

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR STRASBOURG  
INSTITUT DE MECANIQUE DES FLUIDES ET DES SOLIDES UMR 7507 ULP-CNRS  
INSTITUT FRANCO-ALLEMAND DE RECHERCHE SUR L'ENVIRONNEMENT, ANTENNE DE STRASBOURG

## THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG**  
Spécialité : Mécanique des fluides

par

**Martine BOHY**

**CARACTERISATION DE SOURCES DE POLLUTION COMPOSEES D'UN MELANGE DE  
SOLVANTS CHLORES EN AQUIFERE ALLUVIAL**

Expérimentations en laboratoire et sur site contrôlé  
associées à la simulation numérique

Soutenance le 6 octobre 2003 devant le jury constitué de :

MM.	L. ZILLIOX	Directeur de thèse
	G. SCHÄFER	Directeur de thèse
	B. FRITZ	Rapporteur interne
	H. BERTIN	Rapporteur externe
	H. HÖTZL	Rapporteur externe
	J.L. MERCIER	Examineur



Thèse préparée au sein  
du Groupe d'Animation de la Recherche  
"IFARE" de l'IMFS





## AVANT-PROPOS

---

Les travaux qui ont fait l'objet de cette thèse ont été effectués sous la responsabilité de Lothaire Zilliox et Gerhard Schäfer, dans le cadre de l'opération de recherche "Localisation et caractérisation des zones sources de solvants chlorés", au sein du Groupe d'Animation de la Recherche "IFARE<sup>1</sup>" de l'IMFS<sup>2</sup>, UMR 7507 ULP-CNRS, dirigé par Yves Rémond.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs Lothaire Zilliox, Directeur de Recherche du CNRS et Gerhard Schäfer, Maître de conférences à L'ULP de Strasbourg, qui m'ont permis d'effectuer ces travaux dans les meilleures conditions.

Je remercie également Messieurs Henri Bertin, Directeur de Recherche au CNRS de Bordeaux, Bertrand Fritz, Directeur de Recherche au CNRS de Strasbourg, Heinz Hötzl, Professeur à l'Université de Karlsruhe, et Jean-Luc Mercier, Professeur à l'université Louis Pasteur de Strasbourg, d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je remercie Messieurs Paul Muntzer et Olivier Razakarisoa, Ingénieurs de Recherche au CNRS, pour leur soutien, leurs conseils et leur grande disponibilité.

Mes remerciements vont également à Ingrid Pollet, Chercheur en thèse, Muriel Eichhorn, Documentaliste et Marie-Ange Moser, Chargée de communication, pour les instants privilégiés passés autour d'un café, permettant de prendre du recul et de replacer ces travaux de thèse dans un contexte plus global.

J'adresse ma profonde gratitude à Claude Veit, Responsable de l'atelier de mécanique de l'IMFS, Christiane Ott, Technicienne au CNRS et Joseph Rapp, Assistant Ingénieur au CNRS, pour leur précieuse aide technique quant aux travaux sur SCERES ou en laboratoire.

Merci à Salah Jellali et Hocine Benremita, Docteurs, qui m'ont initiée aux travaux au laboratoire et sur SCERES.

Enfin, merci à Marc, Bertille, Claire, Sonia, Rita et Lotfi d'avoir apporté leur aide à mes travaux, dans la joie et la bonne humeur !

---

<sup>1</sup> Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement

<sup>2</sup> Institut de Mécanique des Fluides et des Solides



# TABLE DES MATIERES

<b>AVANT-PROPOS .....</b>	<b>1</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>3</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>7</b>
<b>CHAPITRE 1. LES ÉCOULEMENTS DANS LES AQUIFÈRES POREUX .....</b>	<b>13</b>
1.1. L'AQUIFÈRE ALLUVIAL.....	13
1.2. PROPRIÉTÉS DU MILIEU POREUX .....	13
1.2.1. Granulométrie .....	13
1.2.2. Porosité .....	14
1.2.3. Surface spécifique.....	14
1.2.4. Perméabilité .....	14
1.2.5. Dispersivité .....	15
1.3. PROPRIÉTÉS DES FLUIDES .....	16
1.3.1. Masse volumique .....	16
1.3.2. Viscosité .....	16
1.3.3. Pression de vapeur .....	17
1.3.4. Solubilité.....	17
1.3.5. Saturation.....	18
1.4. ÉCOULEMENTS EN MILIEU POREUX.....	18
1.4.1. Écoulements monophasiques et de fluides miscibles .....	18
1.4.1.1. <i>Lois des interactions entre phase immobile et éléments transportés, modification chimique des éléments ..</i>	<i>19</i>
1.4.1.2. <i>Lois du transport en solution des éléments conservatifs .....</i>	<i>20</i>
1.4.2. Écoulements polyphasiques (fluides non miscibles) .....	22
<b>CHAPITRE 2. LES SOLVANTS CHLORÉS DANS LES AQUIFÈRES ALLUVIAUX.....</b>	<b>25</b>
2.1. NOTIONS SUR LES SOLVANTS CHLORÉS .....	25
2.2. COMPORTEMENT DES SOLVANTS DANS LES AQUIFÈRES ALLUVIAUX.....	27
2.2.1. Formation d'un corps d'imprégnation .....	27
2.2.2. Comportement en zone non saturée.....	29
2.2.2.1. <i>Equation générale d'advection-dispersion.....</i>	<i>30</i>
2.2.2.2. <i>Transport par diffusion.....</i>	<i>30</i>
2.2.2.3. <i>Transport par advection.....</i>	<i>31</i>
2.2.2.4. <i>Transport aqueux.....</i>	<i>32</i>
2.2.2.5. <i>Transferts de masse entre phases dans la zone non saturée .....</i>	<i>33</i>
2.2.2.6. <i>Transferts de masse vers les interfaces.....</i>	<i>34</i>
2.2.3. Comportement des solvants en zone saturée .....	35
2.2.3.1. <i>Dissolution des solvants à saturation résiduelle .....</i>	<i>35</i>
2.2.3.2. <i>Transfert de masse liquide - solide .....</i>	<i>36</i>
2.2.3.3. <i>Transfert de masse vers la zone non saturée.....</i>	<i>37</i>
2.3. CARACTÉRISATION DES ZONES SOURCES .....	37
2.3.1. Etat de l'art .....	37
2.3.2. Principe et méthode .....	38
2.3.3. Limites potentielles.....	40

<b>CHAPITRE 3. MATÉRIELS ET MÉTHODES</b> .....	<b>45</b>
3.1. LES MILIEUX POREUX ET PRODUITS UTILISÉS .....	45
3.1.1. Les milieux poreux .....	45
3.1.2. Les produits utilisés .....	45
3.1.2.1. Les solvants chlorés .....	45
3.1.2.2. Les traceurs.....	46
3.2. DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX DE LABORATOIRE .....	46
3.2.1. Essais en réacteurs fermés .....	46
3.2.2. Les colonnes de milieu poreux .....	47
3.2.2.1. Préparation des colonnes.....	48
3.2.2.2. Essais de traçage .....	48
3.2.2.3. Essais de rétention.....	49
3.2.3. Traitement des résultats .....	49
3.2.3.1. Calcul de la masse de traceurs solubilisée (essais de traçage).....	49
3.2.3.2. Calcul de la masse de solvants retenue dans le milieu poreux.....	49
3.3. LE BASSIN EXPÉRIMENTAL SCERES .....	50
3.3.1. Description, historique des expérimentations .....	50
3.3.2. Contrôle des expérimentations.....	52
3.3.2.1. Suivi des paramètres hydrauliques .....	53
3.3.2.2. Suivi des traces dissoutes dans la zone saturée.....	53
3.3.2.3. Suivi des traces dissoutes dans la frange capillaire.....	54
3.3.2.4. Suivi des concentrations dans la zone non saturée .....	55
3.3.2.5. Quantification du flux de vapeurs par la méthode expérimentale du caisson de l'IFARE .....	56
3.4. MÉTHODES D'EXTRACTION ET D'ANALYSE .....	57
3.4.1. Extraction et analyse des traces dissoutes.....	57
3.4.1.1. Extraction des traces dissoutes de TCE et PCE.....	57
3.4.1.2. Préparation des échantillons contenant les traceurs .....	57
3.4.1.3. Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	57
3.4.2. Analyse des vapeurs de TCE et PCE.....	58
3.4.3. Extraction et analyse des solvants retenus sur les charbons actifs.....	59
3.5. OUTILS NUMÉRIQUES .....	60
3.5.1. Processing MODFLOW .....	60
3.5.2. SIMUSCOPP .....	61
3.5.2.1. Equations générales.....	61
3.5.2.2. Pressions capillaires diphasiques et perméabilités relatives.....	62
3.5.2.3. Transferts de masse.....	62
<b>CHAPITRE 4. ETUDE DU COMPORTEMENT D'UN MÉLANGE DE TCE-PCE</b> .....	<b>67</b>
4.1. CARACTÉRISTIQUES DU MÉLANGE TCE-PCE.....	67
4.2. DÉROULEMENT DES EXPÉRIENCES.....	68
4.2.1. Conditions expérimentales.....	68
4.2.1.1. Essai 1 : zone source placée en zone saturée.....	68
4.2.1.2. Essai 2 : source placée en zone non saturée .....	68
4.2.2. Réseaux de mesure .....	69
4.2.2.1. Essai 1.....	70
4.2.2.2. Essai 2.....	71
4.2.3. Mise en place de la source .....	72
4.2.3.1. Essai 1.....	72
4.2.3.2. Essai 2.....	73
4.3. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....	75
4.3.1. Source de pollution située en zone saturée de SCERES (essai 1) .....	75
4.3.1.1. Extension et évolution du corps d'imprégnation .....	75
4.3.1.2. Evolution de la pollution dans la nappe et la frange capillaire .....	76
4.3.1.3. Evolution de la pollution dans la zone non saturée de SCERES.....	80
4.3.1.4. Estimations du flux de TCE et de PCE vers l'atmosphère.....	82
4.3.1.5. Bilan de masse .....	86
4.3.1.6. Conclusions.....	87
4.3.2. Source de pollution située en zone non saturée de SCERES (essai 2) .....	89
4.3.2.1. Evolution du panache de vapeurs de TCE et PCE.....	89
4.3.2.2. Evolution des traces dissoutes de TCE et PCE.....	93

4.3.2.3.	Flux de vapeurs vers l'atmosphère.....	101
4.3.2.4.	Conclusions.....	109
4.4.	SIMULATION NUMÉRIQUE DU TRANSPORT DE TCE-PCE À PARTIR D'UNE ZONE SOURCE PLACÉE EN ZONE NON SATURÉE DE SCERES .....	111
4.4.1.	Paramètres du modèle.....	111
4.4.2.	Maillage.....	111
4.4.3.	Données physiques et thermodynamiques, conditions aux limites.....	113
4.4.4.	Concentrations en TCE et PCE simulées.....	114
4.4.4.1.	Dans la zone non saturée.....	115
4.4.4.2.	Dans la frange capillaire.....	117
4.4.4.3.	Dans la zone saturée.....	119
4.4.5.	Masses transférées vers la nappe et l'atmosphère - Comparaison avec la méthode semi-expérimentale.....	120
4.4.6.	Conclusions.....	122
<b>CHAPITRE 5.</b>	<b>CARACTÉRISATION DE ZONES SOURCES DE TCE À L'AIDE DE TRACEURS BISOLUBLES.....</b>	<b>123</b>
5.1.	ETAPES PRÉPARATOIRES À LA MISE EN ŒUVRE DES TRACEURS BISOLUBLES SUR SCERES ....	123
5.1.1.	Avant-Propos .....	123
5.1.2.	Détermination des coefficients de partage.....	123
5.1.3.	Essai préliminaire sur colonne de milieu poreux.....	124
5.2.	LOCALISATION D'UNE SOURCE DE TCE SUR SCERES À L'AIDE DES TRACEURS IPA ET 4M2P .	125
5.2.1.	Equipement du bassin et dimensionnement de l'essai .....	126
5.2.2.	Mise en place de la source et injection des traceurs .....	127
5.2.3.	Résultats.....	128
5.2.4.	Discussion.....	130
5.3.	ESSAIS COMPLÉMENTAIRES SUR COLONNES DE MILIEU POREUX.....	131
5.3.1.	Traçages d'une source de TCE à différentes saturations résiduelles.....	131
5.3.2.	Caractéristiques des essais.....	131
5.3.3.	Analyse .....	132
5.3.4.	Traçage de zones sources à l'aide des traceurs isopropanol et octanol.....	135
5.3.4.1.	Détermination de la solubilité de l'octanol.....	136
5.3.4.2.	Détermination des coefficients de partage octanol/TCE.....	136
5.3.4.3.	Test de rétention de l'octanol sur le milieu poreux de SCERES.....	136
5.3.4.4.	Traçages de sources de TCE en colonne de milieu poreux.....	137
5.3.4.5.	Traçage d'une zone source à l'aide de ipa, 4m2p et octanol, à très faible vitesse d'écoulement.....	143
5.3.5.	Cinétique de partage .....	146
5.4.	CONCLUSIONS.....	148
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES .....</b>	<b>151</b>	
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>155</b>	
<b>ANNEXES .....</b>	<b>169</b>	
<b>Liste des symboles.....</b>	<b>173</b>	
<b>Liste des abréviations.....</b>	<b>179</b>	
<b>Liste des figures.....</b>	<b>181</b>	
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>183</b>	



## INTRODUCTION

---

Sur notre planète bleue où l'eau paraît omniprésente, l'eau douce ne représente en réalité qu'un tout petit pourcent de la quantité totale d'eau. C'est de ce petit pourcent que dépendent les écosystèmes terrestres, la végétation non marine, les animaux de nos étangs et de nos fleuves. C'est également de ce petit pourcent que dépend l'homme pour la production d'eau potable et le développement de ses activités. L'eau douce, indispensable à toute forme de vie terrestre est donc un capital précieux à gérer.

La protection des eaux souterraines est devenu un objectif majeur dès les années 1970. Cette prise de conscience a d'ailleurs été amplifiée en fonction des développements technologiques, industriels et agricoles, multipliant les risques de pollution à partir des rejets de stations d'épuration urbaines, d'aires de dépôts de déchets ou à la suite d'accidents de stockage ou lors du transport de produits toxiques. Parmi ces produits toxiques et cancérogènes, les solvants chlorés ou hydrocarbures chlorés aliphatiques, comme le trichloroéthylène (TCE) ou le perchloroéthylène (PCE), constituent un risque de pollution des nappes souterraines. En effet, de masse volumique nettement supérieure à celle de l'eau, le corps d'imprégnation pourra pénétrer en profondeur dans la nappe si la capacité de rétention de la zone non saturée est dépassée. Il aura alors tendance à se stabiliser à saturation résiduelle au-dessus des horizons peu perméables et ainsi entretenir une pollution de longue durée en raison de la faible solubilité de ces composés.

