & Banks	93
3. DISPERSION PASSIVE ET DISSOLUTION DES VAPEURS DE TCE : IMPACT SUR LA POLLUTION DE LA NAPPE	97
3.1. PRESENTATION DES ACQUIS ANTERIEURS	97
3.1.1. Conditions de l'expérience de base	98
3.1.2. Principaux résultats obtenus	98
3.2. DISPERSION PASSIVE DES VAPEURS	99
3.2.1. Conditions de l'expérience	99
3.2.2. Suivi des vapeurs dans la zone non saturée	101
3.2.3. Transfert de masse entre la zone non saturée et la nappe	105
3.2.3.1. Propagation de la pollution à travers la frange capillaire	105
3.2.3.2. Développement de la pollution de la nappe	108
3.2.3.2.1. Contamination localisée par le corps d'imprégnation	108
3.2.3.2.2. Mise en évidence d'une pollution supplémentaire par les vapeurs	109
3.2.4. Quantification de la pollution vers la nappe	110
3.2.4.1. Approche expérimentale	110
3.2.4.2. Approche théorique	111
3.2.4.3. Comparaison entre l'approche expérimentale et théorique	114
3.2.5. Détermination du flux de TCE vers l'atmosphère	115

3.3. DISSOLUTION DES VAPEURS.....	117
3.3.1. Déroulement de l'expérimentation.....	117
3.3.2. Impact de l'arrosage sur les concentrations en vapeurs	118
3.3.3. Transfert de la pollution vers la nappe à travers la frange capillaire.....	120
3.3.4. Confrontation de la concentration entre le front d'infiltration d'eau et la phase gazeuse	122
3.3.5. Degré et extension de la pollution dans la zone saturée.....	123
3.3.6. Détermination du transfert de masse de TCE vers la nappe.....	126
3.4. CONCLUSIONS	127
4. INTERPRETATION DES EXPERIENCES MENEES SUR SCERES A L'AIDE DE LA MODELISATION NUMERIQUE	129
4.1. DETERMINATION DES PARAMETRES NECESSAIRES POUR LA MODELISATION : ESSAIS DE SORPTION DE TCE EN COLONNE DE LABORATOIRE.....	129
4.1.1. Influence de la vitesse	129
4.1.2. Influence de la concentration.....	131
4.1.3. Influence de la présence d'air résiduel.....	133
4.2. PARAMETRES UTILISES POUR L'APPLICATION DE SIMUSCOPP AUX EXPERIMENTATIONS	134
4.2.1. Conditions aux limites et conditions initiales	135
4.2.2. Choix des paramètres.....	136
4.2.3. Discrétisation spatiale de SCERES.....	139
4.2.4. Choix du pas de temps et des techniques de résolution	140
4.3. SIMULATION DE L'EXPERIENCE DE BASE (EXPERIENCE 1).....	141
4.3.1. Données de simulation	141
4.3.2. Infiltration du TCE.....	142
4.3.3. Migration des vapeurs de TCE dans la zone non saturée.....	144
4.3.4. Transport des traces dissoutes de TCE dans la nappe.....	147
4.3.5. Bilan et répartition de TCE dans SCERES	148
4.3.6. Comparaison avec les simulations de vapeurs du logiciel VapourT.....	149
4.3.7. Conclusions	151
4.4. SIMULATION DE L'EXPERIENCE PORTANT SUR LA DISPERSION PASSIVE DES VAPEURS (EXPERIENCE 2).....	152
4.4.1. Données de simulation	152
4.4.2. Migration du panache des vapeurs	152
4.4.3. Transport des traces dissoutes	155
4.4.3.1. Dans la frange capillaire.....	155
4.4.3.2. Dans la nappe	157
4.4.4. Transfert de masse vers la nappe.....	159
4.4.5. Flux de masse de TCE de la zone non saturée vers l'atmosphère	160
4.5. SIMULATION DE L'EXPERIENCE PORTANT SUR LA DISSOLUTION DES VAPEURS (EXPERIENCE 3).....	161
4.5.1. Données de simulation	161
4.5.2. Migration des vapeurs et effet des précipitations	161
4.5.3. Transport des traces dissoutes	164
4.5.3.1. Dans la frange capillaire.....	164
4.5.3.2. Dans la nappe	165
4.5.4. Transfert de masse de TCE vers la nappe.....	166
4.5.5. Flux de masse de TCE de la zone non saturée vers l'atmosphère	167
4.6. CONCLUSIONS	168

5. TRANSFERT DE MASSE DANS LE CAS D'UN MELANGE DE SOLVANTS CHLORES EN MILIEU POREUX.....	171
5.1. TRAVAUX PRELIMINAIRES DE LABORATOIRE	171
5.1.1. Détermination des saturations résiduelles en colonne de laboratoire	171
5.1.1.1. En milieu saturé.....	172
5.1.1.2. En milieu non saturé.....	172
5.1.1.3. Conclusion.....	173
5.1.2. Solubilité du TCE	174
5.1.3. Solubilité du PCE	174
5.1.4. Solubilité du TCE et PCE en mélange binaire.....	175
5.2. SIMULATION NUMERIQUE DU TRANSFERT DE MASSE A L' AIDE DU MODELE SIMUSCOPP	176
5.2.1. Discrétisation du domaine de simulation.....	176
5.2.2. Paramètres du modèle.....	177
5.2.3. Conditions aux limites et conditions initiales	178
5.2.4. Résultats des simulations	179
5.2.4.1. Comportement des traces dissoutes dans la nappe.....	179
5.2.4.2. Simulation des vapeurs dans la zone non saturée	180
5.2.5. Conclusions	180
5.3. EXPERIMENTATION SUR LE BASSIN SCERES.....	182
5.3.1. Conditions de l'expérience.....	182
5.3.2. Suivi du corps d'imprégnation	184
5.3.3. Suivi des traces dissoutes	187
5.3.3.1. Dans la nappe	187
5.3.3.2. Dans la frange capillaire.....	191
5.3.4. Suivi du panache des vapeurs	193
5.3.4.1. Avant la fluctuation de nappe.....	193
5.3.4.2. Après la fluctuation de nappe.....	197
5.3.5. Flux de polluant vers l'atmosphère.....	198
5.3.5.1. Quantification du flux en utilisant la loi de Fick.....	198
5.3.5.2. Mesure du flux par une méthode expérimentale	201
5.3.6. Bilan de masse.....	202
5.3.7. Conclusions	205
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	207
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	213
LISTES DES TABLEAUX.....	225
LISTES DES FIGURES	227
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	234
TABLE DES MATIERES	241
ANNEXE A : NOTIONS DE BASE D'HYDROGEOLOGIE	247
A.1. NOTIONS D'AQUIFERE ALLUVIAL.....	247
A.1.1. Propriétés du milieu poreux	247
A.1.1.1. Porosité du milieu.....	248
A.1.1.2. Granulométrie du milieu poreux	248
A.1.1.3. Surface spécifique des grains	249

A.1.1.4. Perméabilité.....	249
A.1.2. <i>Propriétés des phases fluides</i>	249
A.1.2.1. Masse volumique.....	251
A.1.2.2. Viscosité.....	251
A.1.2.3. Tension interfaciale.....	251
A.1.2.4. Saturation.....	251
A.1.2.5. Solubilité.....	252
A.2. ECOULEMENTS EN MILIEUX POREUX.....	252
A.2.1. <i>Loi de Darcy</i>	252
A.2.2. <i>Dispersivité</i>	254
A.2.3. <i>Mouillabilité</i>	254
A.2.4. <i>Pression capillaire</i>	255
ANNEXE B : APPAREILS D'ANALYSE.....	257
B.1 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE.....	257
B.1.1 <i>Principe de fonctionnement</i>	257
B.1.2 <i>Caractéristiques et conditions d'analyse</i>	258
B.1.3 <i>Méthodes de quantification</i>	259
B.2 APPAREIL DE GAZ INNOVA.....	260
B.2.1 <i>Principes d'analyse et d'échantillonnage</i>	260
B.2.2 <i>Conditions d'emploi et précisions de l'appareil</i>	261
ANNEXE C : CODE DE CALCUL SIMUSCOPP.....	263
C.1. COURBES CONSTITUTIVES.....	263
C.1.1. <i>Perméabilités relatives diphasiques</i>	263
C.1.2. <i>Perméabilités relatives triphasiques</i>	264
C.1.2.1 Formulation à partir d'une construction géométrique.....	265
C.1.2.2 Formulation utilisant le modèle de Stone I.....	265
C.1.2.3 Formulation utilisant le modèle de Stone II.....	266
C.1.3. <i>Pressions capillaires</i>	266
C.2. CONDITIONS INITIALES ET CONDITION AUX LIMITES.....	269
C.2.1. <i>Calcul de l'état initial</i>	269
C.2.2. <i>Conditions aux limites</i>	270
C.3. TECHNIQUES DE RESOLUTION NUMERIQUE.....	272
C.3.1. <i>Variables primaires et secondaires</i>	272
C.3.2. <i>Discretisation des équations</i>	273
C.3.3. <i>Linéarisation par la méthode de Newton-Raphson</i>	275
C.3.3.1 Résolution du système linéaire.....	277
C.3.3.2 Critères d'arrêt d'itérations de Newton.....	278
C.3.3.3 Gestion du pas de temps.....	278
ANNEXE D : METHODES DE CALCUL POUR LES ESSAIS DE SORPTION.....	280
D.1. METHODE PAR BILAN (METHODE 1).....	280
D.2. METHODE PAR DIFFERENCE (METHODE 2).....	281

ANNEXE A : NOTIONS DE BASE D'HYDROGÉOLOGIE

Dans ces annexes sont présentées les notions de base d'hydrogéologie et les propriétés des phases constituant un aquifère alluvial. Il s'agit d'une synthèse issue des références suivantes : Bear, 1972 ; Fried, 1975 ; De Marsily, 1981 ; Castany, 1982 ; Zilliox, 1980 ; Zilliox, 1985 ; Razakarisoa, 1990 ; Cohen et Mercer, 1993 ; Pankow et Cherry, 1996 ; Bettahar, 1997 ; Van Dorpe, 1997 ; Jellali, 2000.

A.1. NOTIONS D'AQUIFÈRE ALLUVIAL

Un aquifère est une formation hydrogéologique perméable permettant un écoulement significatif d'une nappe d'eau souterraine. L'aquifère est constitué de trois phases essentielles qui sont la matrice solide ou réservoir (milieu poreux ou fissuré), l'eau souterraine et l'air. La matrice solide assure trois fonctions vis-à-vis de l'eau souterraine :

- ◆ fonction réservoir (emménagement du liquide),
- ◆ fonction conduite, assurant le transport d'eau et la transmission de pression ou de charge (transfert d'énergie),
- ◆ fonction d'échanges (interactions physico-chimiques entre phases liquides solides et gaz).

L'aquifère est délimité à la base par un substratum imperméable ou semi-perméable. On distingue trois types d'aquifère selon la nature de la limite supérieure de la nappe :

- ◆ aquifère à nappe libre : aucune barrière géologique
- ◆ aquifère à nappe captive : barrière imperméable
- ◆ aquifère à nappe semi captive : barrière semi-perméable

A.1.1. Propriétés du milieu poreux

Le milieu poreux représente la trame solide de l'aquifère. L'eau souterraine s'emmagine et circule dans les vides du milieu, appelés pores. Les écoulements et les échanges entre les fluides contenus dans cet espace libre sont fonction des mécanismes qui interviennent à l'échelle des pores. Lorsqu'il s'agit d'étudier les écoulements de fluides à travers un milieu poreux, les lois et les grandeurs macroscopiques (porosité, perméabilité, etc) sont établies à une échelle d'étude plus petite. Ainsi la notion du Volume Élémentaire Représentatif (VER) est introduite, dans lequel des propriétés locales peuvent être définies.

A.1.1.1. Porosité du milieu

La notion de porosité correspond généralement au pourcentage des vides par rapport au volume total. En hydrodynamique, on distingue entre la porosité totale η qui est définie comme le rapport du volume total des pores sur le volume total du milieu poreux :

$$\eta = \frac{V_V}{V_T} \quad (A.1a)$$

et la porosité efficace ou cinématique ε qui se réfère à la fraction du volume de pores à travers laquelle les fluides peuvent s'écouler, et est définie comme le rapport du volume des pores interconnectés sur le volume total :

$$\varepsilon = \frac{V_p}{V_T} \quad (A.1b)$$

Les valeurs de la porosité totale varient généralement entre 10 % (pour un milieu continu compact) et 60 % (argile plus ou moins expansée). Cette porosité présente peu d'intérêt car seuls les pores interconnectés sont susceptibles de jouer un rôle actif dans l'écoulement des fluides au sein du milieu poreux, d'où l'intérêt de définir et d'utiliser la porosité cinématique.