Face à cette problématique, l'IFARE, Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement, a développé un axe de recherche portant sur la protection des aquifères contre la pollution par hydrocarbures et dérivés. Les objectifs des travaux de recherche dans ce domaine sont de mieux connaître les facteurs physiques et chimiques qui régissent l'infiltration de polluants tels que les hydrocarbures ou les solvants chlorés dans le sous-sol et d'extrapoler les résultats des travaux aux situations concrètes afin de fournir une aide au développement de méthodes de réhabilitation de sites pollués. Dans le but de mieux comprendre les mécanismes de fonctionnement de la nappe souterraine, l'IFARE en association avec des partenaires du secteur industriel, a construit en 1992 un bassin de 25 m de long sur 12 m de large et une profondeur de 3 m, où est reconstitué un aquifère alluvial. Grâce à l'implantation de capteurs et instruments de mesure et de surveillance, ce Site Contrôlé Expérimental de recherche pour la Réhabilitation des Eaux et des Sols (SCERES) permet de simuler des pollutions accidentelles et d'en étudier la progression et l'évolution sur une échelle 1. Parallèlement à ce modèle expérimental, le laboratoire est équipé de plusieurs appareils de mesure et d'analyse ainsi que de divers modèles physiques mono-, bi- ou tridimensionnels.

Un problème particulier de la recherche sur la contamination des nappes souterraines résulte des multiples échelles entrant en compte. Le transfert direct des résultats issus des expériences en batch (réacteur fermé) ou en colonne au site est malaisé en raison du fait que la variabilité naturelle des propriétés du milieu souterrain ne peut être prise en compte et que les interactions entre les différents processus ne peuvent être représentées toutes en détail. D'un autre côté, malgré le fait que des expériences sur site réel impliquant l'injection de solvants dans des systèmes aquifères soient très riches en enseignements, elles restent rares à ce jour. Les risques associés à ces expérimentations sont en effet importants et les autorisations réglementaires difficiles à obtenir. Afin de surmonter cette difficulté, le concept de SCERES a été développé, qui constitue donc un pont entre les études de laboratoire et sur site, permettant d'élargir les résultats obtenus à l'échelle des pores ou du volume élémentaire représentatif (essais en batch ou colonne) à celle de l'aquifère (milieu poreux) voire de l'hydrosystème.

La remédiation de sites contaminés nécessite la connaissance de la progression de la pollution depuis l'introduction du polluant dans l'aquifère, en étudiant son transport dans le milieu souterrain et en prenant en compte les éventuelles interactions entre le polluant et le milieu (réactions géochimiques et/ou biochimiques), mais également la connaissance de sa localisation et si possible sa quantification. Il faut noter également que dans de nombreux cas de pollution, plusieurs contaminants peuvent être simultanément transportés par l'eau. Les effets d'interactions et/ou de synergie qui en résultent et qui modifient soit une seule soit plusieurs des caractéristiques (de nature physique, chimique ou biologique) des substances concernées sont pratiquement inconnus dans de nombreux cas. La recherche sur le transport des solvants chlorés et sur la remédiation des sites pollués a jusqu'à présent principalement été menée en laboratoire. La caractérisation de sources de pollution composées de TCE et de PCE sur le site expérimental SCERES de l'IFARE va ainsi pouvoir permettre d'une part de mettre en évidence les mécanismes régissant la propagation de tels mélanges de solvants en aquifère alluvial et d'appréhender les éventuelles interactions qui peuvent intervenir et d'autre part de tenter de localiser et quantifier ces zones sources à l'aide d'une technique de traçage.

Ce travail de recherche sur la caractérisation de sources de pollution par un mélange de TCE et PCE fait suite à plusieurs années d'études du comportement de sources de TCE seul dans l'aquifère (F. Van Dorpe, 1997; S. Jellali, 2000; H. Benremita, 2002). L'ampleur des expérimentations sur SCERES a nécessité une action d'équipe impliquant les chercheurs permanents (P. Muntzer, O. Razakarisoa, G. Schäfer), les techniciens (C. Ott, J. Rapp, C. Veit), les stagiaires (M. Baruthio, L. Dridi, S. Heitz, C. Hiebel, B. Marton, R. Pietschmann) et les doctorants (H. Benremita, S. Jellali, I. Pollet). La première partie de ce travail de thèse, concernant la caractérisation d'une source située en zone saturée de SCERES, est de ce fait également apparue dans la thèse de H. Benremita (2002), qui en a fait l'analyse numérique.

Ces recherches ont été soutenues par l'Agence de l'Eau Rhin Meuse et par l'ADEME<sup>3</sup> dans le cadre d'un programme R&D "MACAOH" (projet Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), la Région Alsace ayant contribué au financement de la bourse de thèse. Ont été associées à ces études, des équipes de recherche de l'université de Strasbourg I, du CNRS et de l'université allemande de Stuttgart ainsi que des partenaires du secteur industriel tels que l'Institut Français du Pétrole (IFP), BURGEAP et l'Institut National de l'Environnement et des RISques industriels (INERIS).

Ces travaux de thèse viseront à apporter des éléments de réponse à des questions telles que :

- les mécanismes régissant la propagation du mélange TCE-PCE dans l'aquifère sont-ils les mêmes que ceux mis en évidence pour le TCE seul ?
- l'évolution des composés TCE et PCE suit-elle la loi de Raoult ou peut-on noter des effets de synergie ?
- quel est l'effet du flux de vapeurs vers l'atmosphère sur le devenir de la pollution de l'aquifère ?
- dans quelles conditions la présence de vapeurs de solvants peut-elle contribuer à la pollution de la nappe?
- quel est le rôle de la frange capillaire dans la dynamique de transfert de ces produits plus denses que l'eau ?
- le modèle mathématique SIMUSCOPP parvient-il à reconstituer le panache de pollution et les flux massiques obtenus lors d'un essai sur SCERES en zone non saturée ?
- dans quelles conditions une source de pollution par solvant chloré située en zone saturée de l'aquifère pourra-t-elle être détectée et quantifiée par la méthode du traceur bisoluble ? Quelles sont les limites de cette méthode ?

En réponse à ces questions, ce mémoire comprend 5 chapitres regroupés en 3 parties. Dans la première sont présentés les notions de base d'hydrodynamique ainsi que certains aspects fondamentaux de la contamination des milieux poreux souterrains par les solvants chlorés et principes de bases de la méthode du traceur bisoluble. Dans la seconde partie sont ensuite exposés les matériels et méthodes utilisés. La dernière partie développe les travaux réalisés et résultats obtenus du point de vue expérimental avec le mélange TCE-PCE sur SCERES et numérique avec SIMUSCOPP et enfin les premières réflexions sur l'application de la méthode du traceur bisoluble.

---

<sup>3</sup> Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie



**PREMIERE PARTIE :**  
**CONCEPTS FONDAMENTAUX**



---

# Chapitre 1. LES ECOULEMENTS DANS LES AQUIFERES POREUX

---

Avant de revenir plus en détail sur les caractéristiques et propriétés des écoulements en milieu poreux proprement dits, nous allons nous attacher à définir le concept d'aquifère puis à décrire quelques notions utiles pour la caractérisation des milieux poreux et des fluides. (Castany, 1982; Razakarisoa, 1990; Freeze et Cherry, Musy et Soutter, 1991; De Marsily, 1996; Van Dorpe, 1997; Jellali, 2000)

## 1.1. L'AQUIFERE ALLUVIAL

Un aquifère alluvial (poreux) est une formation hydrogéologique perméable constituée d'alluvions, comportant une zone saturée en eau (ensemble du milieu solide et de l'eau contenue) suffisamment conductrice d'eau souterraine pour permettre l'écoulement significatif d'une nappe souterraine et le captage de quantités d'eau appréciables (acque = eau, fera = je porte). Elle peut également comporter une zone non saturée en eau (Castany, 1982; De Marsily, 1996).

La configuration et la structure de l'aquifère permettent de distinguer trois types hydrodynamiques : à nappe libre, à nappe captive et à nappe semi-captive. La nappe est dite captive si elle est surmontée par une formation peu ou pas perméable et si la charge hydraulique de l'eau qu'elle contient est supérieure à la cote du toit de la nappe. L'eau est de ce fait en surpression par rapport à la pression atmosphérique : lorsqu'un puits y est foré, l'eau remonte brusquement dans l'ouvrage lorsque le toit de la nappe imperméable est percé. Par opposition à une nappe captive, une nappe libre est une nappe où la surface coïncide avec la surface libre de la nappe et qui est surmontée par une zone non saturée. Dans le cas de l'aquifère à nappe semi-captive enfin, la limite supérieure de l'aquifère est semi-perméable.

L'aquifère est un complexe physico-chimique unique de deux phases principales en interaction : le réservoir (matrice solide, milieu poreux) et l'eau souterraine en écoulement dans ce réservoir, dont les caractéristiques et propriétés vont être exposées dans les paragraphes suivants. A signaler la présence, dans certains cas (en présence d'une zone non saturée), d'une troisième phase : l'air du sol (Castany, 1982).

## 1.2. PROPRIETES DU MILIEU POREUX

La matrice solide ou milieu poreux de l'aquifère est un assemblage de grains ou particules solides entre lesquels existent des vides : les pores. La caractérisation du milieu poreux se base notamment, en hydrogéologie, sur les caractéristiques géométriques de ces grains et pores ainsi que sur leur capacité à véhiculer ou laisser passer des fluides. Nous allons ainsi définir les notions de granulométrie, porosité, surface spécifique et enfin de perméabilité.

### 1.2.1. Granulométrie

L'analyse granulométrique permet non seulement d'accéder à la géométrie du milieu mais également de classer quantitativement les milieux poreux et de calculer des paramètres granulométriques. Les dimensions des grains des roches meubles s'étalent sur toute une gamme, en général continue. L'analyse granulométrique a ainsi pour but de trier par tamisage les grains en fourchettes de diamètres conventionnels. Le couple de données granulométriques, diamètre et poids, obtenu après tamisage, est porté sur un graphique semi-logarithmique constituant la courbe granulométrique cumulative. Cette courbe permet de calculer notamment deux paramètres : le diamètre efficace et le coefficient d'uniformité.

Le diamètre efficace ou diamètre moyen  $d_{10}$  (en mm) est la valeur lue en abscisses correspondant au pourcentage de 10% en poids cumulé.

Le coefficient d'uniformité  $U$  est calculé par l'expression :  $U = \frac{d_{60}}{d_{10}}$  [-] (1.)

Par convention, si  $U$  est compris entre 1 et 2, la granulométrie est dite uniforme.

### 1.2.2. Porosité

La porosité totale  $\eta$  est la propriété du milieu poreux à comporter des vides interconnectés ou non. Elle est exprimée en pourcentage par le rapport du volume des vides  $V_v$  d'un milieu au volume total  $V_t$  de l'échantillon.

$$\eta = \frac{V_v}{V_t} \quad [-] \quad (2.)$$

La porosité cinématique ou efficace est quant à elle, le rapport du volume des vides où l'eau peut circuler (hors vides non connectés et culs de sac) ou volume de pores cinématique au volume total du milieu (saturé ou non) (De Marsily, 1996).

$$\varepsilon = \frac{V_{p\varepsilon}}{V_t} \quad [-] \quad (3.)$$

Un réservoir n'étant jamais complètement dépourvu de son eau, l'utilisation de la porosité totale est limitée en hydrogéologie, et les facteurs de la porosité (diamètre efficace et arrangement des grains, surface spécifique...) seront étudiés avec la porosité cinématique ou efficace (Castany, 1982).

### 1.2.3. Surface spécifique

La surface spécifique d'un milieu poreux est le rapport de la surface totale des grains soit à l'unité de volume de l'échantillon (surface volumique), soit à l'unité de masse (surface massique) du solide. Elle s'exprime respectivement en  $\text{cm}^2/\text{cm}^3$  ou en  $\text{cm}^2/\text{g}$ . C'est un des principaux facteurs des actions physico-chimiques d'interface eau/grain, donc des phénomènes d'adsorption. La surface spécifique croît fortement lorsque le diamètre des grains diminue : de l'ordre de  $10 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$  pour les sables, elle atteint son maximum pour les argiles avec  $500$  à  $800 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$ .

### 1.2.4. Perméabilité

La perméabilité est l'aptitude d'un réservoir à se laisser traverser par l'eau sous l'effet d'un gradient hydraulique. Elle exprime la résistance du milieu poreux à l'écoulement de l'eau qui le traverse et est mesurée par deux paramètres : le coefficient de perméabilité et la perméabilité intrinsèque.

Le coefficient de perméabilité (ou conductivité hydraulique), noté  $K$  est défini par la loi de Darcy : c'est le volume d'eau gravitaire en  $\text{m}^3$  traversant en une unité de temps (1s), sous l'effet d'une unité de gradient hydraulique, une unité de section en  $\text{m}^2$ , orthogonale à la direction de l'écoulement, dans les conditions de validité de la loi de Darcy (continuité, isotropie, homogénéité du réservoir, écoulement laminaire) (Castany, 1982). Il a la dimension d'une vitesse  $[\text{LT}^{-1}]$ . Le coefficient de perméabilité dépend non seulement des caractéristiques du milieu poreux mais aussi des propriétés physiques du fluide en circulation (masse volumique, viscosité). Dans les aquifères il évolue en général entre  $10^{-9}$  et  $10^{-2} \text{ m/s}$ .

La perméabilité intrinsèque, notée  $k$ , exprime le pouvoir de résistance à l'écoulement à l'échelle macroscopique, qui se rapporte au milieu poreux indépendamment des caractéristiques du fluide et qui s'exprime en  $\text{m}^2$ .

Le coefficient de perméabilité  $K$  est relié à la perméabilité intrinsèque par la formule suivante :

$$K = \frac{\rho g}{\mu} k \quad [\text{LT}^{-1}] \quad (4.)$$

où  $g$  est l'accélération de la pesanteur [ $\text{LT}^{-2}$ ]

$\rho$  et  $\mu$  sont respectivement la masse volumique [ $\text{ML}^{-3}$ ] et la viscosité dynamique [ $\text{L}^{-1}\text{MT}^{-1}$ ] du fluide

### 1.2.5. Dispersivité

Dans un milieu poreux, le mouvement général de l'eau en écoulement dans les pores peut transporter des solutés (processus d'advection) (Cf. 1.4.1.2.). La dispersivité est l'aptitude du milieu poreux à disperser ces solutés dans le milieu, à les étaler en dehors du champ de flux qu'ils étaient censés suivre s'ils n'avaient été soumis qu'à l'advection.

La dispersion mécanique est en général vue comme un processus microscopique. A cette échelle, la dispersion est provoquée par trois mécanismes. Le premier a lieu dans les chenaux individuels de pores car les particules voyagent à différentes vitesses en différents points du fait du freinage exercé sur le fluide par la surface des pores. Le second processus est causé par la différence entre les tailles des pores le long du chemin suivi par les particules d'eau : du fait des différences entre les aires de surface et de la rugosité par rapport au volume d'eau dans les pores, la vitesse pourra être variable d'un couloir à l'autre. Le troisième processus de dispersion est lié à la tortuosité, à l'arborescence et l'interdigitation dans les chenaux de pores.