A.1.1.2. Granulométrie du milieu poreux

L'analyse granulométrique est réalisée par tri des grains, à l'aide de tamis standards dont les trous ont un diamètre normalisé. Les données sont traitées par le tracé de la courbe granulométrique cumulative qui donne le pourcentage en poids total d'éléments qui traversent un tamis. On définit d_n , le diamètre tel que n % en masse des grains ont un diamètre inférieur à d_n . L'exploitation de cette courbe permet de déterminer trois paramètres :

- ◆ d_{50} : le diamètre moyen,
- ◆ d_{10} : le diamètre efficace,
- ◆ d_{60}/d_{10} : le coefficient d'uniformité.

Par convention, le milieu poreux est de granulométrie uniforme ou homogène si le rapport d_{60}/d_{10} est inférieur à 2 ou 2.5. Les sables sont classés en sables fins, moyens ou gros en fonction du diamètre de leurs grains. La classification la plus courante des milieux poreux en fonction du diamètre moyen de la matrice solide est donnée dans le tableau 1.

Silt	Sable fin	Sable moyen	Sable grossier	Gravier	Cailloux
< 0,06 mm	0,06 - 0,25 mm	0,25 - 0,5 mm	0,5 - 2 mm	2 - 16 mm	> 16 mm

Tableau A.1 : Classification des roches meubles en fonction du diamètre moyen des grains (d'après Castany, 1982).

A.1.1.3. Surface spécifique des grains

La surface spécifique d'un milieu poreux est le rapport de la surface totale des grains par rapport à l'unité de volume ou de masse de l'échantillon. Elle s'exprime respectivement en cm^2/cm^3 ou cm^2/g . C'est le facteur principal des réactions physico-chimiques d'interface eau/roche. La surface spécifique varie énormément d'un milieu à l'autre, tout en étant plus grande lorsque le milieu est riche en particules fines. D'une manière générale, elle est de l'ordre de la centaine de cm^2/cm^3 pour le sable, et de plusieurs millions de cm^2/cm^3 pour l'argile.

A.1.1.4. Perméabilité

Cette notion, très utile dans les lois d'écoulement, caractérise l'aptitude du milieu poreux à laisser passer le ou les fluides sous l'effet d'un gradient de pression. Deux notions de perméabilités peuvent être considérées :

- ◆ perméabilité intrinsèque (k) : c'est une grandeur spécifique au milieu poreux seul,
- ◆ coefficient de perméabilité (K) : utilisé souvent par les hydrogéologues (appelé également coefficient de Darcy ou conductivité hydraulique pour l'eau).

L'expression qui relie k [L^2], caractéristique du milieu poreux seul, et K [$L.T^{-1}$], dépendant à la fois des caractéristiques du milieu poreux et aussi des propriétés physiques du fluide en circulation (masse volumique, viscosité...), s'écrit :

$$K = \frac{\rho g}{\mu} . k \quad (A.2)$$

avec ρ [$M.L^{-3}$] et μ [$M.L^{-1}.T^{-1}$] sont respectivement la masse volumique et la viscosité dynamique du fluide, et g [$L.T^{-2}$] est l'accélération de la pesanteur.

Notons que la connaissance de la valeur de la perméabilité à différents lieux et à différentes cotes d'un réservoir permet d'en apprécier l'hétérogénéité.

A.1.2. Propriétés des phases fluides

Après avoir défini la trame solide du réservoir et avant de lister et définir les différentes caractéristiques physico-chimiques des fluides, nous allons introduire la définition de l'eau souterraine et ces différents types. Par définition, l'eau souterraine désigne toute l'eau souterraine contenue dans le réservoir. L'eau peut se trouver à différents états dans un aquifère :

- ◆ l'eau liée : elle est retenue à la surface des grains par des forces d'attraction moléculaires bien plus importantes que la force de gravité. On distingue deux zones : une première

couche adsorbée, dont l'épaisseur de quelques dizaines de molécules (environ 0,1 micron) fortement retenue par le grain (plusieurs dizaines de milliers de bars) et une deuxième couche appelée de transition dont l'épaisseur est de l'ordre de 0,1 à 0,5 micron (fonction du milieu) et qui supporte aussi une force d'attraction non négligeable.

- ◆ l'eau libre : elle est en dehors du champ d'attraction des particules solides et est susceptible de se déplacer sous l'effet de la gravité ou des gradients de pression. Elle peut avoir différentes formes selon l'humidité du milieu : on distingue l'eau funiculaire ou gravifique qui constitue une phase continue et peut circuler sous l'effet de la gravité (sol quasi-saturé en eau), et l'eau pendulaire, qui elle aussi continue, mais non déplaçable par l'effet de gravité seulement (sol faiblement saturé en eau).

Un aquifère alluvial est constitué d'une zone non saturée en eau et une zone saturée en eau, avec pour le cas d'un aquifère à nappe libre la présence d'une frange capillaire délimitant ces deux zones. Cette dernière est une zone de transition hydrique entre la zone saturée et la zone non saturée. La figure A.1 montre la répartition schématique de ces zones sur un profil vertical avec l'évolution de la teneur en eau, en identifiant les différents types d'eau.

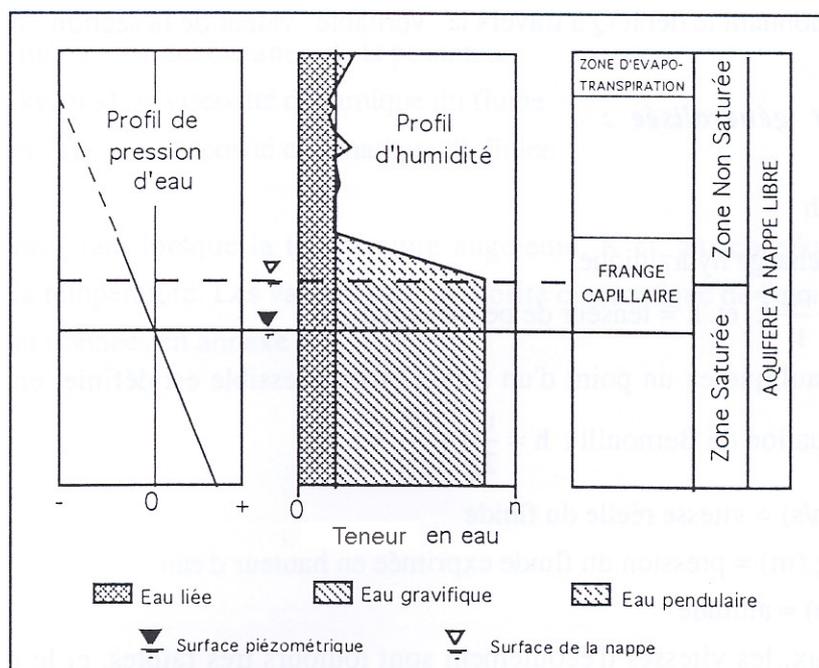


Figure A.1 : Répartition de l'eau dans l'aquifère, profils d'humidité et de pression (d'après Castany, 1982).

Dans la littérature, il est assez difficile de trouver une définition exacte de la frange capillaire, notamment sur la position précise de la limite supérieure. Par la suite, les caractéristiques

physico-chimiques des fluides, qui s'appliquent particulièrement aux polluants étudiés, seront présentés.

A.1.2.1. Masse volumique

La masse volumique est la masse par unité de volume d'une substance donnée.

C'est la masse par unité volumique d'un composé donné. Elle varie en fonction de plusieurs paramètres, en particulier la température. Dans beaucoup de situations, les masses volumiques de liquides non miscibles sont différentes de celles de l'eau de 10 à 60 %. Cette propriété joue donc un rôle important dans la migration du polluant à travers le milieu poreux.

A.1.2.2. Viscosité

Cette propriété physique résulte de la friction à l'intérieur d'un fluide en mouvement et l'entraîne à résister à l'écoulement. Lors d'un déversement accidentel, un produit de faible viscosité s'infiltrera plus rapidement dans le sol qu'un produit à forte viscosité. La viscosité cinématique ν [$L^2.T$] est définie comme étant le rapport de la viscosité dynamique sur la masse volumique :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (A.3)$$

A.1.2.3. Tension interfaciale

Elle est définie comme étant égale à l'énergie par unité de surface qu'il faut mettre en jeu au niveau d'une interface pour les molécules superficielles du fluide sous l'action des molécules intérieures (Mercer et Cohen, 1990). La tension interfaciale entre un liquide et sa vapeur s'appelle tension de vapeur ou tension de surface.

La tension interfaciale, mesurée en unité d'énergie par unité de surface ($N/m = 10^{-3} \text{ dynes/cm}$), diminue avec l'augmentation de la température. Elle varie de zéro (fluides complètement miscibles) à 72 *dynes/cm* (tension de surface eau/air à 25°C).

A.1.2.4. Saturation

La saturation S_β d'une phase fluide β est la fraction du volume total des vides occupés par le fluide. Ce paramètre est très important dans l'écoulement souterrain, vu qu'il est directement lié à la pression capillaire et à la perméabilité relative de ce produit dans le milieu. Dans un système eau/polluant, il existe une saturation minimale en eau, dite saturation en eau irréductible, et une saturation minimale en polluant appelée saturation résiduelle.

La saturation résiduelle en polluant est la valeur à partir de laquelle il devient discontinu et immobilisé par les forces capillaires. Cette saturation dépend de plusieurs paramètres (Mercer et Cohen, 1990) :

- ◆ la distribution de la taille des pores du milieu poreux : elle tend à augmenter avec la diminution de la porosité,
- ◆ les milieux de mouillabilité proche de la neutralité réduisant la saturation résiduelle, car les forces capillaires qui retiennent le polluant sont minimisés (Anderson et al., 1992),
- ◆ l'augmentation du gradient hydraulique et la réduction de la tension interfaciale peuvent provoquer une mobilisation de l'huile résiduelle,
- ◆ le rapport de viscosité et le rapport de densité du fluide,
- ◆ les forces de gravité.

Généralement, les saturations résiduelles dans la zone saturée en eau sont supérieures à celles qui sont dans la zone non saturée. En effet, dans la zone non saturée, l'air occupe les pores les plus gros, et l'huile est piégée préférentiellement dans les petits pores, limitant ainsi le volume résiduel.

A.1.2.5. Solubilité

La solubilité aqueuse d'un produit chimique est définie comme la concentration maximale de ce produit qui serait dissous dans l'eau pure à une température donnée. Parmi les facteurs qui influencent la solubilité, nous pouvons distinguer la température, la présence de co-solvants, la salinité et la matière organique dissoute. Plusieurs auteurs ont essayé de déterminer des relations empiriques entre la solubilité et d'autres propriétés de ces produits tels que la structure moléculaire, le coefficient de partage eau/octanol, ou eau/carbone organique. Au laboratoire, la plupart des études de dissolution montrent que la solubilité est atteinte à la sortie du corps d'imprégnation. Cependant, elle est difficilement atteinte sur site réel à cause de l'hétérogénéité du milieu poreux et/ou de la source de pollution.

A.2. ECOULEMENTS EN MILIEUX POREUX

A.2.1. Loi de Darcy

Lorsqu'un seul fluide est en écoulement à travers un milieu poreux, on peut définir à l'échelle du VER, une loi macroscopique en terme d'un vecteur vitesse d'écoulement ou vitesse de filtration représentant la vitesse moyenne globale du fluide dans un milieu poreux. Pour des faibles vitesses d'écoulement (nombre de Reynolds en milieu poreux inférieur à une limite

située entre 1 et 10) et pour un fluide incompressible, l'équation de Darcy s'exprime sous la forme suivante :

$$u = -K \cdot \text{grad } h \quad (A.4)$$

avec u est la vitesse de Darcy ou vitesse de filtration, $h = p/\rho g + z$ est la charge hydraulique, p est la pression, z est la cote et K est le coefficient de perméabilité.

Dans une colonne de milieu poreux, en appelant L l'épaisseur du massif poreux, Q le débit d'eau et A la section, la loi macroscopique de Darcy peut s'écrire :

$$u = \frac{Q}{A} = K \frac{\Delta h}{L} \quad (A.5)$$

$\Delta h/L$ étant le gradient hydraulique et Δh la perte de charge. La loi de Darcy est la base du calcul de débits d'eau souterraine (équation A.5).