L'étalement des solutés est appelé dispersion longitudinale  $D_L$  dans la direction du flux principal et dispersion transversale  $D_T$  dans les directions perpendiculaires. De manière générale, la dispersion longitudinale est beaucoup plus importante que la dispersion transversale. Elle est mesurée en laboratoire en injectant un traceur non réactif dans une colonne de milieu poreux, sous forme de créneau. La courbe de sortie du traceur peut alors être analysée à l'aide de la fonction suivante (Ogata, 1970 in Freeze et Cherry, 1979) :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{l - vt}{2\sqrt{D_L t}} \right) + \exp \left( \frac{vl}{D_L} \right) \operatorname{erfc} \left( \frac{l + vt}{2\sqrt{D_L t}} \right) \right] \quad (5.)$$

où  $l$  est la distance dans la direction du flux [L]

$v$  est la vitesse moyenne de l'eau [ $\text{LT}^{-1}$ ], obtenue en divisant la vitesse de Darcy par la porosité cinématique (Cf. 1.4.1.)

et  $D_L$  est le coefficient de dispersion longitudinale [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ]

Le coefficient de dispersion longitudinale est obtenu à partir de la courbe de sortie du traceur :

$$D_L = \frac{v^2(t_{0,84} - t_{0,16})^2}{8.t_{0,5}} \quad (6.)$$

où  $v$  est la vitesse moyenne de pores [ $\text{LT}^{-1}$ ]

$t_{0,16}$ ,  $t_{0,5}$  et  $t_{0,84}$  sont les instants où respectivement 16%, 50% et 84% du traceur sort de la colonne.

Les valeurs de dispersivité obtenues à partir de tests en colonne sur des échantillons plus ou moins remaniés ou non de matériel géologique non consolidé fournit systématiquement des valeurs comprises entre 0,01 et 2 cm. Les valeurs de la dispersivité longitudinale dépendent de la taille des grains, de la distribution de ces tailles mais sont indépendantes de la forme des grains ou de leur rugosité ou angularité.

En général cependant, il est constaté que les dispersivités sont plus importantes sur sites que celles déterminées en laboratoire. Ceci est à attribuer probablement aux effets des hétérogénéités au niveau macroscopique sur le flux, fortement réduites lors des prélèvements locaux de milieu poreux.

La possibilité d'un écoulement dans les vides du milieu poreux nous amène à considérer dans un second temps quelques propriétés importantes des fluides pouvant circuler dans l'aquifère (eau, eau+solutés, polluant...).

### 1.3. PROPRIETES DES FLUIDES

Le comportement de la phase liquide d'un milieu poreux est en grande partie conditionné par ses propriétés spécifiques, si bien que leur étude détaillée s'avère nécessaire. Celles-ci varient selon la composition de la phase liquide mais restent toujours voisines de celles d'une eau pure, car la solution aqueuse que constitue la phase liquide est essentiellement constituée de molécules d'eau.

#### 1.3.1. Masse volumique

La masse volumique  $\rho$  de la solution est définie par le rapport de sa masse à son volume et s'exprime en  $\text{kg/m}^3$ . Sa densité relative  $\delta_r$ , définie par le rapport de sa masse volumique à celle d'un corps de référence (l'eau en général) dans des conditions spécifiées, est par contre dépourvue d'unités :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad [\text{ML}^{-3}] \quad \text{et} \quad \delta_r = \frac{\rho}{\rho_w} \quad [-] \quad (7.)$$

La masse volumique d'un composé peut varier avec sa température. En effet, la disposition des molécules selon une structure plus ou moins rigide confère une certaine masse volumique à ce composé. Son expansion thermique de part et d'autre d'un point de masse volumique maximale découle ensuite de l'augmentation de la structuration ou de l'accroissement de l'agitation moléculaire.

La masse volumique de polluants tels que les solvants chlorés peut être très différente de celle de l'eau (de 10 à 60%) d'où l'intérêt capital de cette propriété dans la migration du polluant à travers le milieu poreux.

#### 1.3.2. Viscosité

Lors de l'écoulement d'un fluide, la distribution des vitesses n'est pas uniforme (voir aussi dispersivité). Il en résulte un effort de cisaillement entre lames d'eau adjacentes. La viscosité caractérise la résistance du fluide au cisaillement et peut être considérée comme une friction interne.

La viscosité dynamique  $\mu$  est définie comme la contrainte tangentielle qu'il faut appliquer pour maintenir un gradient de vitesse de 1 m/s par m, perpendiculairement au plan de glissement.

Si l'on souhaite comparer le degré de viscosité de divers fluides, il faut s'affranchir de l'influence qu'exerce la gravité, au travers de la masse volumique des fluides, sur l'intensité du cisaillement. La viscosité cinématique  $\mu_k$  d'un fluide est de ce fait définie comme le rapport de sa viscosité dynamique à sa masse volumique :

$$\mu_k = \frac{\mu}{\rho} \quad [\text{L}^2\text{T}^{-1}] \quad (8.)$$

Ainsi, lors d'un déversement accidentel de polluant, un produit ayant une densité et une viscosité cinématique faibles s'infiltrera plus rapidement qu'un autre ayant la même densité mais une viscosité plus élevée.

Les viscosités dynamique et cinématique de l'eau diminuent avec l'augmentation de la température (chute d'environ 20% lorsque la température augmente de 10°C). De plus, les solutions aqueuses voient leur viscosité dynamique s'accroître avec l'augmentation de la concentration en solutés.

### 1.3.3. Pression de vapeur

Il s'agit d'une propriété qui caractérise l'état énergétique du fluide. Dans la phase liquide, les molécules sont constamment en mouvement et leur vitesse dépend de leur énergie thermique (agitation moléculaire). Les collisions entre molécules sont fréquentes et il arrive à cette occasion que l'une ou l'autre puisse capter assez d'énergie pour quitter la phase liquide et passer, à l'état gazeux, dans la zone non saturée du sol ou dans l'atmosphère. Dans le même temps, le phénomène inverse se produit : des molécules de la phase gazeuse heurtant la surface du liquide sont absorbées par ce dernier. (Musy et Soutter, 1991)

Si la concentration de vapeur dans l'air est initialement faible, le phénomène de transition de la phase liquide à la phase gazeuse est plus intense que l'inverse. La concentration de vapeur augmente alors de sorte que les deux phénomènes tendent à s'équilibrer. Lorsque cet équilibre est atteint, l'air est saturé en vapeur et il est possible de déterminer la concentration équivalente dans l'air du sol du composé issu de la phase liquide par application de la loi de Henry (Cf. 2.2.2.). La pression de vapeur est alors dite pression de vapeur saturante.

La valeur de la pression saturante dépend notamment de la composition du fluide mais également de sa pression et de la pression atmosphérique. De plus, elle augmente avec la température car l'énergie cinétique des molécules de la phase liquide augmente alors également, de même que le taux de vaporisation.

L'équation d'Antoine donne la relation entre la température et la pression de vapeur du composé pur :

$$\log_{10}(P_0) = A - \frac{B}{C + T^*} \quad (9.)$$

où  $P_0$  est la pression de vapeur du composé pur [ $L^{-1}MT^{-2}$ ]  
 $T^*$  est la température [ $^{\circ}C$ ]

Et  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes.

(Pour le TCE :  $A=7,028$ ;  $B=1315,04$  et  $C=230$  et pour le PCE :  $A=7,020$ ;  $B=1415,49$  et  $C=221$ )

Lorsque la pression de vapeur est exprimée en Pascals, la concentration en vapeur du gaz  $g$  est :

$$C_g^m = \frac{P_0 M}{RT} \quad [ML^{-3}] \quad (10.)$$

où  $M$  est la masse molaire du composé [ $Mmol^{-1}$ ]  
 $R$  est la constante des gaz parfaits (égale à  $8314,4 Pa.l.mol^{-1}$ )  
 $T$  est la température absolue [ $K$ ]

Les mouvements des vapeurs dans le sol sont également influencés par le taux d'humidité du sol, le coefficient de diffusion à l'air libre, la densité de vapeur, ainsi que les caractéristiques du milieu poreux telles que la porosité et la composition minéralogique (Cf. 2.2.2).

### 1.3.4. Solubilité

La solubilité aqueuse d'un composé est définie comme la concentration maximale de ce produit dissous dans l'eau pure à une température donnée. La solubilité d'un polluant dans l'eau est liée pour l'essentiel à son caractère plus ou moins polaire : elle déterminera l'existence et l'extension de panaches de contamination dissoute. Les facteurs importants qui influencent la solubilité sont la température, la présence de co-solvants et la salinité du milieu.

Si le polluant est constitué de composants divers, une mise en solution sélective aura lieu : les composants les plus solubles seront dissous les premiers puis viendront ceux à solubilité plus faible. Cette dissolution sélective est décrite par la loi de Raoult (Cf. 2.2.3.1.).

### 1.3.5. Saturation

La teneur en eau du milieu poreux peut s'exprimer par un indice de saturation  $S_w$ , défini par le rapport du volume de la phase liquide  $V_w$  au volume de pores  $V_v$  :

$$S_w = \frac{V_w}{V_v} \quad [-] \quad (11.)$$

Cette grandeur exprime la proportion du volume de pores occupé par la phase liquide. Elle varie entre un minimum résiduel (saturation résiduelle) et la valeur de 100%, qui n'est toutefois jamais atteinte du fait de la présence d'air piégé. De manière analogue, des indices de saturation en polluant peuvent être décrits. La saturation résiduelle d'un solvant chloré par exemple, peut être déterminée en colonne de laboratoire, pour diverses teneurs en eau : elle représentera la partie de solvant non extractible du milieu poreux (retenue par les forces capillaires, adsorbée sur les grains...).

## 1.4. ÉCOULEMENTS EN MILIEU POREUX

En zone saturée de l'aquifère, les trajectoires d'écoulement d'un fluide quelconque circulant au sein du milieu poreux empruntent une série de micro-cavernes, reliées entre elles par d'étroits canaux. Deux types d'approches du phénomène peuvent être envisagés : d'une part une approche microscopique qui repose sur l'étude de la dynamique des écoulements dans des micro conduits, les tubes capillaires, et d'autre part une approche macroscopique, qui repose sur l'étude quantitative globale du phénomène de transfert en milieu poreux. Intuitivement, on pourrait s'attendre à ce que les deux approches tendent vers un résultat similaire. Or il se trouve que seule une approche globale permette de rendre compte de la complexité du milieu, l'approche microscopique ne pouvant être extrapolée à l'échelle macroscopique qu'au prix d'hypothèses exagérément réductrices, le résultat perdant ainsi toute représentativité. L'approche microscopique permet toutefois de mieux comprendre les phénomènes, tels qu'ils se présentent à l'échelle globale (Musy et Soutter, 1991).

En zone non saturée de l'aquifère a également lieu un transport de la phase gazeuse, air et vapeurs contenues dans les pores du sol, transport dont les mécanismes sont à leur tour détaillés dans la seconde partie de ce chapitre (transport des vapeurs en zone non saturée).

Nous traiterons donc ici uniquement des écoulement mono- ou multi-phasiques en zone saturée de l'aquifère.

### 1.4.1. Ecoulements monophasiques et de fluides miscibles

Darcy a déduit d'une expérience menée en 1856, une relation entre le débit d'écoulement à travers un milieu poreux et la perte de charge qui lui est associée. A l'échelle macroscopique, le débit total  $Q$  transitant à travers une colonne est défini comme le produit de sa section  $S$  avec le rapport de la différence de charge totale  $\Delta H$  existant entre ses extrémités à sa longueur  $L$  et un coefficient de proportionnalité  $K$  :

$$Q = SK \frac{\Delta H}{L} \quad [L^3T^{-1}] \quad (12.)$$

$$\text{où } H = \frac{P}{\rho g} + z \quad [L] \quad (13.)$$

Dans cette relation,  $\frac{\Delta H}{L}$  est le gradient hydraulique

$P$  est la pression  $[L^{-1}MT^{-2}]$

$\rho$  est la masse volumique du fluide  $[ML^{-3}]$

$g$  est l'accélération de la pesanteur  $[LT^{-2}]$

$z$  est la cote altimétrique  $[L]$

Par définition, la vitesse fictive d'écoulement (ou vitesse de Darcy  $V_d$ ) s'exprime par le rapport du débit total à la section de la colonne, soit sous la forme d'une densité de flux ou flux par unité de surface, notion exprimant mieux la nature volumique du débit :

$$V_d = \frac{Q}{S} = K \frac{\Delta H}{L} \quad [\text{LT}^{-1}] \quad (14.)$$

Le flux de Darcy  $q$  peut s'écrire, sous forme vectorielle, en généralisant à 3 dimensions :

$$\vec{q} = -K \text{grad} \vec{H} \quad [\text{L}^3 \text{T}^{-1}] \quad (15.)$$

La présence du signe négatif dans cette expression résulte du fait que la direction de l'écoulement, donc celle du flux, correspond à la direction du potentiel total décroissant.

Cette expression n'est toutefois valable que si la conductivité hydraulique du sol est identique quelque soit la direction de l'écoulement, c'est à dire lorsque le milieu est isotrope.

On peut également définir la vitesse réelle (moyenne) d'écoulement  $v$  dans le milieu poreux, appelée aussi vitesse de pores, s'exprimant par le rapport du débit à la section globale des pores qui participent activement à l'écoulement (Musy et Soutter, 1991) :

$$v = \frac{Q}{S'} \quad [\text{LT}^{-1}] \quad (16.)$$

où  $Q$  est le débit d'écoulement [ $\text{L}^3 \text{T}^{-1}$ ] et  $S'$  est la section globale de la colonne traversée [ $\text{L}^2$ ]

or

$$\varepsilon = \frac{S'}{S} \quad [-] \quad (17.)$$

d'où

$$v = \frac{V_d}{\varepsilon} \quad [\text{LT}^{-1}] \quad (18.)$$

où  $\varepsilon$  est la porosité cinématique et  $S$  la section totale de la colonne [ $\text{L}^2$ ].

Considérons à présent une seule phase fluide puisque les fluides en présence sont miscibles et définissons la concentration d'une substance dans l'autre (comme la concentration de sel dans l'eau par exemple). Il n'y aura dans ce cas plus d'interface, mais une variation continue de la concentration  $C$ , variable principale, dans le milieu. Nous appellerons transport en solution ce type de déplacement.

Il est nécessaire de séparer ici les lois de transport proprement dites et les lois d'échange entre éléments transportés et le milieu poreux. Nous traiterons tout d'abord le problème des éléments non conservatifs puis étudierons le mouvement des éléments conservatifs, ne subissant aucune modification ou échange en parcourant le milieu poreux.

#### **1.4.1.1. Lois des interactions entre phase immobile et éléments transportés, modification chimique des éléments**

Plusieurs mécanismes sont cités dans l'étude de la migration des éléments : la filtration par les pores du milieu, la complexation des ions pour former des molécules électriquement neutres, les réactions acide-base en fonction du pH de la solution et des roches traversées, les réactions d'oxydo-réduction qui conditionnent l'état de valence des ions transportés, la précipitation-dissolution pouvant immobiliser ou mettre en solution des éléments et enfin, l'adsorption -désorption ayant lieu sur la surface des minéraux.

Le milieu poreux ainsi que les produits chimiques étudiés dans le cadre de ce travail sont essentiellement soumis au phénomène d'adsorption, les autres mécanismes n'ayant jamais été remarqués. La description de ces phénomènes d'adsorption-désorption d'éléments transportés par le fluide en écoulement est étudiée en détails dans le paragraphe 2.2.3.2. traitant du transfert de masse liquide-solide.