On définit également la vitesse réelle v , appelée aussi la vitesse de pores, faisant intervenir la section des pores qui participent activement à l'écoulement :

$$v = \frac{u}{\varepsilon} \quad (A.6)$$

où ε est la porosité cinématique.

Les conditions de validité de la loi de Darcy sont : (1) le milieu poreux doit être continu, isotrope et l'homogène, (2) et l'écoulement doit être assez lent, tel que le nombre de Reynolds Re soit inférieur à 10. Le nombre de Reynolds est défini en milieu poreux par :

$$Re = \frac{u \cdot d_{50}}{v} \quad \text{ou} \quad Re = \frac{u \cdot d_{10}}{v} \quad (A.7)$$

Lorsque le milieu poreux est le siège d'un écoulement simultané de plusieurs fluides non miscibles, la loi généralisée de Darcy est introduite. La répartition des fluides présents est régie par les propriétés interdépendantes du milieu poreux et des fluides. Pour l'écoulement de chacune des phases β , l'équation (A.4) peut alors s'écrire :

$$u_{\beta} = -K_{\beta} \text{grad } h_{\beta} = -\frac{\rho_{\beta} g k_{\beta}}{\mu_{\beta}} \text{grad } h_{\beta} \quad (A.8)$$

où k_{β} est la perméabilité effective de la phase β en présence des autres fluides et est fonction de la saturation en cette phase S_{β} . L'expérience montre que k_{β} est toujours inférieure à k , car la présence des autres fluides gêne l'écoulement du fluide β . Les perméabilités relatives, qui dépendent de la façon dont les deux fluides sont répartis dans le volume poreux, sont introduites par :

$$kr_{\beta} = k_{\beta} / k \quad (A.9)$$

avec kr_{β} est comprise entre 0 et 1.

A.2.2. Dispersivité

Elle est définie comme étant la capacité du réservoir à disperser les éléments transportés par le fluide, et est représentative de l'échelle de mesure. Sa détermination nécessite la connaissance d'un paramètre appelé coefficient de dispersion qui peut être déterminé à partir de l'exploitation de la courbe de sortie d'un traceur. Dans la direction de l'écoulement moyen, ce coefficient, D_L , est donné par l'expression suivante :

$$D_L = \frac{v^2 \cdot (t_{0,84} - t_{0,16})^2}{8 \cdot t_{0,5}} \quad (A.10)$$

où $t_{0,16}$, $t_{0,5}$ et $t_{0,84}$ sont les temps où respectivement 16 %, 50 % et 84 % du traceur sort de la colonne et v est la vitesse de pores. Dans le cas de nappes alluviales, le coefficient de dispersion longitudinal D_L permet de déterminer la dispersivité longitudinale par la relation :

$$D_L = \alpha_L \cdot v \quad (A.11)$$

où α_L est la dispersivité longitudinale. De façon analogue, on introduit D_T et α_T , paramètres similaires correspondant aux effets dispersifs transversaux (plan perpendiculaire à la direction de l'écoulement). Les coefficients de dispersion mesurés à l'échelle du laboratoire sont à considérer avec prudence lorsqu'on passe à l'échelle du terrain où généralement ils sont beaucoup plus importants vu l'importance des effets d'hétérogénéités.

A.2.3. Mouillabilité

La mouillabilité est une mesure de l'affinité relative d'un liquide pour un solide. Là où deux phases liquides sont présentes, le fluide mouillant s'étalera préférentiellement sur la surface solide aux dépens du fluide non-mouillant.

La mouillabilité est appréhendée par le concept de l'angle de contact : c'est l'angle formé par l'interface liquide/liquide et la surface solide. Du fait que la mouillabilité se rapporte par convention à la phase non aqueuse, l'angle de contact est mesuré à travers la phase aqueuse (figure A.2).

Généralement les solvants chlorés sont non-mouillants par rapport à l'eau. Ce rapport est illustré par le fait que, bien que les deux fluides soient en contact avec le solide, l'eau a une plus grande affinité avec la surface (phase mouillante). Ceci produit un angle de contact de moins que 90°. Le cas le plus rare d'un DNAPL ayant une plus grande affinité avec un solide

(mouillant) que l'eau (non-mouillant) est montré sur la figure A.2. Notons que dans ce cas l'angle de contact est plus grand que 90°.



Figure A.2 : Contact eau/solvant chloré au voisinage d'une paroi solide.

Il est théoriquement possible d'atteindre un angle de contact de 90°. Cet état neutre est approché par des mélanges tels que le pétrole brut et l'eau ou le goudron et l'eau, et dans lequel le polluant est dit de mouillabilité neutre. Dans la pratique, les phases avec des angles de contact s'étendant entre 75° et les 105° sont considérées de mouillabilité neutre.

La majorité des solvants chlorés sont non-mouillants, c'est-à-dire l'eau occupe les pores les plus petits et mouille préférentiellement les surfaces solides par rapport aux solvants chlorés, tandis que les solvants chlorés sont limités aux pores les plus grands.

Pour deux phases fluides en contact avec une surface solide, la loi de Young définit l'angle de contact à l'interface par :

$$\cos \varphi = \frac{(\sigma_{ns} - \sigma_{ws})}{\sigma_{nw}} \quad (A.12)$$

où σ_{ns} , σ_{ws} et σ_{nw} sont respectivement les tensions interfaciales polluant/solide, eau/solide et polluant/eau, et φ est l'angle de contact.

Les conditions de mouillabilité sont affectées par différents facteurs tels la composition chimique du polluant et de l'eau, les caractéristiques des surfaces solides, la possibilité de rapports complexes de mouillabilité et la répartition des fluides dans le milieu poreux.

A.2.4. Pression capillaire

La pression capillaire entre une phase mouillante et une phase non mouillante est définie par :

$$p_c = p_w - p_{nw} \quad (A.13)$$

où p_{nw} est la pression de la phase non mouillante située du côté de la concavité (pression plus élevée), et p_w est la pression dans la phase mouillante.

Si on se place dans un tube capillaire, la pression capillaire est alors définie par l'équation de Laplace :

$$P_c = \frac{2\sigma \cos \varphi}{r} \quad (A.14)$$

où r est le rayon de courbure de l'interface et σ est la tension interfaciale.

Dans la zone saturée en eau, la pénétration du solvant chloré est retardée par les forces capillaires. Pour que le solvant chloré puisse pénétrer dans le milieu poreux saturé en eau, son front de pression doit dépasser la résistance des forces capillaires (Schwille, 1988).

Dans la zone non saturée, où la pression de l'eau dans le sol est négative, la pression capillaire maintient une frange capillaire. L'épaisseur de cette zone de transition est fonction des caractéristiques du milieu poreux, elle influence fortement l'extension horizontale du corps d'imprégnation.

ANNEXE B : APPAREILS D'ANALYSE

B.1 CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Cette technique d'analyse permet de déterminer les concentrations des différents constituants organiques dans les échantillons d'eau. Les échantillons des expériences réalisées sur le bassin SCERES ont été analysés par cette méthode au laboratoire de la ZAF2 de l'IFARE. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est réservée aux composés volatils, ou aux composés pouvant être rendus volatils en augmentant la température.

B.1.1 Principe de fonctionnement

La chromatographie est un procédé dynamique de séparation de composés (dans notre cas le TCE et le PCE) grâce à deux phases non miscibles : une phase mobile se déplace le long d'une phase stationnaire répartie uniformément en pellicule mince sur un solide chimiquement inerte, de grande surface spécifique (colonne chromatographique). Les composés se trouvant dans la phase mobile sont guidés le long de la phase stationnaire. Ayant tous démarré en même temps, ils quitteront le système à des moments différents par suite d'interactions avec la phase stationnaire basées sur des processus physico-chimiques (adsorption, échanges d'ions, partition). Ainsi les composés d'un échantillon donné sont séparés sélectivement le long de la phase stationnaire et forment des bandes séparées dans le gaz vecteur. Ces bandes sortent de la colonne à des temps différents appelés temps de rétention, qui sont spécifiques à chaque composé du mélange.

La présence et la quantité des constituants élués sont enregistrés en fonction du temps par un détecteur (figure B.1). Ce qui permet d'obtenir un chromatogramme (temps en abscisse et pico-ampères en ordonné) qui sera par la suite intégré pour la détermination de la concentration de chaque constituant.

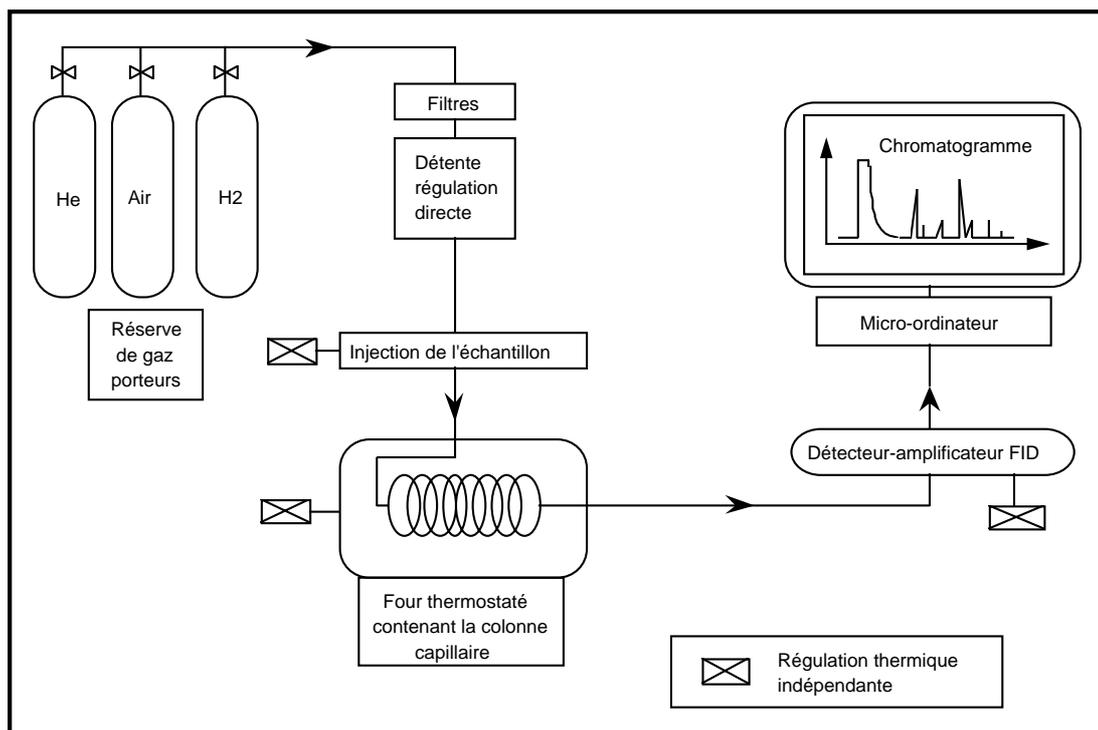


Figure B.1 : Schéma de principe de la chromatographie en phase gazeuse.

B.1.2 Caractéristiques et conditions d'analyse

L'appareillage utilisé pour l'analyse des traces dissoutes de TCE ou bien du TCE en phase comprend un chromatographe en phase gazeuse relié à un ordinateur qui permet l'acquisition en direct des chromatogrammes grâce au logiciel Maestro. Les caractéristiques des éléments essentiels du chromatographe et les conditions opératoires choisies sont les suivantes :

- ◆ Le gaz vecteur : dans notre étude, le gaz utilisé est l'hélium. C'est un gaz totalement inerte, de faible diffusion gazeuse et employé à une pression uniforme de 30 kPa.
- ◆ Le système d'injection : le chromatographe est équipé d'un injecteur « on column ». Dans ce type d'injection, un volume de 0,5 μ l de l'extrait de l'échantillon est introduit sous forme liquide par une micro-seringue de précision de façon instantanée. Au moment de l'injection, l'injecteur doit être suffisamment chaud pour vaporiser très rapidement l'échantillon et suffisamment froid pour éviter toute décomposition thermique. Etant donné que la température est un paramètre très important pouvant causer des changements considérables dans le comportement chromatographique des composés, une programmation de température du four est nécessaire afin d'obtenir un chromatogramme correct et exploitable.

- ◆ La colonne chromatographique : c'est un tube enroulé en spirale afin de faciliter son accès dans le four du chromatographe. D'une façon générale, deux types de colonnes sont distingués : une colonne remplie dont l'intérieur est rempli d'un support solide sur lequel est déposée une phase stationnaire non volatile, et une colonne capillaire dont la paroi interne du tube est imprégnée d'un film fin de la phase stationnaire. Une telle colonne doit retarder différemment les constituants dans la phase stationnaire (rétention sélective), en engendrant des pics relativement étroits pour éviter tout chevauchement. Dans notre cas, nous avons utilisé une colonne capillaire ayant comme phase stationnaire le polyéthylène glycol.
- ◆ Le détecteur à ionisation de flamme (FID) : à la sortie de l'appareil se présente un détecteur à ionisation de flamme. Il ne répond qu'aux composés pouvant être brûlés (c'est à dire presque tous les composés organiques). Le détecteur engendre un signal qui n'est sensible qu'à la quantité absolue du composé et non pas à la quantité du gaz vecteur. Il mesure la conductivité électrique d'une flamme. Avec les gaz vecteurs habituels (ici He) et les gaz détecteurs (ici H₂ et O₂), la conductivité est très faible vu le petit nombre d'ions et d'électrons. Au moment où un composant organique brûle, la conductivité augmente brusquement à cause de la formation d'ions et d'électrons. Cette modification de conductivité est mesurée entre deux électrodes (dont le rôle de la cathode est assuré par la flamme). La chaîne de mesure transcrit cette conductivité sous la forme de pics dans le chromatogramme à traiter ensuite à l'aide du logiciel Maestro. Un bon détecteur doit détecter tous les composés chimiques qui émergent d'une colonne (universalité), même à de très faibles quantités (sensibilité) et les signaux anormaux engendrés par le détecteur doivent respecter certaines limites (exactitude).

B.1.3 Méthodes de quantification

L'analyse quantitative est basée sur le fait que la surface de chaque pic est proportionnelle à la concentration du constituant correspondant. Il existe plusieurs méthodes pour la détermination des concentrations :

La standardisation externe : elle consiste en la comparaison entre une concentration connue C_B , donnée par l'aire de pic, et une quantité inconnue C_A . Cette dernière est donnée par :

$$C_A = \frac{\text{Aire du pic (A)}}{\text{Aire du pic (B)}} \cdot C_B \quad (B.1)$$

Dans cette méthode, il est impératif que le volume de l'échantillon injecté dans le chromatographe soit égal au volume standard.

La standardisation interne : une quantité connue de standard C_E (étalon interne) est injectée dans l'échantillon. Vu que le standard et l'échantillon sont contenus dans le même volume d'injection, l'effet négatif causé par la nécessité du même volume est écarté. La concentration recherchée C_A est calculée par la relation suivante :

$$C_A = \frac{\text{Aire du pic (A)}}{\text{Aire du pic étalon interne}} \cdot \frac{\text{Facteur de réponse étalon interne}}{\text{Facteur de réponse (A)}} \cdot C_E \quad (B.2)$$

Nous avons utilisé la méthode de l'étalon interne qui semble la mieux adaptée, du fait que la quantité injectée n'a pas besoin d'être mesurée de façon précise, et que la réponse du détecteur n'a pas besoin d'être connue, ni de demeurer constante, car les changements de sensibilité n'affecteront pas le rapport de surface.

B.2 APPAREIL DE GAZ INNOVA

Le dispositif utilisé dans les expériences sur le bassin SCERES est le moniteur multigaz INNOVA 1312 (figure B.2).



Figure B.2 : Analyseur multigaz INNOVA.

B.2.1 Principes d'analyse et d'échantillonnage

L'analyseur multigaz INNOVA 1312 permet de quantifier la concentration de 5 composants et la vapeur d'eau. Son principe de mesure repose sur la méthode photo-acoustique de détection infrarouge. Il peut analyser tous les gaz susceptibles d'absorber la lumière infrarouge : des filtres optiques appropriés sont montés sur l'appareil et chacun sert à mesurer un composé donné (figure B.3). Il permet également de compenser les déviations des mesures dues aux fluctuations de température et aux différentes interférences entre les gaz.

Une pompe interne permet de prélever et d'amener l'échantillon depuis le lieu d'échantillonnage jusqu'à la cellule de mesure. Le prélèvement est effectué par l'appareil après avoir procédé au choix du volume de purge.

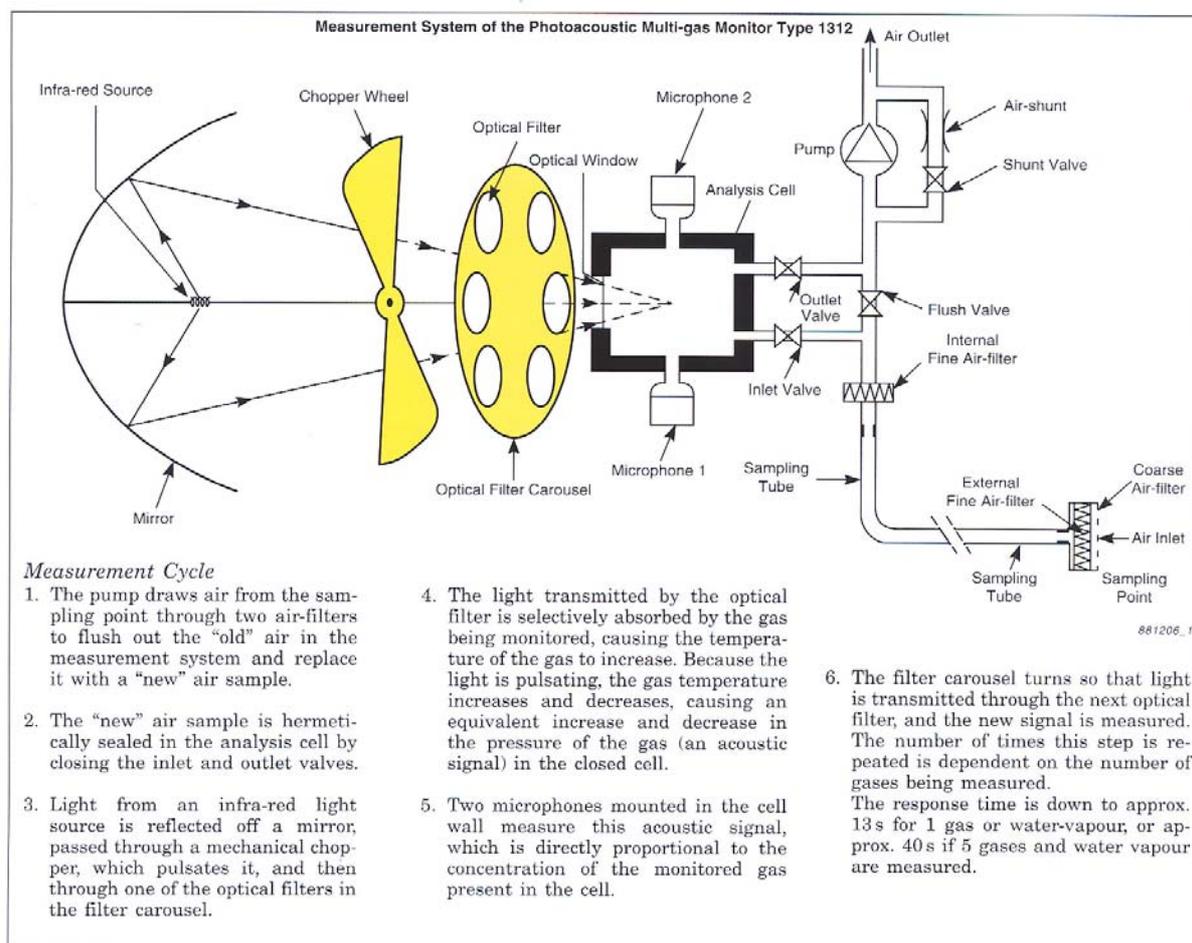


Figure B.3 : Principe de fonctionnement de l'appareil d'analyse de gaz INNOVA.

B.2.2 Conditions d'emploi et précisions de l'appareil

Le temps de réponse de l'appareil est de l'ordre de 30 secondes à 1 minute, selon le nombre de composés analysés. Toutes les mesures ont été faites en utilisant les filtres correspondant au TCE, PCE, CO₂ et H₂O en vue d'une éventuelle corrélation entre ces mesures et en vue d'en tirer des informations utiles. Le seuil de détection, avec les filtres utilisés pour mesurer le TCE et le PCE, est de l'ordre du *ppmv*. La gamme de mesure est large et peut atteindre jusqu'à 100 000 *ppmv*.

Le volume prélevé lors de chaque mesure est en fonction du volume de purge paramétré : il est évalué par le constructeur à être entre 140 et 200 *ml*. Le débit de prélèvement est constant,

des essais au laboratoire ont montré que cet appareil donne des valeurs stables après 2 à 3 mesures.

Les garanties de précision indiquées par le constructeur sont très bonnes : une faible dérive du zéro au cours du temps (typiquement 1 *ppmv* tous les 3 mois), et en fonction des conditions de température et de pression, une bonne répétabilité de l'ordre de 1 % et une dérive de la mesure estimée à +/- 2,5 % tous les 3 mois. Notons que cette fiabilité des résultats est assurée par un ensemble d'auto-vérifications et de prises en compte de fluctuations de température ainsi que l'interférence entre les différents gaz.

L'analyseur est piloté directement à partir des touches situées en façade et les résultats de mesures sont affichés sur l'écran et stockés en interne. Il peut aussi être relié à un ordinateur ; dans ce cas les résultats sont directement transférés vers le PC sous forme de graphiques et de tables de données.

Afin que le moniteur puisse afficher directement les valeurs réelles des concentrations en TCE et en PCE, il a été nécessaire de réaliser un étalonnage interne de l'appareil. Cette procédure a consisté à préparer des concentrations connues dans un récipient inerte aux solvants chlorés d'un volume de 18 litres, et de les analyser à l'aide du moniteur. L'ensemble de ces points de mesure a permis de calculer des facteurs de gain, qui ont été stockés par la suite dans la mémoire du moniteur.

ANNEXE C : CODE DE CALCUL SIMUSCOPP

C.1. COURBES CONSTITUTIVES

C.1.1. Perméabilités relatives diphasiques

Les fonctions de perméabilité relative sont introduites pour les systèmes diphasiques eau/huile et gaz/huile. Ces fonctions sont représentées sur la figure C.1.

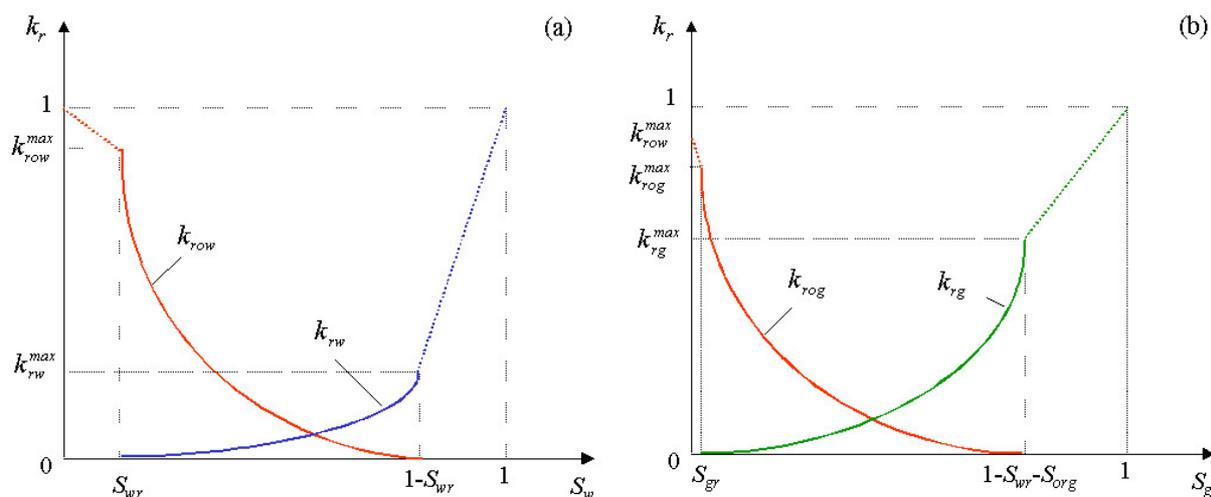


Figure C.1 : Fonction de perméabilité relative : (a) dans un système huile/eau, (b) dans un système gaz/huile

Les notations suivantes sont utilisées :