### 1.4.1.2. *Lois du transport en solution des éléments conservatifs*

Trois principaux mécanismes de migration des éléments en solution sont classiquement distingués : l'advection, la diffusion et la dispersion cinématique.

#### **Advection**

L'advection est l'entraînement des particules en solution dans le mouvement du fluide qui se déplace. Il est nécessaire de définir avec précision la partie qui est effectivement mobile du fluide présent dans le milieu poreux ainsi que la vitesse réelle de mouvement de ce fluide.

En supposant que le transport est régi par le seul phénomène d'advection dans la fraction fluide en mouvement, l'équation résultante du transport s'obtient aisément à l'échelle du volume élémentaire par application du principe de conservation de la matière.

#### **Diffusion moléculaire**

La diffusion moléculaire est un phénomène lié à l'agitation moléculaire. La résultante de cette agitation moléculaire est un transfert de particules des zones à concentration élevée vers les zones à concentration faible.

Si le transport des éléments dans un fluide au repos est seulement dû à la diffusion de Fick, il est possible d'établir par le principe de conservation de la matière, la loi de mouvement connue sous le nom de loi de Fick :

$$\operatorname{div}(D_m \operatorname{grad} C) = \frac{dC}{dt} \quad (19.)$$

où  $C$  est la concentration du composé [ $\text{ML}^{-3}$ ]  
 $D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire [ $\text{L}^2\text{T}^{-1}$ ]

En milieu poreux, la diffusion moléculaire se poursuit dans l'ensemble de la phase fluide (aussi bien celle qui s'écoule que celle qui est immobile). Seul le solide arrête (ou tout au moins ralentit très fortement) le mouvement brownien des particules (De Marsily, 1996). Il en résulte, pour un fluide dans un milieu poreux qui ne s'écoule pas, un coefficient de diffusion en milieu poreux qui est plus faible que  $D_m$ .

Pour un fluide qui circule en milieu poreux, les phénomènes d'advection et de diffusion sont aisément combinés en établissant de nouveau la conservation de la masse de l'élément transporté dans un volume élémentaire, en sommant les deux flux de matière.

Dans le cas de l'advection pure, seule la fraction mobile du fluide pouvait contenir les éléments transportés, alors que maintenant, la fraction immobile contient nécessairement ces éléments puisque la diffusion moléculaire va les faire pénétrer dans la fraction immobile.

#### **Dispersion**

Le processus de dispersion, dont les principaux mécanismes ont été développés dans le paragraphe 1.2.5., est intégré dans l'équation de transport en considérant une distribution aléatoire dans l'espace de canalicules représentant les conduits à travers les pores du milieu poreux (De Marsily, 1996). L'équation de transport s'écrit alors, sous la forme classique de la littérature :

$$\operatorname{div}(D \operatorname{grad} C - Cv) = \frac{dC}{dt} \quad (20.)$$

Fried propose de l'écrire :  $\operatorname{div}(D \operatorname{grad} \frac{C}{\rho} - Cv) = \frac{dC}{dt}$  (21.)

lorsque la masse volumique  $\rho$  du fluide varie notablement, ce qui n'est pas le cas pour l'injection d'un traceur ou de solvants dissous dans l'eau.

Dans ces équations,

$D$  est le coefficient de dispersion, tenseur de 2<sup>nd</sup> ordre (se réduit à trois composantes dans les directions principales d'anisotropie :  $D_L$ ,  $D_T$  et  $D_T$ ) [ $L^2T^{-1}$ ]

$v$  est la vitesse moyenne de pores (= vitesse de Darcy/porosité cinématique) [ $LT^{-1}$ ]

et  $C$  est la concentration en solutés [ $ML^{-3}$ ].

Une relation empirique liant le coefficient de dispersion et le nombre de Peclet  $P_e$  a été établie par H.O. Pfannkuch (1963) pour connaître le régime d'écoulement (Razakarisoa, 1990). En fonction de ce nombre, 5 régimes d'écoulement sont mis en évidence, correspondant à des répartitions variables entre les rôles joués par la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique, et pour chacun d'eux, une relation empirique entre  $D_L$ ,  $D_T$  et  $P_e$ .

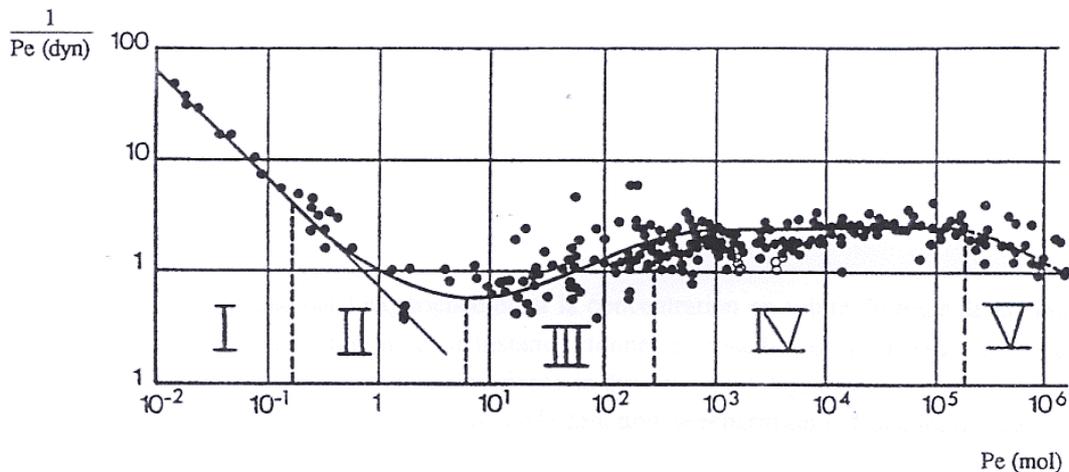
Suivant la nature du coefficient de diffusion qui apparaît, il est question de :

nombre de Peclet de diffusion moléculaire :  $P_e(mol) = \frac{vd_{50}}{D_m}$  [-] (22.)

nombre de Peclet de dispersion hydrodynamique :  $P_e(dyn) = \frac{vd_{50}}{D_L}$  [-] (23.)

où  $D_m$  est le coefficient de diffusion moléculaire du contaminant dans le fluide pur [ $L^2T^{-1}$ ]

et  $D_L$  est le coefficient de dispersion longitudinale [L].



**Figure 1.1 : Représentation des différents régimes d'un déplacement miscible d'après H.O. Pfannkuch (1963), in Razakarisoa, 1990.**

Dans le domaine des vitesses usuelles rencontrées dans les aquifères alluviaux où la loi de Darcy est valable (régimes III et IV,  $10 \leq Pe(mol) \leq 10^5$ ), on admet généralement les relations :

$$D_L = \alpha_L v \quad \text{et} \quad D_T = \alpha_T v \quad [L^2T^{-1}] \quad (24.)$$

$\alpha_L$  et  $\alpha_T$  qui ont la dimension d'une longueur, sont appelés coefficients de dispersivité intrinsèque ou dispersivité longitudinale et transversale.

Les régimes de Peclet (répartitions variables entre rôles joués par la diffusion moléculaire et la dispersion cinématique) sont les suivants :

I : diffusion moléculaire pure

II : superposition des effets de la diffusion

III : dispersion cinématique prédominante

IV : dispersion cinématique pure

V : dispersion cinématique hors du domaine de validité de la loi de Darcy

### 1.4.2. Ecoulements polyphasiques (fluides non miscibles)

L'écoulement est dit polyphasique lorsque plusieurs fluides non miscibles sont en mouvement dans le milieu poreux, comme l'air et l'eau ou l'ensemble huile, eau et gaz en zone non saturée de l'aquifère.

Il est admis que chaque fluide  $i$  suit séparément la loi de Darcy, comme s'il occupait une certaine portion du milieu poreux (De Marsily, 1996) :

$$V_{di} = -K_i \text{grad}H_i = \frac{\rho_i g k_i}{\mu_i} \text{grad}H_i \quad [\text{LT}^{-1}] \quad (25.)$$

où  $k_i$  est la perméabilité effective de la phase  $i$  en présence des autres fluides, qui est fonction du taux de saturation du milieu en cette phase. L'expérience montre que  $k_i$  est toujours inférieur à  $k$  car la présence des autres fluides gêne l'écoulement du fluide  $i$ .

La perméabilité relative  $k_{ri}$  se définit comme le rapport de la perméabilité effective  $k_i$  d'une phase  $i$  à une saturation fixée, et la perméabilité intrinsèque  $k$  du milieu poreux :

$$k_{ri} = \frac{k_i}{k} \quad [\text{LT}^{-1}] \quad (26.)$$

Elle varie de 0 à 1 et est fonction, comme la pression capillaire, de la saturation en eau. Les perméabilités relatives peuvent s'annuler pour des valeurs non nulles de saturation, chaque fluide ne devenant mobile qu'au dessus d'une saturation minimale. Les perméabilités relatives mesurées expérimentalement en laboratoire ne sont pas biunivoques et subissent des cycles d'hystérésis suivant que l'on réalise une phase de drainage ou d'imbibition. Cependant, cette hystérésis est très souvent négligée (De Marsily, 1996).

#### *Pression capillaire / mouillabilité*

Entre deux fluides en contact, ou un fluide au contact d'un solide, il existe une énergie superficielle engendrée par la différence entre la force d'attraction des molécules vers l'intérieur de chaque phase et la force d'attraction des molécules à travers la surface de contact. Cette énergie superficielle se manifeste par une tension superficielle définie par la quantité de travail nécessaire pour séparer l'unité de surface de chacune des substances. La tension superficielle ou interfaciale est une constante pour deux substances données, qui ne varie qu'avec la température (De Marsily, 1996).

Pour deux fluides en contact avec un solide, la loi de Young donne l'angle de raccordement (contact) de l'interface :

$$\cos \varphi = \frac{\sigma_{ps} - \sigma_{es}}{\sigma_{pe}} \quad [-] \quad (27.)$$

où  $\sigma_{ps}$ ,  $\sigma_{es}$  et  $\sigma_{pe}$  sont respectivement les tensions interfaciales  $[\text{MT}^{-2}]$  polluant-solide, eau-solide et polluant-eau par exemple.

Si  $\varphi < 90^\circ$ , le fluide est dit mouillant et si  $\varphi > 90^\circ$ , le fluide est dit non mouillant.

De part et d'autre de l'interface entre les deux fluides (ou air/eau), la pression n'est pas la même dans les deux fluides. Cette différence de pression est appelée pression capillaire :

$$P_c = P_{nm} - P_m \quad [\text{L}^{-1}\text{MT}^{-2}] \quad (28.)$$

Où  $P_{nm}$  est la pression de la phase non mouillante située du côté de la concavité (pression plus élevée)  
Et  $P_m$  est la pression de la phase mouillante.

L'équation de Laplace donne la pression capillaire dans un tube capillaire :

$$P_c = \frac{2\sigma_{pe} \cos \varphi}{r} \quad [\text{L}^{-1}\text{MT}^{-2}] \quad (29.)$$

où  $r$  est le rayon de courbure moyen de l'interface  $[\text{L}]$ .

La pression capillaire est une fonction de la teneur en eau ou de la saturation et présente des phénomènes d'hystérésis avec cette dernière suivant l'état d'humidification ou d'assèchement du milieu poreux. En effet, la forme de l'angle de contact n'est pas la même en phase d'imbibition et de drainage et des bulles d'air ou de fluides peuvent rester prisonnières dans l'espace poral. Cependant, après un temps assez long, l'air piégé est finalement dissous et les courbes d'imbibition/drainage du milieu peuvent se rejoindre.



## Chapitre 2. LES SOLVANTS CHLORES DANS LES AQUIFERES ALLUVIAUX

### 2.1. NOTIONS SUR LES SOLVANTS CHLORES

Les solvants chlorés ou organo-halogénés volatils (OHV) sont des hydrocarbures aliphatiques (des corps chimiques de la série grasse, à chaîne carbonée linéaire ou ramifiée), de formule brute  $C_xH_yCl_z$ . Il s'agit de composés organiques liquides en conditions de pression et de température normales, non miscibles dans l'eau et plus denses que l'eau, d'où leur attachement au groupe des DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquids), fortement volatils, à faible solubilité absolue et à faible interaction avec la matrice solide. Les OHV sont par ailleurs toxiques voire cancérigènes pour certains (trichloréthylène, TCE) et peuvent causer des dommages irrémediables aux reins ou au foie.

La capacité de ces composés organo-halogénés à dissoudre d'autres substances (d'où leur qualificatif de solvants) a été fortement mise à contribution dans des domaines tels que le dégraissage ou le nettoyage de pièces métalliques, la fabrication de peintures, colles et vernis, de produits décapants ainsi que dans le nettoyage à sec des vêtements.

Malheureusement, le ruissellement des eaux de pluie sur des déchets ménagers contenant des OHV, l'infiltration des solvants dans le milieu souterrain sur des sites de stockage ou des friches industrielles ou encore les accidents lors de leur transport sont autant d'origines de pollution des milieux souterrains, sols et nappes.

En 1991, Lerner et al. ont dressé une liste des solvants chlorés les plus fréquemment rencontrés dans les eaux souterraines (Tableau 2.1).

1 - Trichloréthylène	TCE
2 - Tétracloréthylène	PCE
3 - 1,1,1 trichloroéthane	1,1,1-TCA
4 - Dichloroéthylène	DCE
5 - Dichloroéthane	DCA
6 - Tétrachlorure de carbone	CTET
7 - Chlorure de vinyle	VC
8 - Dichlorométhane (chloroforme)	DCM

**Tableau 2.1 : Liste des solvants chlorés les plus fréquemment retrouvés dans les eaux souterraines dans le monde (Lerner et al., 1991)**

Parmi ces composés, le TCE, le PCE et le 1,1,1-TCA sont les produits les plus utilisés et également les plus impliqués dans les cas de pollution de sols et de nappes, souvent également associés à d'autres produits comme les hydrocarbures pétroliers.

Compte tenu du caractère toxique de ces solvants pour l'Homme et les écosystèmes, les normes définies sont très strictes en général. Le Tableau 2.2 donne par exemple les valeurs de concentrations maximales de TCE et PCE acceptées dans l'eau, selon différents organismes. A noter ici que les valeurs de teneurs maximales admissibles en TCE et PCE dans l'eau potable proposées par l'OMS sont

des propositions : en effet, vu la disparité des pays et environnements considérés il semble plus délicat et peu réaliste de proposer une norme mondiale inférieure à 10 µg/l.

	Norme	Cmax admissible dans l'eau (µg/l)	Source
Somme TCE + PCE	UE <sup>4</sup>	10	Directive 98/83/CE
TCE, PCE	EPA <sup>5</sup>	5	EPA (2002)
TCE	OMS <sup>6</sup>	70	OMS (2000)
PCE	OMS	40	OMS (2000)

**Tableau 2.2 : Normes concernant le TCE et PCE dans l'eau potable** (Cmax=concentration maximale)

La réglementation varie selon la nature des produits, mais de manière générale la teneur maximale se situe souvent très en deçà de la solubilité du solvant en question et des valeurs de concentrations rencontrées sur les sites pollués. Le rapport entre la solubilité des solvants et la concentration maximale acceptée est de l'ordre de 10<sup>3</sup> à 10<sup>6</sup> (Tableau 2.3).