- ◆ k_{rw} et k_{rouw} sont les perméabilités relatives à l'eau et à l'huile respectivement dans un système huile/eau,
- ◆ k_{rg} et k_{rog} sont les perméabilités relatives à l'air et à l'huile respectivement dans un système gaz/huile,
- ◆ S_{wr} et S_{gr} sont les saturations résiduelles de l'eau et de l'air respectivement,
- ◆ S_{orw} et S_{org} sont les saturations résiduelles de l'huile respectivement dans un système eau/huile et un système gaz/huile,
- ◆ k_{rw}^{max} est la perméabilité relative à l'eau pour $S_w = 1 - S_{org}$,
- ◆ k_{gw}^{max} est la perméabilité relative à l'air pour $S_g = 1 - S_{wr} - S_{org}$,
- ◆ k_{rouw}^{max} est la perméabilité relative à l'huile pour $S_w = S_{wr}$ et $S_g = 0$,

♦ k_{rog}^{max} est la perméabilité relative à l'huile pour $S_w = S_{wr}$ et $S_g = S_{gc}$,

Les différentes courbes sont introduites dans le code de calcul en normalisant la saturation en eau et les perméabilités relatives k_{rw} et k_{row} pour un système eau/huile

$$\bar{S}_w = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr} - S_{orw}} \quad (C.1a)$$

$$\bar{k}_{rw} = k_{rw} / k_{rw}^{max} \quad (C.1b)$$

$$\bar{k}_{row} = k_{row} / k_{row}^{max} \quad (C.1c)$$

et la saturation en air et les perméabilités relatives k_{rg} et k_{rog} pour un système air/huile

$$\bar{S}_g = \frac{S_g - S_{gc}}{1 - S_{gc} - S_{wr} - S_{org}} \quad (C.2a)$$

$$\bar{k}_{rg} = k_{rg} / k_{rg}^{max} \quad (C.2b)$$

$$\bar{k}_{rog} = k_{rog} / k_{rog}^{max} \quad (C.2c)$$

Les fonctions de perméabilité relative peuvent être calculées en utilisant des modèles théoriques issus de la littérature combinés avec des informations relatives aux propriétés des sols (saturation résiduelle, profil hydrique, ...). La forme analytique des fonctions de perméabilité relative suivante est intégrée dans le code de calcul :

$$\bar{k}_{rw} = \bar{k}_{rw} (\bar{S}_w)^{nw} \quad (C.3a)$$

$$\bar{k}_{rg} = \bar{k}_{rg} (\bar{S}_g)^{ng} \quad (C.3b)$$

$$\bar{k}_{row} = \bar{k}_{row} (1 - \bar{S}_w)^{now} \quad (C.3c)$$

$$\bar{k}_{rog} = \bar{k}_{rog} (1 - \bar{S}_g)^{nog} \quad (C.3d)$$

avec nw , ng , now , nog sont des exposants à introduire dans le modèle.

Dans le cas où les courbes de perméabilité relative ne couvrent pas la totalité de l'intervalle des saturations, une extrapolation linéaire est réalisée automatiquement par le modèle (figure C.1).

C.1.2. Perméabilités relatives triphasiques

Les perméabilités relatives aux différentes phases en système triphasique sont calculées en interne sur la base des fonctions de perméabilité relative diphasique. Les perméabilités relatives diphasiques à l'air et à l'eau dépendent seulement des saturations en eau et en air respectivement. Par conséquent, le calcul de la perméabilité relative triphasique à l'eau est réalisé à partir de la courbe de perméabilité relative diphasique à l'eau en fonction de la saturation en eau dans le système huile/eau suivante :

$$k_{rw} = k_{rw}(S_w) \quad (C.4)$$

et celui de l'air est réalisé à partir de la courbe de perméabilité relative à l'air en fonction de la saturation en air dans le système air/huile suivante :

$$k_{rg} = k_{rg}(S_g) \quad (C.5)$$

Cependant, la perméabilité relative triphasique à l'huile est calculée en combinant les perméabilités relatives diphasiques à l'huile dans les deux systèmes huile/eau et huile/air. Le modèle SIMUSCOPP dispose de trois formulations différentes pour réaliser ce calcul :

C.1.2.1 Formulation à partir d'une construction géométrique

Cette formulation n'est pas basée sur la physique de l'écoulement multiphasique. Elle donne des iso-perméabilités linéaires de la phase huile. La figure C.2 illustre cette formulation à partir des courbes diphasiques de la perméabilité à l'huile dans une cellule où l'air et l'eau ont pour saturation S_w et S_g respectivement.

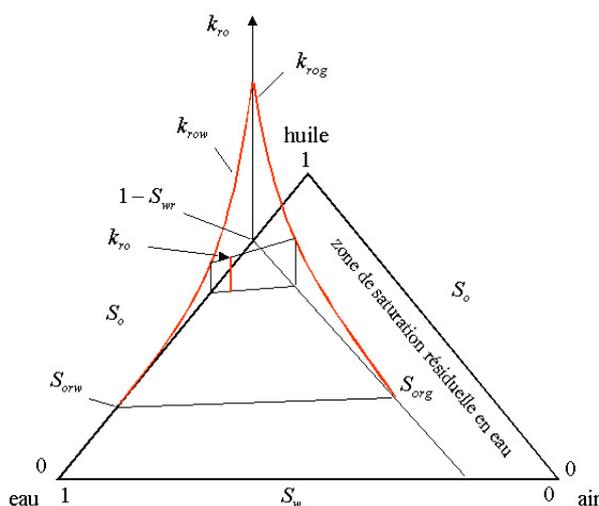


Figure C.2 : Formulation géométrique de la perméabilité triphasique de l'huile

La perméabilité relative à l'huile triphasique est donnée par l'expression suivante :

$$k_{ro}(S_w, S_g) = k_{row}(S_w) + [k_{rog}(S_g) - k_{row}(S_w)] \cdot \frac{S_g}{S_g^*} \quad (C.6)$$

avec $S_g^* = S_g + (S_w - S_{wr}) \cdot (1 - S_{wr} - S_{org}) / (1 - S_{wr} - S_{orw})$

C.1.2.2 Formulation utilisant le modèle de Stone I

Ce modèle a été adapté par Aziz et Settari (1979). Une saturation résiduelle en huile équivalente en système triphasique S_{om} est considérée dans le calcul de la perméabilité

relative. Cette saturation est calculée par une fonction linéaire des saturations en huile S_{orw} et S_{org} respectivement en systèmes diphasiques huile/eau et air/huile :

$$S_{om} = \bar{\alpha} S_{orw} + (1 - \bar{\alpha}) S_{org} \quad (C.7)$$

$$\text{avec } \bar{\alpha} = 1 - \frac{S_g}{1 - S_{wr} - S_{org}}$$

L'expression de la perméabilité relative triphasique sous une forme normalisée est donnée par :

$$k_{ro}(\bar{S}_w, \bar{S}_g) = \frac{\bar{S}_o}{k_{row}^{max}} \frac{k_{row}}{(1 - \bar{S}_w)} \frac{k_{rog}}{(1 - \bar{S}_g)} \quad (C.8)$$

La saturation effective en huile est donnée par

$$\bar{S}_o = \frac{S_o - S_{om}}{1 - S_{wr} - S_{om}} \quad (C.9)$$

et les expressions des saturations effectives en eau et en air données respectivement par les relations (C.1a) et (C.2a) deviennent

$$\bar{S}_w = \frac{S_w - S_{wr}}{1 - S_{wr} - S_{om}} \quad (C.10)$$

$$\bar{S}_g = \frac{S_g - S_{gc}}{1 - S_{gc} - S_{wr} - S_{om}} \quad (C.11)$$

C.1.2.3 Formulation utilisant le modèle de Stone II

Ce modèle a été aussi adapté par Aziz et Settari (1979). La perméabilité relative triphasique de l'huile est donnée par la relation suivante :

$$k_{ro}(S_w, S_g) = \max \left\{ 0, k_{row}^{max} \left[\left(\frac{k_{row}}{k_{row}^{max}} + k_{rw} \right) \left(\frac{k_{rog}}{k_{rog}^{max}} + k_{rg} \right) - (k_{rw} + k_{rg}) \right] \right\} \quad (C.12)$$

Bien que ce modèle soit largement utilisé dans le domaine de l'ingénierie pétrolière, il présente quelques inconvénients. En effet, cette formulation donne une réduction significative de la perméabilité relative à l'huile en présence d'une troisième phase même à des faibles saturations.

C.1.3. Pressions capillaires

La simulation du processus de migration de polluant en milieu poreux partiellement saturé nécessite l'introduction des courbes de pression capillaire. Ces relations permettent de décrire les différents contacts entre les phases fluides présentes (air/eau, air/huile et huile/eau).

Les fonctions de pression capillaire diphasiques en systèmes air/eau, air/huile et huile/eau respectivement sont exprimées par les relations suivantes

$$p_{cgw}(S_g) = p_g - p_w \quad (C.13a)$$

$$p_{cgo}(S_g) = p_g - p_o \quad (C.13b)$$

$$p_{cow}(S_w) = p_o - p_w \quad (C.13c)$$

Ces fonctions sont présentées sur les figures C.3, C.4 et C.5.

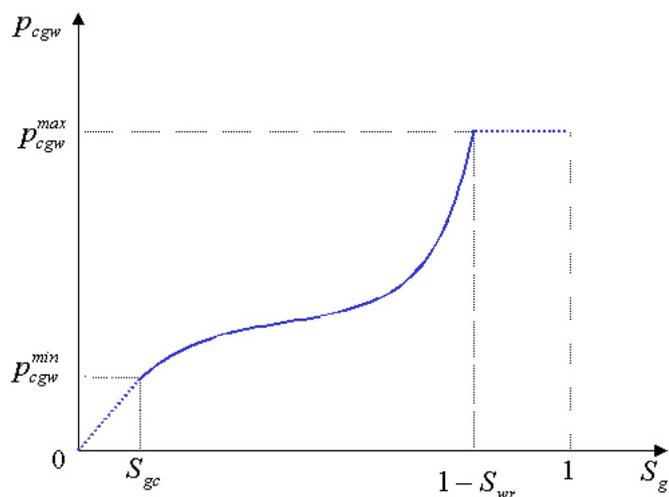


Figure C.3 : Courbe de pression capillaire dans un système diphasique air/eau

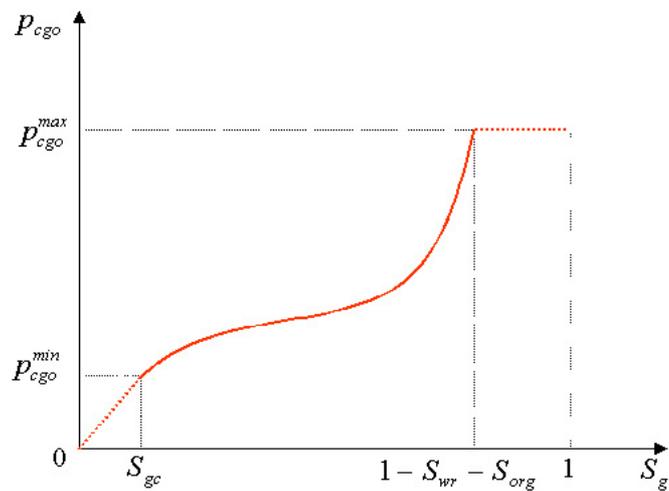


Figure C.4 : Courbe de pression capillaire dans un système diphasique air/huile

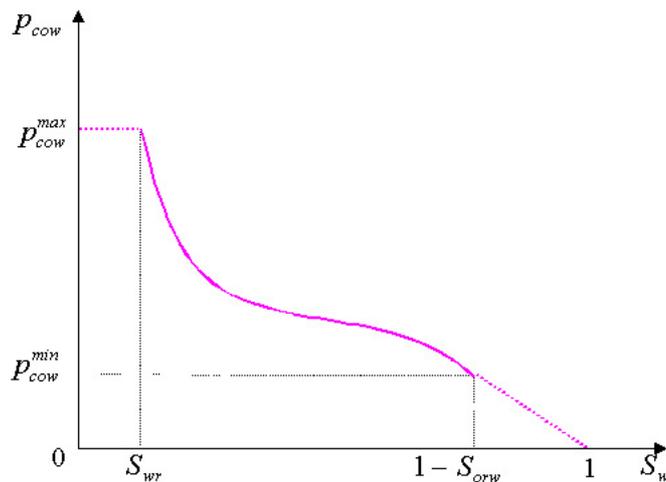


Figure C.5 : Courbe de pression capillaire dans un système diphasique huile/eau

Pour une description complète du système triphasique, les pressions des phases fluides (eau, air et huile) sont définies de la façon suivante :

- ◆ en absence de la phase huile, le système est décrit par la pression capillaire diphasique air/eau, $p_{cgw}(S_g)$.
- ◆ en présence de la phase huile, il n'y a aucun contact entre l'air et l'eau et la description du système est réduite aux seules pressions capillaires huile/eau, $p_{cow}(S_g)$, et air/huile, $p_{cgo}(S_g)$.

Dans des conditions triphasiques, le modèle SIMUSCOPP suppose que les pressions capillaires diphasiques restent fonction d'une seule saturation : la saturation en gaz pour les systèmes air/eau et air/huile, la saturation en eau ou en huile pour le système huile/eau. Etant donné que la pression en gaz est la pression de référence, les pressions en eau et en huile sont décrites par les relations suivantes :

$$p_w = p_g - \alpha(p_{cgo} + p_{cow}) - (1 - \alpha)p_{cgw} \quad (C.14a)$$

$$p_o = p_g - \alpha p_{cgo} - (1 - \alpha)(p_{cgw} - p_{cow}^{min}) \quad (C.14b)$$

avec $\alpha^* = \min\left(1, \frac{S_o}{S_{oc}}\right)$

S_{oc} est la saturation en huile critique. Par défaut, elle est égale à la saturation résiduelle en huile S_{org} . En dessous de cette saturation ($\alpha^* < 1$), la phase huile est considérée comme un fluide discontinu et sa pression est égale à la pression en eau, qui est obtenu au moyen de la pression capillaire diphasique air/eau. Par contre, si la saturation en huile est supérieure à S_{oc}

($\alpha^* \geq 1$), la phase huile est considérée comme un fluide continu, et le contact direct entre la phase aqueuse et gazeuse devient inexistant.

C.2. CONDITIONS INITIALES ET CONDITION AUX LIMITES

C.2.1. Calcul de l'état initial

Dans le modèle SIMUSCOPP, le calcul de l'état initial d'un cas de simulation donné est basé sur le concept de *trap*. Une *trap* est une partie du domaine de simulation où les propriétés du fluide et sa répartition initiale sont bien définies. La totalité du domaine de simulation peut être représentée par une seule *trap* ou subdivisée en plusieurs.

Une *trap* est constituée par un ensemble de mailles où il existe initialement un équilibre hydrodynamique et thermodynamique. De plus, il n'y a aucune contrainte d'équilibre entre deux *trap* différentes. Ceci peut être dû à l'absence d'échange entre elles. L'état initial est représenté par un système diphasique eau/gaz, sans aucune phase organique (polluant). L'état initial n'est pas un état d'équilibre, sauf dans le cas où le toit de la nappe serait plan. Dans le cas où le toit de la nappe serait incliné, un régime d'écoulement permanent est calculé, impliquant un débit d'eau à travers le modèle.

L'état initial est défini indépendamment dans chacune des *traps*. Une *trap* est définie en introduisant les paramètres suivants :

- la localisation de la *trap* dans le domaine de simulation
- la cote et la pente du toit de la nappe
- la pression initiale en gaz en une cote de référence
- la composition initiale des phases (eau, air, huile, solide) pour le cas compositionnel

Cette procédure permet le calcul automatique de toutes les variables (pression, saturations, fractions molaires dans les phases) sur l'ensemble du maillage. Cet état initial peut être modifié localement ou globalement par des conditions définies par l'utilisateur qui peut par exemple imposer une saturation initiale en huile de polluant dans un groupe de mailles.

Le champ de pression est calculé à partir de la valeur de la pression initiale à la cote de référence. Celle-ci est une pression en eau si la cote de référence est située en dessous du toit de la nappe et une pression en gaz si la cote de référence est au-dessus du toit de la nappe. A partir de la pression de référence, le modèle calcule en fonction de la profondeur, la pression

en eau dans tout le modèle et la pression en gaz dans la zone non saturée. La pression est calculée ensuite par interpolation au centre de chaque maille.

Les saturations initiales sont calculées de telle manière que les forces de gravité et les forces capillaires sont en équilibre. Ceci n'empêche pas un éventuel écoulement horizontal dans la zone de transition (figure C.8) entre deux mailles qui ont une différence de pression capillaire gaz/eau ou un niveau de toit de la nappe différent. Les mailles sont classées en trois zones, selon la position de leur centre de maille.

- ◆ la zone saturée en dessous du toit de la nappe
- ◆ la zone de transition où la pression en eau devient inférieure à celle du gaz à cause des forces capillaires. Cette zone est composée de la frange capillaire où le milieu poreux est quasiment saturé en eau, et d'une zone où la saturation en eau décroît vers la saturation résiduelle. Connaissant la pression en eau et en gaz à une cote donnée, la saturation en gaz dans la zone de transition est calculée à partir de la courbe de pression capillaire,

$$p_{c_{gw}}(S_g) = p_g - p_w \cdot$$
- ◆ la zone non saturée où la saturation en eau est irréductible.

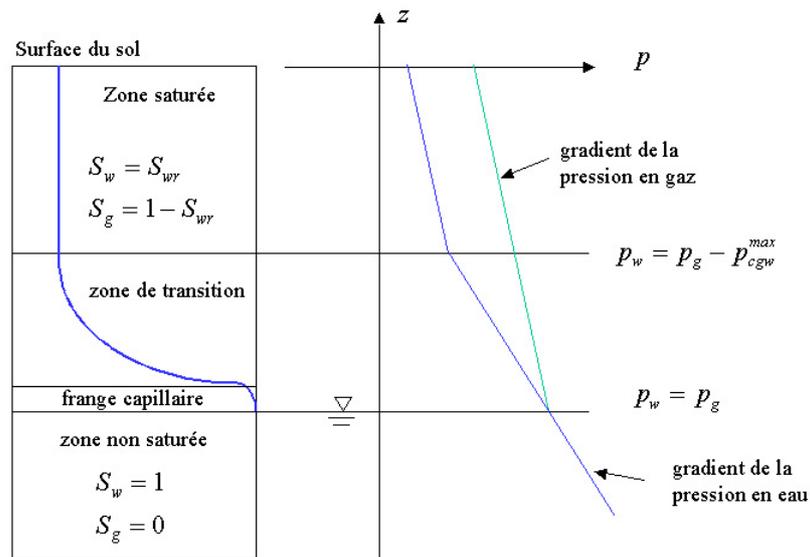


Figure C.6 : Calcul de l'état initial dans le modèle SIMUSCOPP

C.2.2. Conditions aux limites

Les conditions aux limites permettent de définir les contraintes imposées au niveau des limites du domaine de simulation, en décrivant les échanges avec le milieu extérieur. Le modèle SIMUSCOPP dispose de deux types de conditions aux limites. La première est une condition aux limites de Dirichlet où la pression en gaz (variable primaire) est imposée au

niveau de l'interface de la limite. Pratiquement, la pression est fixée sur un milieu extérieur infini (ensemble de mailles de grandes dimensions) afin d'assurer que la pression reste constante tout au long de la simulation. Ce milieu extérieur est caractérisé par une cote et une pression de référence, une composition globale et des relations constitutives (perméabilité relative, pression capillaire) spécifiques. Notons que cette condition permet d'avoir un flux de masse dans les deux sens (entrant ou sortant), sauf si ceci est empêché par l'utilisateur.

La deuxième est une condition aux limites de Newman où un flux d'une phase donnée ou un groupe de phases est maintenu au moyen d'un terme puits/source. Par convention, un flux nul indique qu'il s'agit d'une limite fermée ne permettant aucun échange avec le milieu extérieur, un flux positif indique que le flux de masse s'effectue de la limite vers le milieu extérieur et un flux négatif signifie que le flux s'effectue du milieu extérieur vers l'intérieur du modèle.

Une composition externe doit être spécifiée dans le cas d'un flux imposé négatif ou une pression imposée.

Ces conditions sont traduites dans les équations du modèle par des termes puits/sources associés aux cellules limites du maillage. Les limites peuvent être de deux types :

- facettes : il s'agit de facettes d'une ou plusieurs cellules. L'écoulement est supposé être linéaire entre la facette et le centre de la cellule.
- puits : ils sont perforés dans une ou plusieurs cellules. L'écoulement est supposé être radial.

Ces deux types de limite sont traités d'une façon analogue. La seule différence réside dans le calcul de leur transmissivité.

Pour une cellule limite, le flux massique (entrant ou sortant) de la phase β de la facette j vers le centre i de cette cellule est calculé par (figure C.8) :

$$Q_{\beta j} = PI_j \cdot \left(\frac{k_{r\beta} \cdot \rho_{\beta}}{\mu_{\beta}} \right) \cdot (P_{\beta i} - P_{\beta j}) \quad (C.15)$$

avec PI_j est l'index de productivité ou transmissivité entre la facette et le centre de la cellule limite. La mobilité de la phase β ($\lambda_{\beta} = k_{r\beta} / \mu_{\beta}$) est prise en amont (au point i pour un flux sortant et au point j pour un flux entrant). Le flux imposé est distribué sur les cellules de la limite en fonction de la mobilité des phases. Autrement dit la différence de pression ($P_{\beta i} - P_{\beta j}$) est supposée être la même pour toutes les cellules et les phases. Ce modèle ne nécessite pas de calcul itératif particulier

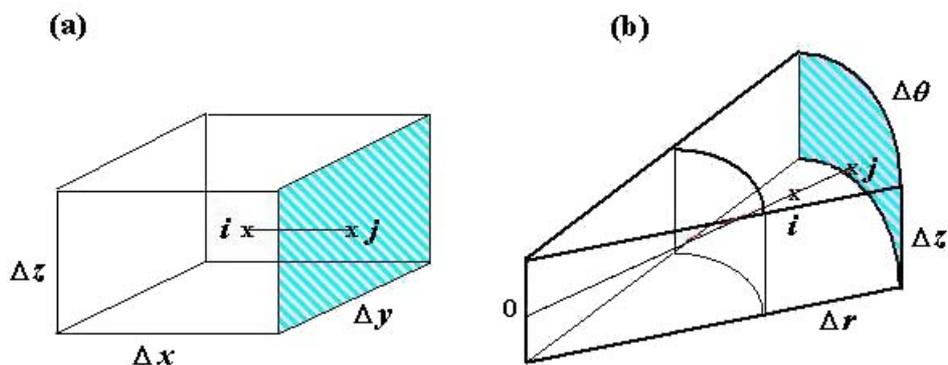


Figure C.7 : Calcul de l'index de productivité dans le modèle SIMUSCOPP : (a) maillage cartésien, (b) maillage radial

La transmissivité dans une direction donnée est calculée par la loi de Darcy :

$$PI = \frac{k \cdot S}{d_{ij}} \quad (C.16)$$

avec k est la perméabilité dans la direction choisie, S est la surface de la cellule où la condition à la limite est appliquée, d_{ij} est la distance entre le centre de la cellule du maillage i et le centre de la facette j .

C.3. TECHNIQUES DE RESOLUTION NUMERIQUE

Les équations (2.1) et (2.2) sont généralement de types paraboliques, et deviennent hyperboliques dans le cas d'un flux de masse purement convectif. Dans cette section, nous présentons une description synthétique des techniques numériques pour la mise en œuvre du modèle mathématique et les fonctionnalités du modèle SIMUSCOPP.

C.3.1. Variables primaires et secondaires

La description d'un système multiphasique et multiconstituant en équilibre local, nécessite la définition des variables primaires. En plus de ces variables primaires, des variables secondaires doivent être définies pour la résolution des équations de conservation. Ces variables secondaires traduisent les propriétés thermodynamique et de transport telles que la densité, la perméabilité relative, les viscosités et les fractions massiques. Le choix des variables primaires est fait de telle manière à ce que les variables secondaires puissent être calculées en fonction de ces variables primaires.

Dans le code de calcul SIMUSCOPP, les variables primaires sont la pression en gaz et les saturations en gaz et eau pour l'écoulement triphasique (gaz-eau-NAPL) et les concentrations

en constituants pour le transport. En condition d'équilibre local entre phases, le choix de ces variables permet de définir totalement l'état du système, et toutes les variables secondaires sont déterminées à partir des variables primaires. En système multiphasique, la concentration de chaque constituant dans chaque phase est déterminée en considérant l'équilibre local. En effet, la concentration d'un constituant dans la phase gazeuse et la phase organique est déterminée respectivement à partir de la pression de saturation de la phase organique et en utilisant la constante de la loi de Henry pour l'équilibre gaz/eau à une température donnée.