Produit	Solubilité (mg/l) à 20°C	Cmax admissible dans l'eau (µg/l)	Rapport
	INERIS, 2002	EPA, 2002	
TCE	1100	5	2x10 <sup>5</sup>
PCE	150	5	4x10 <sup>4</sup>
1,1,1-TCA	720	200	4x10 <sup>3</sup>
1,1-DCE	2500	7	3x10 <sup>5</sup>
1,2-DCA	8690	5	2x10 <sup>6</sup>
CTET	785	5	2x10 <sup>5</sup>
VC	1600	2	8x10 <sup>5</sup>
DCM	16800	10	2x10 <sup>6</sup>

**Tableau 2.3 : Solubilités et teneurs maximales admissibles des solvants chlorés dans l'eau**

Malgré la perte de vitesse des marchés de solvants chlorés depuis 1974 (production du TCE divisée par 6 aux USA entre 1970 et 1990), date de prise de conscience des dangers que représentent ces composés pour la ressource en eau potable, la liste des sites contaminés par OHV ne cesse de se rallonger. En 1996, l'IFEN (Institut Français de l'ENvironnement) a recensé 895 cas de pollution de sols en France, dont 112 par solvants halogénés. L'inventaire des sites et sols pollués BASOL (Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement) répertorie en mai 2001, 2963 sites pollués en France, dont 323 par solvants halogénés, appelant une action des pouvoirs publics à titre préventif ou curatif. Parmi ces derniers, 238 ont un impact sur les eaux souterraines.

Dans le Bas-Rhin où les solvants chlorés constituent la seconde cause de pollution du sous-sol après les hydrocarbures (DRIRE 2002), 25 cas de pollution par solvants chlorés ont été répertoriés en 2001, dont 19 en cours d'évaluation ou de travaux et 6 réhabilités, qui sont à présent libres de toute restriction d'activité (BASOL 2002).

<sup>4</sup> Union Européenne

<sup>5</sup> Environmental Protection Agency (USA)

<sup>6</sup> Organisation Mondiale de la Santé

## 2.2. COMPORTEMENT DES SOLVANTS DANS LES AQUIFERES ALLUVIAUX

### 2.2.1. Formation d'un corps d'imprégnation

Lorsque des DNAPL pénètrent dans le sol suite à un déversement, ils vont s'infiltrer rapidement dans le milieu poreux, verticalement, indépendamment de la direction de l'écoulement de la nappe (Schwille, 1988), et subiront un étalement latéral du fait des forces capillaires et de la variabilité spatiale du milieu poreux.

L'avancée du solvant dans le sous-sol est ainsi contrôlée à la fois par la quantité de solvant déversée et son débit d'injection, par les caractéristiques du milieu poreux et par les propriétés physico-chimiques de ces solvants (densité et viscosité par exemple).

Lors d'une fuite ou d'un relargage progressif du polluant, la vitesse d'infiltration est lente, le produit peut s'infiltrer plus en profondeur. Par contre, pour un déversement instantané, la saturation du sol en solvants chlorés sera localement plus importante et l'étalement latéral plus significatif, la pollution sera davantage limitée en profondeur (Poulsen et Kueper, 1992).

La migration des composés organo-halogénés lourds tels que le TCE et le PCE est également conditionnée par les forces capillaires et la stratification du milieu poreux ainsi que par la présence de macropores créant des cheminements préférentiels ou de couches moins perméables (barrières argileuses) pouvant freiner leur progression. L'hétérogénéité du terrain peut également favoriser l'étalement latéral des solvants et ainsi provoquer un élargissement du corps d'imprégnation. Enfin, une instabilité au niveau du front d'infiltration (différence de densité ou de viscosité entre les solvants et l'eau) en zone non saturée comme en zone saturée peut créer des cheminements préférentiels avec formation de digitations (Cohen et Mercer, 1993).

La plupart des solvants chlorés cités par Lerner et al., 1991 (Tableau 2.1) ont des caractéristiques physico-chimiques qui leur permettent de s'infiltrer aisément jusqu'à la nappe (forte densité et faible viscosité par exemple) et ainsi de causer des pollutions importantes et durables.

Le Tableau 2.4 résume quelques unes des propriétés des solvants TCE et PCE, considérés dans notre étude et fréquemment rencontrés sur sites réels. Les valeurs rapportés par l'INERIS dans ce tableau sont des moyennes géométriques d'une vingtaine de valeurs mesurées sur différents types de sols sableux, limoneux, silteux..., rapportées dans des bases de données (US EPA 1996, IUCLID 1996, STF 1991...). Une certaine variabilité des résultats peut donc être observée selon les auteurs.

Propriétés	TCE	PCE	Effet
Densité (-)	1,464	1,623	pénètre sous le toit de la nappe si le volume est suffisant
Viscosité dynamique (Pa.S)	0,00058	0,00089	Faible, mouvements facilités dans le sol
Poids moléculaire (g/mol)	131,39	165,83	
Point d'ébullition (°C)	87	121	
Point de fusion (°C)	-73	-19	
Solubilité aqueuse (mg/l)	1,1x10 <sup>3</sup>	1,5x10 <sup>2</sup>	Solubilité absolue de l'ordre de 1g/l : durée de vie importante à l'état de flaques en zone saturée
Pression de vapeur (ppmv)	44152	9659	Forte volatilité, zone de pollution très étendue dans la zone non saturée
Constante de Henry (atm/m <sup>3</sup> /mol)	9,1 x10 <sup>-3</sup>	1,53x10 <sup>-2</sup>	
Densité de vapeur (mg/ml)	5,68	7,16	
Tension interfaciale (dyn/cm)	1,272	1,086	pénètrent facilement dans les petites fractures et pores
Tension de surface (dyn/cm)	29,3	31,3	
Coeff. de diffusion dans l'air (m <sup>2</sup> /s)	7,59x10 <sup>-6</sup>	6,92x10 <sup>-6</sup>	Pollution par les vapeurs très étendue en zone non saturée.
Coeff. de diffusion dans l'eau (m <sup>2</sup> /s)	7,63x10 <sup>-10</sup>	6,74x10 <sup>-10</sup>	
Log K <sub>ow</sub>	2,53	2,6	adsorption limitée
Produits issus de la biodégradation	DCE, TCA, VC	TCE, DCE, TCA, VC	Posent des problèmes sanitaires parfois plus importants que les molécules mères elles-mêmes

**Tableau 2.4 : Propriétés physico-chimiques du TCE et du PCE à 20°C et leurs effets**  
(INERIS, 2002)

D'autres facteurs peuvent intervenir pour contrôler la profondeur de pénétration des solvants et leur extension latérale comme la stratification en couches de perméabilité variable, des variations texturales ou de teneur en eau ou encore l'épaisseur même de la zone non saturée (Cohen et Mercer, 1993).

Si la capacité de rétention du sol est dépassée ou que la quantité de solvants est suffisante, le polluant en phase liquide atteint la frange capillaire, s'y accumule en un premier temps du fait de l'augmentation de la teneur en eau puis lorsque la hauteur accumulée dépasse la pression d'entrée, il passe dans la nappe. Cependant, une fois passé le toit de la nappe, le polluant s'insinue très rapidement en zone saturée et migre verticalement vers la profondeur tant que la capacité de rétention du milieu poreux est dépassée. Si le polluant est en quantité suffisante, il descendra jusqu'au substratum imperméable où il s'y répandra sous la forme de flaques selon le pendage.

Lors de sa migration dans le milieu poreux, le polluant en phase est retenu en partie entre les particules du sol sous l'effet des forces capillaires. Il reste piégé à saturation résiduelle (valeur à partir de laquelle le polluant devient discontinu et immobilisé par les forces capillaires). La saturation résiduelle en TCE et PCE est plus importante en zone saturée qu'en zone non saturée car :

- en tant que fluide mouillant en zone non saturée (par rapport à l'air), le polluant va tendre à s'étaler vers les pores adjacents et donc ainsi abaisser la teneur résiduelle en solvants du compartiment (Cohen et Mercer, 1993). De plus, le rapport de densité entre fluides favorise le drainage dans cette zone,

- en tant que fluide non mouillant en zone saturée, le solvant va tendre à occuper les plus grands pores.

A titre d'exemple, le Tableau 2.5 reprend les valeurs de saturations résiduelles des solvants TCE et PCE déterminées expérimentalement au laboratoire de l'IFARE sur un sable moyen (Cf. 3.1.1).

Saturation résiduelle	TCE	PCE
En zone non saturée	3-4 %	5 %
En zone saturée	11-12 %	15 %

**Tableau 2.5 : Saturations résiduelles moyennes des solvants TCE et PCE (Jellali, 2000)**

### 2.2.2. Comportement en zone non saturée

En zone non saturée, le panache de pollution (sous forme de vapeurs) se développera très rapidement à partir du corps d'imprégnation et sur de grandes distances du fait de la forte volatilité des solvants chlorés (forte pression de vapeur et coefficient de diffusion dans l'air élevé). Les solvants pourront ainsi représenter une source continue de contamination de la nappe sous-jacente par dissolution des polluants piégés à saturation résiduelle dans la matrice poreuse ou sous forme de vapeurs, ou par simple transport des vapeurs.

Vu le fort caractère volatil des solvants chlorés, un équilibre instantané est généralement atteint entre le polluant en phase et l'air au sein du corps d'imprégnation (Mendoza et Frind, 1990a et b; Schaefer et al., 1998). Toutefois une cinétique de transfert peut avoir lieu en cas d'épuisement excessif de la source de pollution (Sleep et Sykes, 1989).

Considérons un mélange de plusieurs composés appartenant à la famille des solvants chlorés. Leur volatilisation peut se produire à partir du corps d'imprégnation lui-même, des gouttes de produit piégées à saturation résiduelle ou encore des stocks retenus au sommet de lentilles moins perméables. La volatilisation dépend à la fois de la fraction molaire de chaque composé dans le mélange et de leur pression de vapeur respective.

La loi de Raoult donne la pression de vapeur d'équilibre d'un composé  $i$  au sein d'un mélange :

$$P_i = X_i P_0 \quad (30.)$$

où  $P_i$  est la pression de vapeur du composé  $i$  dans le mélange [ $L^{-1}MT^{-2}$ ]  
 $P_0$  est la pression de vapeur du composé pur [ $L^{-1}MT^{-2}$ ]  
 $X_i$  est la fraction molaire du composé  $i$  dans le mélange [-]

La température influence fortement la pression de vapeur : toute augmentation de température provoque une augmentation de la pression de vapeur et de la concentration de saturation en vapeurs (Cf. 1.3.3.)

Etant donné que la fraction molaire de chaque composé dans le mélange est en perpétuel changement (enrichissement ou appauvrissement dans le temps par rapport aux autres composés), il en résulte une volatilisation sélective, préférentielle, des produits du mélange en commençant par les plus volatils (pression de vapeur plus élevée) (Gioia et al., 1998).

Comme un composé organo-halogéné volatil peut se volatiliser à partir d'un stade dissous ou à partir du solvant en phase, les deux conditions doivent être considérées pour caractériser la masse totale de solvant volatilisé. La loi de Henry met ainsi en relation la concentration d'un produit dissous dans l'eau à la pression partielle de ce même produit dans le gaz (concentration dans la phase gazeuse), l'hypothèse de l'équilibre local entre l'air et les autres fluides étant généralement admise :

$$C_g = K_H C_w \quad (31.)$$

où  $C_g$  est la concentration du composé dans la phase gazeuse [ML<sup>-3</sup>]  
 $C_w$  est la concentration du composé dans la phase aqueuse [ML<sup>-3</sup>]  
 et  $K_H$  est la constante de Henry [-]

La tendance d'un composé à se volatiliser augmente avec l'élévation de la constante de Henry. Par ailleurs Cohen et Mercer (1993) signalent que cette loi est valide pour des produits solubles qui ne sont pas des électrolytes et dont la phase gazeuse est idéale.

### 2.2.2.1. Equation générale d'advection-dispersion

Le transport passif des vapeurs en zone non saturée de l'aquifère peut être décrit en utilisant l'équation d'advection - dispersion suivante (Pankow et Cherry, 1996):

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \theta_a D_{ij} \frac{\partial C_g}{\partial x_j} \right] - \theta_a v_i \frac{\partial C_g}{\partial x_i} + \xi = \theta_a R \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (32.)$$

où  $C_g$  est la concentration en gaz [molL<sup>-3</sup>]  
 $i$  et  $j$  représentent les coordonnées dans les 3 directions [-]  
 $t$  est le temps [T]  
 $\theta_a$  est la porosité efficace du milieu [-]  
 $D_{ij}$  est le tenseur de dispersion [L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>]  
 $v_i$  est la vitesse moyenne selon la direction  $i$  de la phase gazeuse, déterminée à partir de l'équation de Darcy [LT<sup>-1</sup>]  
 $R$  est la constante des gaz parfaits [L<sup>3</sup>T<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>]  
 $\xi$  est le terme puits/source [-]

Les concentrations sont notées ici en unités de moles par unités de volume. Cependant, les concentrations en gaz sont souvent rapportées dans d'autres unités comme les fractions de volumes (ppmv) ou pourcentages (%) ou unités de pression (atm ou Pa) ou en concentration de masse (mg/l). Le premier terme de cette équation représente le transport par dispersion (incluant la diffusion) tandis que le second représente le transport par advection de la phase gazeuse (Cf. 2.2.2.3). Le changement de la concentration au cours du temps est décrit par le terme de droite.

Le tenseur de dispersion est un tenseur de 2<sup>nd</sup> ordre dont les composantes décrivent à la fois la dispersion mécanique et la diffusion moléculaire :

$$D_{ij} = \alpha_T |v| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{v_i v_j}{|v|} + D_e \delta_{ij} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (33.)$$

où  $\alpha_L$  et  $\alpha_T$  sont les dispersivités longitudinale et transversale respectivement [L]  
 $D_e$  est le coefficient de diffusion gazeuse effectif [L<sup>2</sup>T<sup>-1</sup>]  
 $\delta_{ij}$  est la fonction de Kronecker (égale à 1 si  $i=j$  sinon égale à 0) [-].

### 2.2.2.2. Transport par diffusion

Le transport par diffusion a lieu en réponse à un gradient d'activité chimique. Comme noté dans l'équation (19.), il est supposé que le gradient d'activité peut être représenté par le gradient de concentration et que la diffusion peut être décrite par la loi de Fick, établissant que le flux massique est, dans un fluide au repos, proportionnel au gradient de concentration (Pankow et Cherry, 1996).

Dans des matériaux très fins et à faible pression absolue, l'interférence avec les parois des pores va limiter l'applicabilité de la loi de Fick et la diffusion de Knudsen semblera apporter une description plus appropriée (Thorstenson et Pollock, 1989 in Pankow et Cherry, 1996).