C.3.2. Discrétisation des équations

En considérant un élément l de volume V_l et de surface Γ_l , l'équation (2.2) de conservation de masse peut s'écrire sous la forme intégrale suivante :

$$\frac{d}{dt} \int_{V_l} M^k dV_l = \int_{\Gamma_l} \mathbf{F}^k \cdot \mathbf{n} d\Gamma_l + \int_{V_l} Q^k dV_l \quad (C.17)$$

avec k peut être un de ces constituants : air (a), eau (w), espèce chimique (c), M^k est la masse du constituant k par unité de volume du milieu poreux, \mathbf{F}^k est le flux total du constituant k dans V_l , \mathbf{n} est un vecteur normal unitaire orienté vers l'extérieur de l'élément et Q^k est le taux de production du constituant k par unité de volume. Les quantités M^k et \mathbf{F}^k s'expriment par :

$$M^k = \begin{cases} \varepsilon \sum_{\beta=1}^{N_p} \rho_\beta \cdot S_\beta \cdot x_\beta^k & \text{pour } k = a, w \\ \varepsilon \sum_{\beta=1}^{N_p} \rho_\beta \cdot S_\beta \cdot x_\beta^c + (1 - \varepsilon) \cdot \rho_r \cdot q_r^c & \text{pour } k = c \end{cases} \quad (C.18)$$

$$\mathbf{F}^k = \sum_{\beta=1}^{N_p} (\rho_\beta \cdot x_\beta^k \cdot \mathbf{u}_\beta + \mathbf{J}_\beta^k) \quad (C.19)$$

avec β désigne les trois phases fluides mobiles considérées dans le VER, à savoir : aqueuse (w), NAPL (o) et gazeuse (g).

Dans le modèle SIMUSCOPP, les équations de conservation de masse sont discrétisées dans l'espace en utilisant un schéma de type volumes finis (Le Thiez et Ducreux, 1994, Le Thiez et al., 1995 ; Schäfer et al., 1998, Benremita et Schäfer, 2001). Dans cette approche, le terme d'accumulation de masse dans l'équation (C.17) est discrétisé par :

$$\frac{d}{dt} \int_{V_l} M^k dV_l = \frac{d}{dt} (V_l M_l^k) \quad (C.20)$$

avec M_l^k est la valeur moyenne de M^k sur le volume V_l . De la même façon, le terme source dans l'équation (C.17) s'écrit :

$$\int_{V_l} Q^k dV_l = Q_l^k V_l \quad (C.21)$$

L'intégrale de surface dans l'équation (C.17) est exprimé comme la somme des moyennes sur les surfaces discrètes connectant l'élément l avec les autres éléments voisins m :

$$\int_{\Gamma_l} \mathbf{F}^k \cdot \mathbf{n} d\Gamma_l = \sum_m A_{lm} F_{lm}^k \quad (C.22)$$

avec A_{lm} est l'aire de l'interface entre les éléments l et m , et F_{lm}^k est le flux du constituant k depuis l'élément l vers l'élément m .

Le modèle SIMUSCOPP dispose de deux schémas numériques. Le premier est un schéma implicite en pression et explicite en saturation et concentration. Il est désigné par IMPEM. C'est un schéma rapide, mais peut être instable, nécessitant ainsi des petits pas de temps. Le deuxième est un schéma purement implicite pour toutes les variables du système.

La résolution du système non linéaire correspondant peut être réalisée par deux méthodes différentes :

- ◆ Une résolution simultanée du système global, conduisant à une résolution d'un système linéaire de N inconnues par maille. Cette procédure est désignée par SOLSS. Ce schéma assure une stabilité numérique pour une simulation performante de l'écoulement multiphasique. Néanmoins, c'est une méthode très coûteuse en temps de calcul, et son utilisation devrait être réservée pour les problèmes fortement transitoires (pompage, ...). Un autre inconvénient de cette méthode est d'introduire de la dispersion numérique.
- ◆ Une résolution d'un système linéaire quasi-similaire où des termes de la matrice originale sont remplacés par des zéros. Ceci permet de résoudre séquentiellement des systèmes linéaires avec seulement une variable par maille. Cette procédure est désignée par IMPIM. Elle présente l'avantage d'être plus rapide que la méthode SOLSS.

Dans le cas d'un schéma purement implicite, et en utilisant les différences finies de premier ordre pour discrétiser le terme instationnaire, l'équation de conservation de masse peut être écrite sous forme discrétisée en terme de résidu en chaque constituant dans chaque élément :

$$R_l^{k(t+\Delta t)} \cong M_l^{k(t+\Delta t)} - M_l^{k(t)} - \frac{\Delta t}{V_l} \cdot \left(\sum_m A_{lm} F_{lm}^{k(t+\Delta t)} + V_l Q_l^{k(t+\Delta t)} \right) = 0 \quad (C.23)$$

Pour un domaine discrétisé en N éléments volumiques, l'équation (C.23) représente un système de $3 \times N$ équations couplées et non linéaires. Les inconnues sont les $3 \times N$ variables primaires au temps $t + \Delta t$. La linéarisation du système d'équations est réalisée par la méthode itérative de Newton-Raphson.

C.3.3. Linéarisation par la méthode de Newton-Raphson

Les relations non linéaires de conservation de la masse dans l'équation (C.23) sont linéarisées en utilisant une technique itérative de Newton-Raphson. C'est une technique puissante qui a été largement utilisée pour la résolution des systèmes non linéaires. En partant d'une solution initiale adéquate, cette méthode généralement converge quadratiquement vers la solution. Notons par \mathbf{X} le vecteur des variables primaires, l'équation (C.23) peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{R}(\mathbf{X}) = \mathbf{0} \quad (C.24)$$

avec \mathbf{R} est un vecteur de résidus en constituant de dimension $3 \times N$. En faisant un développement en séries de Taylor de l'équation (C.24) autour d'une solution hypothétique, \mathbf{X}^{p+1} , et en négligeant les termes d'ordre supérieur, on obtient

$$\mathbf{R}(\mathbf{X}^{p+1}) \approx \mathbf{R}(\mathbf{X}^p) + \left(\frac{\partial \mathbf{R}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} \right)^p (\mathbf{X}^{p+1} - \mathbf{X}^p) \quad (C.25)$$

avec p est le numéro de l'itération. Du fait que les résidus à l'itération $p+1$ doivent s'annuler, la relation (C.25) conduit à l'équation matricielle linéaire suivante :

$$\left[\left(\frac{\partial \mathbf{R}(\mathbf{X})}{\partial \mathbf{X}} \right)^p \right] [\mathbf{X}^{p+1} - \mathbf{X}^p] = [-\mathbf{R}(\mathbf{X}^p)] \quad (C.26)$$

L'équation (C.26) représente un système linéaire de $3 \times N$ équations. Ces équations peuvent être écrites sous forme matricielle comme suit :

$$\begin{bmatrix} \mathbf{Y}_{1,1} & \mathbf{Y}_{1,2} & \mathbf{Y}_{1,3} & \cdots & \mathbf{Y}_{1,N} \\ \mathbf{Y}_{2,1} & \mathbf{Y}_{2,2} & \mathbf{Y}_{2,3} & \cdots & \mathbf{Y}_{2,N} \\ \mathbf{Y}_{3,1} & \mathbf{Y}_{3,2} & \mathbf{Y}_{3,3} & \cdots & \mathbf{Y}_{3,N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \mathbf{Y}_{N,1} & \mathbf{Y}_{N,2} & \mathbf{Y}_{N,3} & \cdots & \mathbf{Y}_{N,N} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \Delta \mathbf{X}_1 \\ \Delta \mathbf{X}_2 \\ \Delta \mathbf{X}_3 \\ \vdots \\ \Delta \mathbf{X}_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\mathbf{R}_1 \\ -\mathbf{R}_2 \\ -\mathbf{R}_3 \\ \vdots \\ -\mathbf{R}_N \end{bmatrix} \quad (C.27)$$

avec $[\mathbf{Y}]$ est la matrice jacobienne, $[\Delta \mathbf{X}]$ est le vecteur des inconnues de variations dans les variables primaires dans chaque élément à l'itération précédente, et $[\mathbf{R}]$ est le vecteur des résidus en chaque constituants dans chaque élément.

Chaque élément de la matrice jacobienne, \mathbf{Y} , est une sous-matrice de dimension 3×3 . Les termes diagonaux (\mathbf{Y}_{ll}) représentent les dérivées partielles des résidus dans un élément par rapport aux variables primaires dans l'élément. Pour un élément l dont les variables primaires sont p_g , S_g et S_w (système triphasique gaz-eau-NAPL), la sous-matrice \mathbf{Y}_{ll} s'écrit :

$$\mathbf{Y}_{l,l} = \begin{bmatrix} \frac{\partial R_l^{w(t+\Delta t)}}{\partial p_{g,l}} & \frac{\partial R_l^{w(t+\Delta t)}}{\partial S_{g,l}} & \frac{\partial R_l^{w(t+\Delta t)}}{\partial S_{w,l}} \\ \frac{\partial R_l^{a(t+\Delta t)}}{\partial p_{g,l}} & \frac{\partial R_l^{a(t+\Delta t)}}{\partial S_{g,l}} & \frac{\partial R_l^{a(t+\Delta t)}}{\partial S_{w,l}} \\ \frac{\partial R_l^{c(t+\Delta t)}}{\partial p_{g,l}} & \frac{\partial R_l^{c(t+\Delta t)}}{\partial S_{g,l}} & \frac{\partial R_l^{c(t+\Delta t)}}{\partial S_{w,l}} \end{bmatrix} \quad (C.28)$$

Les dérivées partielles dans l'expression (C.28) sont calculées numériquement par l'incrémentation successive de chacune des variables primaires. En effet, une fois les variables primaires incrémentées, les variables secondaires sont recalculées à leur tour, et une nouvelle valeur du vecteur de résidus $R_l^{k(t+\Delta t)}$ est déterminée par l'équation (C.23) en utilisant les valeurs des variables primaires et secondaires. La dérivée partielle est alors calculée en soustrayant la valeur ancienne de $R_l^{k(t+\Delta t)}$ à la valeur incrémentée, et en divisant par l'incrément de la variable primaire.

Les sous-matrices extra-diagonales $\mathbf{Y}_{l,m}$ dans la matrice jacobienne contiennent des dérivées partielles des résidus dans l'élément l par rapport aux variables primaires de l'élément m . La sous-matrice $\mathbf{Y}_{l,m}$ est :

$$\mathbf{Y}_{l,m} = \begin{bmatrix} \frac{\partial R_l^{w(t+\Delta t)}}{\partial p_{g,m}} & \frac{\partial R_l^{w(t+\Delta t)}}{\partial S_{g,m}} & \frac{\partial R_l^{w(t+\Delta t)}}{\partial S_{w,m}} \\ \frac{\partial R_l^{a(t+\Delta t)}}{\partial p_{g,m}} & \frac{\partial R_l^{a(t+\Delta t)}}{\partial S_{g,m}} & \frac{\partial R_l^{a(t+\Delta t)}}{\partial S_{w,m}} \\ \frac{\partial R_l^{c(t+\Delta t)}}{\partial p_{g,m}} & \frac{\partial R_l^{c(t+\Delta t)}}{\partial S_{g,m}} & \frac{\partial R_l^{c(t+\Delta t)}}{\partial S_{w,m}} \end{bmatrix} \quad (C.29)$$

Naturellement, si l'élément l n'est pas connecté à l'élément m , alors toutes les dérivées partielles dans (C.29) seront nulles. Pour cette raison, la matrice jacobienne présente généralement une structure creuse avec plusieurs zones remplies de zéros.

Les dérivées partielles dans l'expression (C.29) sont calculées de la même manière que celles de l'expression (C.24). Notons que les dérivées partielles dans (C.28) et (C.29) sont évaluées à l'itération p .