Le coefficient de diffusion effectif peut être décrit par :

$$D_e = \tau D^* \quad (34.)$$

Où  $\tau$  est la tortuosité du milieu poreux [-]

$D^*$  est le coefficient de diffusion à l'air libre [ $L^2T^{-1}$ ]

La tortuosité (entre 0 et 1) représente la distance en ligne droite par rapport à la même distance que les molécules de contaminants ont à parcourir dans le milieu poreux, dans une phase gazeuse libre. Plusieurs estimations empiriques de la tortuosité ont été données et l'approximation la plus courante est celle de Millington et Quirk (1961) (Pankow et Cherry, 1996) :

$$\tau = \frac{(\eta - S_g)^{7/3}}{\eta^2} \quad (35.)$$

où  $S_g$  est la saturation en gaz [-] et  $\eta$  la porosité totale du milieu [-].

Les coefficients de diffusion à l'air libre sont nettement plus importants que ceux dans l'eau (plusieurs ordres de grandeur). Cette grande différence conduit à la domination de la diffusion dans la phase gazeuse par rapport à celle de la phase aqueuse en tant que mécanisme de transport de polluants dans la zone non saturée.

Lorsque la teneur en eau augmente, le coefficient de diffusion effectif diminue fortement. Cependant même à de fortes saturations en eau, ce coefficient sera encore supérieur au coefficient de diffusion dans l'eau, de plusieurs ordres de grandeur.

### 2.2.2.3. *Transport par advection*

Le mécanisme d'advection peut être important dans certaines circonstances car la faible viscosité des gaz les rend très mobiles même lorsque les gradients de pression ou de densité sont élevés (Pankow et Cherry, 1996).

Pour des matériaux grossiers, le flux advectif dans la phase gazeuse peut être décrit en utilisant l'équation de continuité et l'équation de Darcy. Si les effets de densité sont négligeables, la formule suivante, basée sur la pression, peut être utilisée :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ k_r \frac{k_{ij}}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x_i} \right] = \theta_a \beta \frac{\partial P}{\partial t} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (36.)$$

Cependant, dans certains cas, les gradients de densité peuvent contribuer significativement au transport des vapeurs. Une des formes de l'équation de flux qui inclue la densité est la formulation en pression équivalente, donnée par Mendoza et Frind, 1990a :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ k_r k_{ij} \frac{\rho_o g}{\mu} \left( \frac{\partial H}{\partial x_i} + \frac{\rho - \rho_o}{\rho_o} \frac{\partial z}{\partial x_j} \right) \right] = \theta_a \rho_o g \beta \frac{\partial H}{\partial t} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (37.)$$

Dans ces dernières équations (7.) et (8.),

$P$  est la pression [ $L^{-1}MT^{-2}$ ]

$\mu$  est la viscosité dynamique du gaz [ $L^{-1}MT^{-1}$ ]

$\beta$  est la compressibilité de la phase gazeuse [ $M^{-1}LT^2$ ]  
 $k$  est la perméabilité intrinsèque du milieu [ $L^2$ ]  
 $k_r$  est la perméabilité relative du gaz [-]  
 $\rho$  est la masse volumique de la phase gazeuse [ $ML^{-3}$ ]  
 $\rho_o$  est la masse volumique de l'air pur [ $ML^{-3}$ ]  
 et  $g$  est l'accélération de la pesanteur [ $LT^{-2}$ ].

La pression équivalente  $H$  [L], appelée également pression motrice ou charge hydraulique, est définie par la relation :

$$H = \frac{P}{\rho_o g} + z \quad (38.)$$

où  $z$  est une cote [L]  
 $P$  est une pression [ $L^{-1}MT^{-2}$ ]  
 $\rho_o$  est la masse volumique de l'air pur [ $ML^{-3}$ ]  
 et  $g$  est l'accélération de la pesanteur [ $LT^{-2}$ ].

Les gradients de pression et de densité, qui sont assez importants pour être la cause d'un transport advectif dans la zone non saturée, peuvent apparaître pour diverses raisons incluant pour les gradients de densité : la nature lourde des vapeurs de solvants chlorés (3 à 4 fois supérieurs au poids moléculaire moyen de l'air), notamment à proximité de la source si elle approche la saturation, et pour les gradients de pression : les variations de pression atmosphérique, la vaporisation à partir du produit liquide, la génération de gaz suite au déversement et le mouvement de l'eau dans la zone saturée. Les gradients de densité peuvent causer une advection descendante avec des vitesses de plusieurs mètres par jour (Mendoza et Frind, 1990b, Johnson et al., 1992).

Les effets du transport advectif induit par la densité ont été étudiés par modélisation numérique par de nombreux chercheurs dont Sleep et Sykes (1989), Falta et al. (1989), Mendoza et Frind (1990a, b) et Mendoza et McAlary (1990). Ces études montrent que dans des environnements à perméabilité élevée, l'advection due à la densité peut être un mécanisme de transport significatif qui égale ou est supérieur au transport diffusif. Le seuil de perméabilité intrinsèque au dessus duquel l'advection devient importante pour les solvants chlorés est de l'ordre de  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>, équivalent à une conductivité hydraulique de  $10^{-2}$  cm/s (Pankow et Cherry, 1996).

Plus l'épaisseur de la zone non saturée est importante, plus les effets de l'advection liés aux gradients de densité sont importants. La température peut avoir un effet notable sur la densité de la phase gazeuse à travers son influence sur la pression de vapeur.

Les mouvements du toit de la nappe peuvent également influencer l'advection dans la phase gazeuse. En effet, si le niveau piézométrique s'abaisse, l'air est amené de la zone non saturée vers les pores nouvellement désaturés. De même si le niveau piézométrique est élevé, le gaz sera expulsé vers l'atmosphère. Weeks et al. (1982) ont étudié un cas régional où les fluctuations du niveau piézométrique ont conduit les contaminants à s'étendre plus largement dans la zone non saturée que prévu par simple diffusion.

#### 2.2.2.4. *Transport aqueux*

Tout comme les contaminants sont transportés de la source vers la phase gazeuse de la zone non saturée, ils peuvent l'être vers la phase aqueuse de cette même zone (saturation en eau résiduelle de l'ordre de 15% en zone non saturée). Le transport dans la phase aqueuse peut être dû soit à l'advection soit à la diffusion. En considérant un équilibre entre phases, les concentrations peuvent être écrites en termes de concentration dans les gaz en utilisant la loi de Henry et l'équation (32.) peut être modifiée pour inclure le transport aqueux, sans toutefois faire apparaître les concentrations dans la phase aqueuse :

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \left( \theta_a D_{ij} + \frac{\theta_w}{H} D_{wij} \right) \frac{\partial C_g}{\partial x_j} \right] - \left( \theta_a v_i + \frac{\theta_w}{H} v_{wi} \right) \frac{\partial C_g}{\partial x_i} = \theta_a R \frac{\partial C_g}{\partial t} \quad i, j = 1, 2, 3 \quad (39.)$$

ici,  $C_g$  est la concentration du composé dans la phase gazeuse  
 $v_w$  est la vitesse d'infiltration de l'eau [ $LT^{-1}$ ] (déterminée à partir des équations de diffusivité et de Darcy pour la phase aqueuse)  
 $D_w$  est le tenseur de dispersion aqueux [ $L^2T^{-1}$ ]

Si l'équilibre entre les phases n'est pas atteint, deux équations de transport doivent être écrites, une pour la concentration du composé dans chacune des phases.

Le polluant en place dans la zone non saturée va subir localement différents transferts de masse vers les phases aqueuse et gazeuse mais également vers les particules solides du milieu poreux et à plus grande échelle vers l'atmosphère ou la nappe. Nous distinguerons d'une part les transferts de masse ayant lieu entre les phases solide et aqueuse de la zone non saturée puis d'autre part les transferts vers ses interfaces (atmosphère et zone saturée).

### 2.2.2.5. *Transferts de masse entre phases dans la zone non saturée*

#### ➤ **Transferts de masse eau - air**

Dans la zone non saturée, en cas d'absence de précipitations, le partage entre le polluant dissous (dans l'eau de rétention) et l'air est supposé réversible et atteint instantanément. Cet état d'équilibre est décrit par la loi de Henry. Un équilibre quasi-parfait entre la phase vapeur et l'eau a été observé dans une expérience d'infiltration d'eau réalisée par Imhoff et Jaffé en 1994, équilibre qui a été attribué à l'homogénéité et à la stabilité du front d'eau. Cependant, une cinétique de transfert a également été observée par plusieurs auteurs, en colonnes de laboratoire (Gierke et al., 1990; Cho et al., 1993; El Sha'r et Abriola, 1997), sur un modèle physique (Donaldson et al., 1998), sur le terrain (Cho et al., 1993) lors d'opérations de décontamination ou d'épisodes pluvieux et a été employée dans des modèles numériques (Sleep et Sykes, 1989, 1993b; Thomson et al., 1997).

Ce transfert de masse entre l'air et l'eau dans la zone non saturée peut occasionner une pollution plus ou moins importante de la nappe en écoulement par diffusion à travers la frange capillaire (Sleep et Sykes, 1989; Pankow et al., 1997; Thomson et al., 1997; Baehr et al, 1999; Jellali, 2000; Benremita 2002; Jellali et al, 2003).

#### ➤ **Transferts de masse air - solide**

Kim et al. (1998) ont montré par des expériences en laboratoire que le partage des gaz avec les solides était le principal phénomène responsable du retardement de la plupart des composés aromatiques dans les milieux poreux non saturés. Ce partage des vapeurs de contaminants avec les solides (instantané et réversible du solide vers le gaz) ne devient cependant très important qu'en présence de sols de très faible humidité, où il peut même dépasser le transfert entre phases solide et liquide (Shoemaker et al., 1990). En effet, pour les teneurs en eau rencontrées généralement dans le sous-sol, les grains sont recouverts d'un film d'eau qui va entraver l'adsorption des vapeurs sur la phase solide (Ong et Lion, 1991a).

Les mécanismes de sorption de vapeurs de contaminants dans le sous-sol sont influencés par divers facteurs comme la teneur en eau du milieu et la température (Goss, 1992) : l'augmentation du taux d'humidité entraîne une chute du coefficient de partage des vapeurs de solvants chlorés avec la matrice solide (Ong et Lion, 1991a).

Plusieurs articles abordent la simulation mathématique du transport de vapeurs (Culver et al., 1990), prenant en compte les paramètres influençant le transfert de masse tels que la teneur en colloïdes (Choi et Corapcioglu, 1997) ou la présence de deux couches de caractéristiques différentes dans le milieu poreux (Ball et al., 1997; Chella et al., 1998). Ces modèles de transfert de masse des vapeurs de contaminants vers les phases liquide et solide (McCray et Falta, 1997; Popovicova et Brusseau, 1998) pourront ensuite être utilisés pour élaborer des méthodes et techniques de décontamination adaptées à chaque situation (McCray et Falta, 1997; Gotpagar et al., 1998).

#### **2.2.2.6. Transferts de masse vers les interfaces**

##### **➤ Transferts vers l'atmosphère**

La nature de la surface du sol a une grande influence sur la distribution et le devenir des vapeurs de solvants dans la zone non saturée. Si la surface est ouverte à l'atmosphère, les vapeurs vont être transportées par diffusion et/ou advection de la zone non saturée vers l'atmosphère : comme elle ne contient aucun de ces composés (concentration nulle), elle agit comme un puits. Si la surface est couverte d'une couche à grains plus fins ou de végétation, les pertes atmosphériques vont être réduites du fait de la résistance au flux et à la diffusion de telles couvertures. Même lorsque la surface du sol est couverte par un revêtement ou un bâtiment imperméables à la fois au flux de gaz et à la diffusion des vapeurs, la présence de trous ou de fissures permettra un transfert de masse significatif vers l'atmosphère (Thibodeaux et al., 1982; Nilson et al., 1991).

L'aspect de la surface affecte également l'étendue de la migration latérale dans la zone non saturée. Si le transport diffusif est le mécanisme principal, le fait que la surface soit ouverte va résulter en un transport latéral plus faible que sous une surface fermée, du fait des transferts de masse à travers la surface ouverte. Cependant, si le transport advectif (induit par la densité) est prédominant, le contraire va se produire du fait de la vitesse élevée de la phase gazeuse en l'absence d'une couverture (d'après Mendoza et Frind, 1990b in Pankow et Cherry, 1996).

La nature même de cette limite affecte également l'infiltration de l'eau. Une couverture imperméable va empêcher toute infiltration alors qu'une couverture perméable la permettra. Dans ce dernier cas, l'eau pourra passer à travers les zones contaminées, y compris la zone de la source résiduelle, permettant à l'eau contaminée de recharger la zone saturée.

##### **➤ Transferts vers la nappe**

La frange capillaire, du fait de sa teneur en eau élevée par rapport à la zone non saturée, a pour effet de ralentir la migration des polluants vers la nappe (coefficient de diffusion moins élevé dans l'eau que dans l'air).

En tant qu'interface entre zone non saturée et zone saturée, la frange capillaire est la limite à travers laquelle les contaminants doivent passer si la contamination dans la zone non saturée est la cause de celle de la zone saturée. Inversement, les polluants peuvent migrer d'un panache positionné dans la nappe vers la zone non saturée.

Comme la frange capillaire n'est pas traversée par une phase gazeuse continue, le transport des polluants à travers cette zone doit se faire par la phase aqueuse. Les quatre principaux mécanismes permettant aux polluants de passer de la zone non saturée à la nappe sont la diffusion et l'advection, la dispersion mécanique et les fluctuations du toit de la nappe (Pankow et Cherry, 1996). Le panache de pollution provoqué par ces processus est en général confiné aux régions de régime de flux permanent, à proximité du toit de la nappe. Les polluants de la zone non saturée peuvent donc atteindre la frange capillaire très rapidement par les différents processus de transport mentionnés ci-dessus.

Au sommet de la frange capillaire, ils vont se partager avec la phase aqueuse et un gradient de concentration dans la phase aqueuse va s'établir. Un tel gradient va créer le transport des polluants à travers la frange capillaire par diffusion moléculaire ou dispersion transversale. McCarthy et Johnson (1992) ont montré que la dispersion verticale dans la frange capillaire était un processus faible et Pankow et Cherry (1996) considèrent le transport advectif dû à l'infiltration d'eau comme le

mécanisme le plus significatif pour le transport de contaminants à travers la frange capillaire. Tout en confirmant ce processus, Jellali et al. (2001; 2003) et Benremita (2002) ont montré l'existence d'une contamination significative de l'eau de la nappe sur une épaisseur réduite par dispersion des vapeurs de TCE à partir de la frange capillaire. Dans la partie inférieure de la frange capillaire, quasiment saturée en eau, le transport de la pollution dans la phase aqueuse est très ralenti du fait de la lenteur du processus de diffusion. Mais sous l'effet de la dispersivité verticale du milieu poreux, "un faible flux (de l'ordre de la dizaine de g/j pour le milieu étudié) réussit tout de même à passer dans la nappe, engendrant une contamination importante de la zone saturée avec des concentrations jusqu'à  $10^4$  fois supérieures au seuil de potabilité" (Jellali, 2000).