Le vecteur de variations des variables primaires dans (C.27) consiste en N sous-vecteurs de 3 termes. Pour un élément l dans lequel les variables primaires sont p_g , S_g et S_w , le vecteur $\Delta \mathbf{X}_l$ est écrit :

$$\Delta \mathbf{X}_l = \begin{bmatrix} p_{g,l}^{p+1} - p_{g,l}^p \\ S_{g,l}^{p+1} - S_{g,l}^p \\ S_{w,l}^{p+1} - S_{w,l}^p \end{bmatrix} \quad (C.30)$$

Le vecteur des résidus ($-\mathbf{R}_l$) dans l'équation (C.27) consiste également en N sous-vecteurs de 3 termes. Pour un élément l , il s'écrit sous la forme suivante :

$$-\mathbf{R}_l = \begin{bmatrix} -R_l^{w(t+\Delta+t)}(\mathbf{X}^p) \\ -R_l^{a(t+\Delta+t)}(\mathbf{X}^p) \\ -R_l^{c(t+\Delta+t)}(\mathbf{X}^p) \end{bmatrix} \quad (C.31)$$

Dans l'expression (C.31), chaque terme résiduel est évalué à l'itération p . Au début de chaque pas de temps, les valeurs de \mathbf{X} obtenues à la fin du pas de temps précédent sont utilisées comme solution initiale pour la première itération.

C.3.3.1 Résolution du système linéaire

Le système linéaire est résolu soit par une méthode directe (algorithme de Gauss) ou bien par des méthode itératives (méthode du gradient conjugué avec différents préconditionnements).

- ◆ Méthode de résolution directe (GAUSS-D4) : cette méthode est totalement sûre mais très coûteuse en espace mémoire, et ne devrait pas être utilisée pour un nombre de mailles supérieur à 1000. Elle peut être utilisée soit avec un schéma temporel explicite soit un schéma implicite, et en maillage régulier avec le schéma à cinq points.
- ◆ Méthode de surrelaxation : cette méthode itérative est dédiée au système linéaire à une équation par maille (méthode de résolution IMPEM ou IMPIM). Cette méthode est peu coûteuse en ressource mémoire et temps de calcul.
- ◆ Algorithme CGS (Conjugate Gradient Squared Algorithm) : cette méthode est peu coûteuse en mémoire. Elle est spécialement orientée aux calculateurs vectoriels.
- ◆ Algorithme CGS avec préconditionnement : cette méthode est similaire à la méthode précédente. Elle utilise un algorithme de préconditionnement basé sur la programmation scalaire, ce qui la rend adéquate aux calculateurs scalaires.

En pratique, la définition de la méthode de résolution du système linéaire est fonction de la méthode de discrétisation utilisée. En effet, si le schéma utilisé est de type IMPEM, la méthode de résolution doit être définie pour l'équation de pression, si le schéma employé est de type IMPIM, il est nécessaire de préciser la méthode de résolution pour chaque type d'équation (pression, saturation, concentrations) ; enfin si le schéma est de type SOLSS, une seule méthode doit être expliciter pour la résolution du système linéaire global.

C.3.3.2 Critères d'arrêt d'itérations de Newton

Le contrôle du processus itératif de Newton est réalisé à l'aide de deux paramètres : le nombre maximum d'itérations fixé par l'utilisateur et le critère de convergence. Trois critères de convergence différents peuvent être utilisés :

- ◆ Un bilan de masse local (CELL-BAL) : c'est un critère de Newton pur ; les itérations sont répétées jusqu'à que tous les résidus (erreur sur la masse de chaque constituant sur chaque élément) sont réduits à de petites fractions des termes d'accumulation.

$$\left[\frac{R_l^{k(t+\Delta t)}(\mathbf{X}^{p+1})}{M_l^{k(t+\Delta t)}(\mathbf{X}^{p+1})} \right] \leq \varepsilon_1 \quad (C.32)$$

Une valeur typique pour ce critère de convergence ε_1 est de l'ordre de 10^{-5} . Ce critère nécessite un grand nombre d'itérations de Newton (probablement à cause de quelques cellules particulières ou un groupe de cellules sans importance)

- ◆ Un bilan de masse global (GLOB-BAL) : c'est un critère de bilan cumulatif par constituant sur la totalité du domaine de simulation. L'utilisation de ce critère est moins coûteuse en temps de calcul (nombre d'itérations plus faible). La valeur du bilan cumulatif typique est de 0,001.

Un bilan de volume local (VOL-BAL) : ce critère de convergence utilise un schéma conservatif (pas de déficit de masse du constituant). Les itérations sont réalisées classiquement avec l'un des deux critères précédents, jusqu'à que cent fois (100×) le critère de convergence est atteint, ensuite les compositions et les saturations sont calculées à l'aide d'une itération de « flash ». Le volume total des fluides dans le modèle résultant doit être égal au volume de pore. La différence relative est le bilan volumique, qui devient le nouveau critère de convergence. S'il n'est pas vérifié, une nouvelle itération classique est effectuée, et ainsi de suite.

C.3.3.3 Gestion du pas de temps

SIMUSCOPP utilise un algorithme de pas de temps adaptatif pour choisir un pas de temps qui permet à la méthode de Newton de converger assez rapidement. Le pas de temps initial est choisi par l'utilisateur. Le calcul du pas de temps suivant est réalisé à l'aide d'un algorithme basé sur le pas de temps précédent et les variations des inconnues sur l'itération précédente. Si la convergence sur un pas de temps n'est pas obtenue avec le nombre d'itérations spécifié (8 par défaut), le pas de temps est réduit par un facteur défini par l'utilisateur, et une nouvelle itération est effectuée. Tout échec dans la résolution du système linéaire (ex. bilan de masse

incorrect, valeurs aberrantes ou variations excessives des variables) ou dans le calcul des variables secondaires, conduit à une réduction automatique du pas de temps et à une nouvelle itération. Si la convergence est obtenue en moins d'itérations que celles spécifiées (généralement 4 à 5), alors le pas de temps suivant est automatiquement multiplié par un facteur défini par l'utilisateur. A la fin de la simulation, un fichier informatique contenant les résultats de la simulation est écrit. Ce fichier comprend les valeurs de toutes les variables primaires dans tous les éléments du domaine de simulation, lesquelles peuvent être utilisées comme conditions initiales pour la continuation de la simulation.

ANNEXE D : METHODES DE CALCUL POUR LES ESSAIS DE SORPTION

Les éléments de calcul présentés ci-dessous sont extraits de la thèse de Razakarisoa (1990). Dans les essais de rétention (*cf.* § 2.1.2.2 et 4.2), la concentration C_0 à l'entrée de la colonne devrait être constante au cours de l'expérience, mais dans la pratique, des fluctuations de concentration apparaissent. Ainsi pour le calcul de C/C_0 , nous supposons que C_0 varie linéairement entre deux prélèvements successifs à la sortie de la colonne. En supposant qu'une concentration C_0 mesurée à l'instant t à l'entrée arrive à la sortie à l'instant $t + t_{0,5}$, alors à chaque concentration $C(t)$ est associée une concentration $C_0(t - t_{0,5})$.

Dans les courbes de sortie $C/C_0 = f(V/V_p)$ obtenues lors des essais de rétention, V représente le volume d'eau écoulé et V_p le volume de pores de la colonne de milieu poreux. Dans le cas d'injection d'un traceur, le volume de pores est égal au volume de liquide écoulé depuis l'injection jusqu'à ce que le rapport C/C_0 vaille 0,5. Il correspond au temps de passage ($t_{0,5}$) dans la colonne.

Les essais de traçage réalisés dans une colonne de laboratoire remplie de sable H2F ont permis de déterminer les valeurs suivantes : volume de pores $V_p = 2500 \text{ ml}$; porosité cinématique $\varepsilon = 0,4$; coefficient de dispersion longitudinale $D_L = 1,4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$; dispersivité longitudinale $\alpha_L = 9,55 \times 10^{-4} \text{ m}$.

Deux méthodes ont été utilisées pour calculer les concentrations du soluté sur la phase solide S_s . La première est basée sur le bilan de masse, et la seconde par différence.

D.1. METHODE PAR BILAN (METHODE 1)

Désignons respectivement par $M_{inj}(t)$, $M_{el}(t)$, $M_{ex}(t)$ et $M_{fix}(t)$ les masses de TCE injecté dans la colonne, élué depuis le début de l'essai jusqu'à l'instant t , existant sous forme dissoute dans la colonne et fixée sur la matrice solide. Nous avons les relations suivantes :

$$M_{inj}(t) = V \cdot C_0 \quad (C.1)$$

$$M_{el}(t) = \int_0^V C \cdot dV \quad (C.2)$$

$$M_{ex}(t) = V_p \cdot C_0 \quad (C.3)$$

Le calcul de l'intégrale (C.2) par la méthode des trapèzes donne la valeur approchée suivante :

$$M_{\acute{e}l}(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n (C_{i+1} + C_i)(V_{i+1} - V_i) \quad (C.4)$$

En milieu poreux partiellement saturé, le calcul de la masse existante dans la colonne M_{ex} doit tenir compte de la quantité qui s'est volatilisée. En supposant que l'équilibre soit atteint dans la colonne, nous pouvons donc écrire :

$$M_{ex}(t) = V_p \cdot C_0 + H \cdot V_{air} \cdot C_0 \quad (C.5)$$

où H est la constante de Henry adimensionnelle et V_{air} est le volume d'air dans la colonne.

Ainsi, nous écrivons :

$$M_{fixée}(t) = M_{inj} - M_{\acute{e}l}(t) - M_{ex}(t) \quad (C.6)$$

Nous pouvons donc déduire la masse de TCE S_s retenue sur la matrice solide :

$$S_s = \frac{M_{fix}(t)}{M_{ss}} \quad (C.7)$$

avec M_{ss} est la masse du sable sec. Les intégrales sont calculées par la méthode des trapèzes.

D.2. METHODE PAR DIFFERENCE (METHODE 2)

Il est aussi possible de déterminer la masse fixée sur le sable en comparant la différence d'aire entre la courbe de sortie du traceur et celle de l'échantillon. Cette différence nous donne directement la masse recherchée.

APPROCHE EXPÉRIMENTALE ET SIMULATION NUMÉRIQUE DU TRANSFERT DE SOLVANTS CHLORÉS EN AQUIFÈRE ALLUVIAL CONTRÔLÉ

RESUME

Dans le but d'approfondir la compréhension des mécanismes complexes de pollution des eaux souterraines par des solvants chlorés, il est indispensable de mieux appréhender les processus physico-chimiques de transfert de masse entre phases et les phénomènes d'échanges entre les différents compartiments du milieu souterrain et l'atmosphère.

Des expériences ont été menées sur la plate forme expérimentale contrôlée SCERES de dimensions $25\text{ m}\times 12\text{ m}\times 3\text{ m}$ reconstituant un aquifère alluvial. Elles ont montré que le développement et la distribution du panache des vapeurs de solvants chlorés sont fortement influencés par la température, l'advection par effet de densité et le flux de masse vers l'atmosphère. Cette pollution par les vapeurs peut engendrer une contamination significative de la nappe par dispersion verticale à travers la frange capillaire, et une contamination plus intense par lessivage des vapeurs avec des flux de plusieurs dizaines de fois plus importants.

La validation du code de calcul SIMUSCOPP sur la base des résultats de ces expériences a permis, d'une part, de tester le modèle numérique en montrant dans quelle mesure il est capable de reproduire les concentrations observées, et d'autre part, de montrer l'intérêt de la modélisation numérique ainsi que ses limites.

Mots clés : milieu poreux, pollution, solvants chlorés, transfert de masse, modèle numérique multiphasique.

EXPERIMENTAL APPROACH AND NUMERICAL SIMULATION OF CHLORINATED SOLVENTS TRANSFER IN A CONTROLLED ALLUVIAL AQUIFER

ABSTRACT

With the objective of the better understanding of the complex mechanisms of groundwater pollution by chlorinated solvents, it is essential to apprehend the physico-chemical processes of mass transfer between phases and the exchange phenomena between the various compartments of the subsurface medium and atmosphere.

Experiments were undertaken on controlled experimental platform SCERES with dimensions $25\text{m}\times 12\text{m}\times 3\text{m}$ reconstituting an alluvial aquifer. It is observed that the development and the distribution of the chlorinated solvent vapor plume are strongly influenced by the temperature, density-induced advection and mass flux towards the atmosphere. This pollution by the vapor can cause a significant contamination of the water table by vertical dispersion through the capillary fringe, and a more intense contamination by vapor leaching with flux of several tens times more significant.

Validation of multiphase model SIMUSCOPP on the basis of the results of these experiments allowed, on one hand, to test the model under which condition it is capable of reproducing the observed concentrations and, on the other hand, to show the potentials as well as the limits of numerical modeling.

Keywords: porous media, pollution, chlorinated solvents, mass transfer, multiphase numerical model.