Enfin, un autre mécanisme pouvant largement contribuer à la contamination de la zone saturée est la fluctuation du niveau de la nappe : mouvements ascendants et descendants du toit de la nappe en réponse à des modifications régionales de l'infiltration. Comme indiqué plus haut, lorsque le toit de la nappe s'abaisse, la zone non saturée augmente de volume et les vapeurs de contaminants vont être entraînées plus profondément. Elles seront ensuite en mesure de se partager avec l'eau du sol de la section nouvellement désaturée. Si le niveau piézométrique est relevé, l'eau contaminée de cette section sera incorporée au système de flux de nappe et un panache de contamination sera créé dans la nappe.

### **2.2.3. Comportement des solvants en zone saturée**

En zone saturée, la pollution est souvent présente sous forme de flaques de polluant au dessus de zones imperméables ou à perméabilité réduite (occupant 50 à 70% du volume de pores) ou encore sous forme de ganglions ou gouttelettes (occupant alors environ 10% du volume de pores). Cette pollution va être dissoute, essentiellement sur les côtés dans un premier temps, mais vu la faible solubilité relative des solvants chlorés, elle représentera une contamination à long terme de la nappe et éventuellement de la zone non saturée sus-jacente.

#### **2.2.3.1. *Dissolution des solvants à saturation résiduelle***

La dissolution des DNAPLs dans la zone saturée a fait l'objet de plusieurs investigations, tant sur le plan expérimental que de la modélisation (Hunt et al., 1988a et b; Miller et al., 1990; Powers et al., 1991, 1992, 1994; Anderson et al., 1992; Johnson et Pankow, 1992; Imhoff et al., 1993, 1996a, 1998; Frind et al., 1999). Le taux de dissolution des solvants chlorés à saturation résiduelle ayant atteint la nappe est donc fonction à la fois de la ou des solubilité(s) du ou des composant(s), de la vitesse de la nappe en écoulement, de la masse et de la distribution physique des solvants dans le milieu poreux (aire de contact entre le DNAPL et l'eau), des coefficients de diffusion de ces composés dans la phase aqueuse et des effets des autres composés chimiques dans le système (Hunt et al., 1988b; Miller et al., 1990; Powers et al., 1992; Imhoff et al., 1993; Powers et al., 1994; Imhoff et al., 1994, 1998).

Deux types de transfert de masse entre le polluant (composé pur ou mélange) et la phase aqueuse sont généralement proposés : le premier suppose qu'il y a un équilibre entre les deux phases (cas de fortes saturations résiduelles et de faibles vitesses d'écoulement (Miller et al., 1990; Powers et al., 1992), le second est décrit par une cinétique dont le taux est déterminé en fonction d'un coefficient de transfert entre les deux phases, d'une différence de concentration et de l'aire de contact entre les deux phases en question (Soerens et al., 1998). Dans le cas de la cinétique de dissolution, plusieurs formules empiriques ont été établies pour l'évaluation du coefficient de transfert. Notons que ces modèles sont valables pour des configurations (milieu poreux, polluant) et des conditions (saturation en DNAPL, vitesse de l'écoulement) bien déterminées.

Les données de solubilité disponibles pour une large gamme de solvants ont été obtenues lors de nombreuses études, avec des techniques analytiques très variées. Il en résulte une grande variabilité dans les données pour un même produit, qui ne concordent pas forcément. Il est toutefois admis que les valeurs les plus fiables sont celles qui ont été déterminées récemment, à l'aide de bonnes méthodes analytiques.

Les pollutions des eaux souterraines rencontrées se présentent souvent sous forme de mélanges de DNAPL. Généralement en cas de mélange de produits de même famille, la solubilité effective d'un composé donné est directement liée à sa fraction molaire (Banerjee, 1984; Broholm et Cherry, 1994; Broholm et Feenstra, 1995). La concentration de chaque composant dans la phase aqueuse, qui est en équilibre avec le mélange, peut ainsi être approchée en utilisant la relation suivante, analogue à la loi de Raoult énoncée pour la pression de vapeur (concentrations dans la phase gazeuse) :

$$C_{sat} = X C_{sat}^0 \quad (40.)$$

où  $C_{sat}$  est la solubilité aqueuse du composé pour le mélange (également appelée solubilité effective du mélange) [ML<sup>-3</sup>]

$X$  est la fraction molaire du composé dans le mélange [-]

Et  $C_{sat}^0$  est la solubilité du composé pur [ML<sup>-3</sup>]

Le taux de dissolution des composés d'un mélange va varier dans le temps du fait de l'évolution de la composition de la source suite à la dissolution sélective des produits du mélange (sont dissous en premier lieu les composés à forte solubilité) et à la modification de la surface de contact entre phases (Frind et al., 1999).

Des expérimentations en laboratoire menées par Banerjee (1984) ou Broholm et Feenstra (1995) ont montré que l'équation (40.) était une bonne approche pour des mélanges de liquides organiques hydrophobes de structure similaire tels les solvants chlorés TCE et PCE.

L'équation de transport de solutés en milieu poreux (équation de conservation de la masse) a été décrite en 1.4.

### 2.2.3.2. *Transfert de masse liquide - solide*

Les mécanismes mis en jeu dans le phénomène de sorption d'un composé dissous sur la matrice solide du milieu poreux ont été étudiés par plusieurs auteurs (Schwarzenbach et Westall, 1981; Lee et al., 1988; Grathwohl et Reinhard, 1993). Pour des composés non polaires (cas des solvants chlorés), ce phénomène dépend non seulement des caractéristiques physico-chimiques du polluant (solubilité, diffusivité), mais aussi de la nature du support solide (surface spécifique et teneur en matière organique) (Rutherford et al., 1992; Kueper et Gerhard, 1995) ou de la température et de l'humidité relative (Goss, 1992).

Le processus physique intervenant lors de ce transfert de masse est une diffusion du polluant de l'eau mobile vers la couche d'eau immobile enveloppant la matrice solide d'une part et à l'intérieur des grains d'autre part (Brusseau et al., 1991; Priddle et Jackson, 1991; Ball et Roberts, 1991b; Brusseau, 1992; Grathwohl et al., 1994; Fortin et al., 1997).

Dans ce cas également, deux modes de transfert de masse entre les deux phases sont distingués :

- un équilibre de transfert où plusieurs isothermes d'adsorption sont proposés dans la littérature (linéaire, Freundlich, Langmuir...). Cet état d'équilibre est généralement supposé atteint en cas d'essais en batch où le produit dissous est mis en contact avec la matrice solide pendant une durée suffisante (Ball et Roberts, 1991a; Wise, 1993; Allen-King et al., 1997). Dans ce cas, un coefficient de distribution est généralement recherché, qui est utilisé dans les modèles de transport intégrant le transfert entre la phase liquide et la phase solide.

une cinétique de transfert : elle est généralement observée en cas de fortes vitesses ou de faibles concentrations lors des essais en colonnes de milieu poreux (Brusseau et al., 1991; Streck et al., 1995). La modélisation de ce processus est réalisée soit par un modèle à double site de sorption, dont le premier est en équilibre avec la phase aqueuse et le second est soumis à une cinétique (Lee et al., 1988) soit par un modèle de diffusion radial, diffusion qui est basée sur la loi de Fick (Brusseau et al., 1991; Ball et Roberts, 1991b), à travers la forme sphérique des grains du sol.

### 2.2.3.3. *Transfert de masse vers la zone non saturée*

Un transfert de masse assez lent de la zone saturée vers la frange capillaire et la zone non saturée peut également avoir lieu (Marrin et Kerfoot, 1988; Barber et al., 1990; Bishop et al., 1990; McCarty et Johnson, 1993; Rivett et al, 1995; Jellali, 2000). En effet, lors de la propagation des traces dissoutes dans la nappe, un transfert de masse important par dispersion (diffusion et dispersion verticale) peut avoir lieu vers la zone non saturée. Ce transfert de masse va occasionner une chute des concentrations dans les traces dissoutes à l'aval de la source de pollution et donc une atténuation de la pollution dans ce "compartiment" de l'aquifère, mais va également provoquer une augmentation des concentrations en polluants dans la zone non saturée sus-jacente.

Ce transfert de masse de la zone saturée vers la zone non saturée pourrait donc être utilisé pour la localisation d'une source de pollution : le suivi des concentrations à la surface du sol ou à quelques profondeurs dans la zone non saturée permettrait de déterminer la source de pollution et éventuellement le sens de l'écoulement de la nappe.

## 2.3. CARACTERISATION DES ZONES SOURCES

### 2.3.1. Etat de l'art

Les solvants chlorés (Dense Non Aqueous Phase Liquids), présents sur de nombreux sites, peuvent agir comme des sources de contamination à long terme à la fois de l'eau de la nappe et des vapeurs de la zone non saturée. Or pour toute méthode de remédiation de ces sites (par pump and treat ou injection de tensio-actifs par exemple) il est indispensable de disposer d'une bonne caractérisation des zones sources (Mackay et Cherry, 1989). Cette caractérisation doit comprendre la localisation des zones sources de la pollution, la composition du polluant et l'estimation de la quantité de DNAPL dans ces zones (Jin et al, 1995).

La réussite de la décontamination d'un site ou encore la détermination du risque effectif va être limitée par le comportement de ces DNAPL dans le sous-sol et les méthodes actuelles de caractérisation du site. En effet, il est difficile d'identifier des sources de solvants chlorés du fait de leur forte densité (supérieure à celle de l'eau), du fait qu'ils peuvent migrer sous le toit de la nappe et avancer le long de chemins qui peuvent être différents de ceux qu'emprunte l'eau. De plus, ils sont souvent répartis de manière très hétérogène à l'échelle du pore, il est donc difficile de les observer dans de simples échantillons de sol ou d'eau.

Le point faible des méthodes actuelles de repérage des polluants (méthodes géophysiques, analyse des gaz du sol, échantillons de sol, prélèvement d'eau dans des puits...) est qu'elles fournissent des données ponctuelles et que la probabilité de prendre un prélèvement dans une zone source reste très faible. D'autre part, la grande hétérogénéité des sites en général nécessiterait des coûts trop élevés pour réaliser une cartographie de la pollution à l'aide de ces multiples points de mesure (Nelson et Brusseau, 1996).

Une « nouvelle » méthode de caractérisation des zones sources de pollution est le test de traçage ou PITT (Partitioning Interwell Tracer Test ou InterWell Tracer Test), adaptation et extension de plusieurs méthodes existantes relevant de l'hydrogéologie et de l'ingénierie pétrolière, qui consiste à injecter des traceurs devant permettre de détecter et de caractériser la distribution d'une contamination par NAPL (à la fois LNAPL et DNAPL) dans les environnements souterrains (Jin et al, 1995). Son principal avantage est que le volume pris en compte pour déterminer la saturation en NAPL est beaucoup plus grand que celui qui est pris en compte dans les échantillons de sol ou les mesures géophysiques. (Mayer et Miller, 1992)

Le but d'un tel test de traçage est triple :

- localiser les NAPL présents dans le sous sol sous forme de flaques, d'inclusions ou à saturation résiduelle
- estimer la saturation moyenne et le volume des NAPL dans ces zones

- fournir une idée des méthodes de remédiation à mettre en œuvre.

Le concept de traçage au moyen de traceurs réactifs a été discuté initialement par Cooke en 1971. La théorie à la base de l'élaboration et l'exécution d'un tel test est bien documentée dans la littérature (Jin et al., 1995 ; Jin et al., 1997; Pope et Jackson, 1999). Le PITT a été utilisé depuis les années 1970 dans l'industrie pétrolière pour caractériser les huiles dans les réservoirs et plus récemment pour la détection et la caractérisation de NAPL dans le sous sol (Allison et al., 1991 ; Tang, 1992).

Le volume de NAPL dans les zones sources (en zone saturée ou non saturée) a ainsi été déterminé en utilisant des traceurs réactifs aqueux ou gazeux, à la fois en laboratoire et sur site : Jin et al., 1995, 1997 ; Whitley et al., 1995 ; Nelson et Brusseau, 1996 ; Wilson et Mackay, 1995 ; Chen et Knox, 1997 ; Brown et al., 1996 ; Annable et al., 1995, 1998a, b ; Mariner et al. 1999 ; Young et al., 1999, Deeds et al., 2000; Rao et al., 2000; Willson et al., 2000; Brooks et al., 2002; Jalbert et al., 2002; Meinardus et al., 2002.

En 1999, les PITTs ont été utilisés dans près de 40 démonstrations sur sites en zone saturée pour déterminer à la fois les zones sources et les performances à mettre en œuvre pour la remédiation (Dwarakanath et al., 1999). En 2000, seuls deux PITT en zone non saturée ont été réalisés sur site (Whitley et al, 1995, 1999 ; Deeds et al, 1999a, b, 2000).

Le tableau de l'annexe 2 donne les caractéristiques de quelques uns de ces tests de traçage réalisés sur site ou en laboratoire.

Des études numériques ont porté sur l'utilisation de traceurs réactifs pour déterminer la distribution spatiale du NAPL (James et al., 1997) et la sensibilité du PITT aux hétérogénéités et saturations variables en NAPL (Jin et al, 1997). Jin et al. (1997) ont utilisé les simulations du modèle UTCHEM de déplacement du traceur réactif dans un milieu hétérogène à distribution de NAPL non uniforme pour évaluer la sensibilité de la méthode de traçage pour détecter les NAPL présents soit sous forme de flaque soit à saturation résiduelle ou les deux. Ils ont montré que pour de faibles saturations et une distribution clairsemée du NAPL, optimiser le coefficient de partage en sélectionnant une suite appropriée de traceurs peut minimiser les erreurs d'estimation (bonne séparation traceur réactif / traceur idéal). De même, la perte de masse de NAPL par dissolution et les changements associés de saturation résiduelle en NAPL ainsi que l'accessibilité du NAPL durant le test de traçage semblent devoir être pris en compte pour des cas où les NAPL sont répartis de manière très hétérogène et où ils ont une solubilité aqueuse importante (comme pour le DCE et le TCE).

### 2.3.2. Principe et méthode

Les traceurs utilisés dans ces tests de traçage sont en général des produits chimiques (alcools ou hexafluorure de soufre) qui sont ajoutés en faibles concentrations aux fluides du sous sol et qui vont suivre leurs mouvements, leur évolution sans affecter leurs propriétés physiques. L'utilisation de traceurs n-alcools ou méthyl-alcools comme traceurs réactifs est d'ores et déjà très répandue (Jin et al, 1995 ; Annable et al., 1998) et celle de traceurs naturels (comme  $^{222}\text{Rn}$ ) est explorée avec succès (Hunkeler et al, 1997 ; Semprini et al., 1998, 1999).

Le PITT consiste donc à injecter simultanément sous forme d'une impulsion, une série de traceurs qui ont plus ou moins d'affinités avec la phase organique (coefficient de partage traceur/polluant) dans un ou plusieurs puits d'injection et à mesurer leur concentration dans un ou plusieurs puits de pompage. Certains auteurs ont également mené de tels tests de traçage en injectant/pompant les traceurs à partir d'un seul puits, contenant des zones d'injection et des zones d'extraction (Chen et Knox, 1997; Istok et al., 2002). Le mélange de traceurs injectés contient un traceur idéal et au moins un traceur réactif. Le traceur idéal n'est pas affecté par la présence de la phase organique (solvant), c'est à dire que son temps de séjour ne sera pas influencé par la présence d'un polluant, mais seulement par le débit d'eau et le volume traversé. Le traceur réactif est distribué entre les phases aqueuse et organique lorsqu'il se déplace le long des lignes de courant et sera retardé du fait de son partage réversible avec la phase organique immobile.

Une comparaison des courbes de sortie du traceur idéal et du traceur réactif peut donc fournir une information quantitative sur la ou les phases organiques présentes dans le milieu poreux (Deeds et al., 2000), car l'étendue de la séparation des deux courbes de sortie dépend notamment de la saturation en NAPL et du coefficient de partage des traceurs.

Les bases expérimentales et théoriques de la rétention de solutés dissous (traceurs) par les phases immobiles non miscibles et son impact sur le transport d'un soluté ont été décrites par Jin et al., 1995 et Brusseau, 1992 : les phases de fluides organiques retiennent de manière réversible le traceur réactif, ce qui retarde son transport par rapport à celui du traceur idéal ou conservatif.

L'estimation de la saturation en NAPL implique le calcul d'un facteur de retard  $R_f$  du traceur réactif, qui est réalisé par une analyse comparative des moments temporels avec le traceur idéal. Le facteur de retard est défini comme étant le temps moyen de parcours du traceur réactif divisé par le temps de séjour moyen du traceur idéal (Nelson et Brusseau, 1996) :

$$R_f = 1 + \left( \frac{\rho_b}{\theta_w} \right) K_d + \frac{S_{nr}}{(1 - S_{nr})} K_{n,w} \quad (41.)$$

où  $\rho_b$  est la densité du milieu poreux [ $ML^{-3}$ ]  
 $\theta_w$  est la teneur en eau volumique [ $L^3L^{-3}$ ]  
 $K_d$  est le coefficient de partage sol/eau [-]  
 $S_{nr}$  est la saturation résiduelle en polluant [-]  
 et  $K_{n,w}$  est le coefficient de partage NAPL/eau [-]

Lorsque la sorption sur le milieu poreux est négligeable  $K_d = 0$ , d'où :

$$R_f = 1 + \frac{S_{nr}}{(1 - S_{nr})} K_{n,w} \quad (42.)$$

La saturation en polluant  $S_{nr}$  dans le milieu poreux pourra être calculée par la relation suivante :

$$S_{nr} = \frac{t_r - t_i}{(K_{n,w} - 1)t_i + t_r} \quad (43.)$$

où  $t_r$ ,  $t_i$  sont les temps moyens de séjour des traceurs réactif et idéal [T]

Les temps de séjour sont calculés après le passage des traceurs dans la colonne contenant le TCE, à partir des courbes de sortie des deux traceurs :

$$t_i = \frac{\int_0^{t_f} t C_i(t) dt}{\int_0^{t_f} C_i(t) dt} - \frac{t_s}{2} \quad t_r = \frac{\int_0^{t_f} t C_r(t) dt}{\int_0^{t_f} C_r(t) dt} - \frac{t_s}{2} \quad (44.)$$

où  $t_i$  et  $t_r$  sont les temps moyens de séjours expérimentaux des traceurs idéal et réactif [T]  
 $t_f$  est le temps final du test de traçage (lorsque les concentrations en traceurs tombent sous la limite de détection) [T]  
 $C_i(t)$  et  $C_r(t)$  sont les concentrations des traceurs idéal et réactif au temps  $t$  [ $ML^{-1}$ ]  
 $t_s$  est la durée d'injection des traceurs [T]

Puis le volume de polluant  $V_n$  en contact avec le traceur réactif [ $L^3$ ] :

$$V_n = Q \frac{t_r - t_i}{K_{n,w}} \quad (45.)$$

où  $Q$  est le débit d'écoulement [ $L^3T^{-1}$ ]

Le coefficient de partage  $K_{n,w}$  est défini comme étant le rapport de concentration du traceur réactif dans la phase organique et sa concentration dans la phase aqueuse à l'équilibre :

$$K_{n,w} = \frac{C_n}{C_w} \quad (46.)$$

$C_n$  : concentration du traceur dans la phase organique [ $ML^{-1}$ ]

$C_w$  : concentration du traceur dans la phase aqueuse. [ $ML^{-1}$ ]

La détermination précise du coefficient de partage est un facteur principal pour la réussite d'un tel essai de traçage. Celle-ci est généralement obtenue en mettant en contact, en réacteur fermé, la phase organique et la phase aqueuse contenant les traceurs réactif et idéal à concentration connue et mesurant, à l'équilibre, la part de traceur dans la phase organique par rapport à celle de la phase aqueuse.

### 2.3.3. Limites potentielles

La détermination de la performance des PITT ou tests de traçage est, dans la plupart des cas, basée sur la comparaison des résultats avec ceux obtenus par des techniques traditionnelles de caractérisation de la pollution (échantillonnage de sol, prélèvements dans la nappe, gammamétrie...) (Rao et al., 1997; Annable et al., 1998; Jawitz et al., 1998a et b; Falta et al., 1999; Meinardus et al., 2002). Une bonne concordance est observée dans ces comparaisons. Cependant, la validité de telles déterminations et conclusions au sujet des traceurs bisolubles est entachée des incertitudes de ces autres méthodes de caractérisation (Brooks et al., 2002).

Divers facteurs pouvant influencer la réponse des traçages ont par ailleurs été mis en évidence :

- la traînée de courbe de certains traceurs réactifs due à une désorption limitée,
- la distribution hétérogène du solvant qui provoque l'apparition d'une courbe de sortie bimodale prolongée par une très longue traînée (Nelson et al., 1999; Rao et al., 2000; Jalbert et al., 2002),
- la sorption des traceurs sur le milieu poreux qui peut entraîner une augmentation "erronée" du retard (Jin et al., 1997), notamment pour les traceurs ayant un fort coefficient de partage avec la phase organique (Brooks et al., 2002),
- la dégradation des traceurs (bilan de masse inférieur à 100%, Annable et al., 1998; Brusseau et al., 1999)
- mais également une cinétique de partage entre certains traceurs réactifs et le solvant (Wise et al., 1999; Wise, 1999) ou encore l'équilibre de partage non atteint (Dwarakanath et al., 1999; Willson et al., 2000; Jalbert et al., 2002).

De plus, du fait de facteurs tels que le flux contournant (l'eau contourne la zone de NAPL où la perméabilité relative est réduite) ou les pertes de masse au passage de la frange capillaire où le solvant se partagera avec la phase gazeuse ou encore s'il existe des réactions de transformation du solvant, les valeurs de saturation résiduelles en NAPL pourront souvent sous-estimer les vraies valeurs (Nelson et Brusseau, 1996 ; Baruthio, 2000; Bohy et al., 2001).

L'interférence de la présence de matière organique et des composants minéraux semble être plutôt faible pour les tests conduits comme une partie de la caractérisation du site avant la remédiation (Jin et al., 1997). Par contre, en tant que tests post remédiation, les valeurs estimées de  $S_{nr}$  peuvent être

fortement influencées (Rao et al., 1997 ; Jawitz et al., 1998) : le lessivage du NAPL par exemple, pourrait mettre à jour des zones plus sorptives qui auraient autrement été inaccessibles aux traceurs.

Une fraction récalcitrante, non solubilisée, du NAPL pourrait être laissée à l'arrière comme un mince film sur les surfaces des grains du sol après une remédiation agressive de la zone contaminée. Le traceur qui se partagerait avec cette matrice pourrait créer un signal positif (mais faux !) de présence de NAPL (Rao et al., 1997 ; Jawitz et al., 1998, Lee et al., 1998).

L'utilisation des traceurs pose un second problème : les agents utilisés pour la remédiation des zones sources pourraient influencer le retard du traceur après la remédiation (Lee et al., 1998). Les quantités résiduelles d'alcool ou de tensio-actif laissées à l'arrière d'un traitement par « flushing » pourraient altérer le partage du traceur ou sa dégradation. Les tensio-actifs vont pouvoir être adsorbés sur les solides et ainsi augmenter l'adsorption des traceurs (Il est cependant rare que ces tensio-actifs altèrent la solubilité aqueuse des traceurs de manière significative).

Le traçage mené après une remédiation par flushing avec des oxydants peut également être problématique. L'oxydant résiduel peut causer la dégradation abiotique des traceurs, ce qui complique l'interprétation des données du traçage.

Enfin, la dégradation microbienne des traceurs durant les tests de pré ou post remédiation peut également ajouter quelques incertitudes sur l'estimation des paramètres du traçage. Ce qui est particulièrement critique pour les tests menés en zones de sources clairsemées, à distribution hétérogène du NAPL (Rao et al., 2000).

Mis à part ces complications potentielles, les traceurs réactifs ont été largement utilisés en Amérique du Nord pour caractériser des systèmes contaminés par DNAPL à la fois en laboratoire et sur site. Des expériences en laboratoire sur colonne ont vérifié qu'un tel traçage donnait une bonne estimation des saturations résiduelles en DNAPL à la fois en conditions saturées (Jin et al., 1995 ; Wilson et Mackay, 1995) et non saturées (Whitley et al., 1999). Puis les expériences menées sur site ont démontré que les traceurs réactifs pouvaient être utilisés pour détecter une contamination par NAPL (Nelson et Brusseau, 1996), pour mesurer la distribution du NAPL à saturation résiduelle (Annable et al., 1998a, b; Meinardus et al., 2002), pour mesurer la contamination de la zone non saturée par NAPL (Mariner et al., 1999 ; Deeds et al., 1999) et pour déterminer la performance d'une remédiation par tensio-actifs de l'aquifère contaminé par NAPL (Brown et al., 1994; Meinardus et al., 2002). Cependant, il semblerait que la quantification de la source de pollution soit toujours sujette à d'importantes incertitudes.



**SECONDE PARTIE :**  
**MATERIELS ET METHODES**



## Chapitre 3. MATERIELS ET METHODES

Avant de présenter une description détaillée des dispositifs expérimentaux utilisés, nous reviendrons sur la caractérisation physico-chimique des différents milieux poreux et des produits utilisés dans le cadre de cette étude.

### 3.1. LES MILIEUX POREUX ET PRODUITS UTILISES

#### 3.1.1. Les milieux poreux

Le milieu poreux principal présent dans les modèles physiques tels que les colonnes ou le bassin expérimental SCERES (Cf. 3.2 et 3.3.) est le sable H2F, homogène (coefficient d'uniformité de l'ordre de 2), de diamètre moyen  $d_{50}$  compris entre 0,4 et 0,5 mm, de conductivité hydraulique de l'ordre de  $8,10^{-4}$  à  $9,10^{-4}$  m/s et de masse volumique réelle  $2,65 \text{ g/cm}^3$  (masse volumique apparente de  $1,59 \text{ g/cm}^3$ ). Par sa perméabilité, ce sable H2F peut s'apparenter à une valeur moyenne retrouvée dans l'aquifère alsacien. La composition minéralogique du sable H2F est résumée dans le Tableau 3.1 :

Composés	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO
% en masse	97,5	1,28	0,9	0,07	0,07	0,04	0,01	0,01

**Tableau 3.1 : Composition minéralogique du sable H2F**

Un autre type de sable, plus grossier ( $d_{50} = 1 \text{ mm}$ ), K10, homogène, de conductivité hydraulique égale à  $6,10^{-3}$  m/s, est utilisé pour former la couche drainante dans le bassin SCERES.

Des mesures de surface spécifique ont été réalisées par l'IFP pour le sable H2F et la valeur moyenne est de  $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$  de sable. La capacité d'échange cationique mesurée est de  $0,34 \text{ meq}/100 \text{ g}$  de sable. La teneur en carbone organique total donne une valeur de  $0,09\%$ , c'est à dire  $9 \text{ g/kg}$  de matière sèche (avec une erreur acceptée de  $5\%$ ).

#### 3.1.2. Les produits utilisés

##### 3.1.2.1. Les solvants chlorés

Le trichloréthylène (1,1,2-trichloroéthène) ou TCE est un composé aliphatique chloré non saturé de formule chimique  $\text{C}_2\text{HCl}_3$  et de faible poids moléculaire ( $131,4 \text{ g/mol}$ ). A température ambiante, c'est un liquide volatil (point d'ébullition de  $86,7^\circ\text{C}$ ) non visqueux, dont la masse volumique ( $1,46 \text{ g/cm}^3$ ) est supérieure à celle de l'eau et la tension de surface ( $0,029 \text{ N/m}$ ) inférieure à celle de l'eau.

Dans des conditions d'utilisation normale, le TCE est considéré comme ininflammable et modérément stable. Sa solubilité dans l'eau est comprise, selon les auteurs, entre  $0,7 \text{ g/l}$  (Pankow et Cherry, 1996) et  $1,4 \text{ g/l}$  (Broholm et Feenstra, 1995) à  $20^\circ\text{C}$ . Dans notre étude, nous retiendrons la valeur de solubilité déterminée au laboratoire de l'IFARE, soit  $1,28 \text{ g/l}$  (Jellali, 2000).

Son coefficient de partage octanol/eau est faible ( $\log K_{ow}$  compris entre  $2,29$  et  $2,42$ ).

Au cours de ce travail deux qualités de TCE ont été utilisées :

- du TCE de marque FLUKA, d'une pureté supérieure à 99,5% utilisé pour la mise au point des méthodes d'analyse (étalonnages);
- du TCE dit technique, de marque PHEBUS, habituellement utilisé dans l'industrie (recommandé pour le dégraissage des métaux) et donc susceptible de se trouver dans la nappe. Ce type de TCE est utilisé pour créer des sources de pollution, en laboratoire comme sur le bassin expérimental SCERES (Cf. 3.3).

Le perchloréthylène ou PCE se retrouve sous plusieurs autres dénominations : 1,1,2,2,-tétrachloroéthylène, tétrachloréthène, tétrachlorure d'éthylène, dichlorure de carbone, bichlorure de carbone (INERIS, 2002). De formule  $C_2Cl_4$ , sa masse moléculaire est de 165,8 g/mol. C'est un liquide non visqueux, dont la masse volumique est de 1,62 g/cm<sup>3</sup> à 20°C. Il est peu hydrosoluble (solubilité dans l'eau comprise, selon les auteurs, entre 0,150 (Feenstra, 1992; INERIS, 2002) et 0,250 g/l (Broholm et Feenstra, 1994) dans une gamme de température de 10 à 25°C). Dans notre étude, nous utiliserons la solubilité du PCE déterminée au laboratoire de l'IFARE, soit une valeur de 0,215 g/l (Jellali et al., 2000). Son coefficient de partage octanol/eau est compris entre 2,53 et 3,40.

Du perchloréthylène (PCE) de marque FLUKA, d'une pureté supérieure à 99% a été utilisé pour les étalonnages comme pour la création de la source de pollution.

Les caractéristiques de ces deux solvants chlorés sont listées dans le Tableau 2.4.

Lors de leur déversement en colonne de laboratoire ou sur le bassin expérimental, ces solvants ont été colorés à l'aide de rouge organol, à raison de quelques grammes par litre, pour un meilleur repérage du polluant. Il a été vérifié lors des études antérieures que ce colorant n'affectait pas les propriétés physico-chimiques des solvants.

### 3.1.2.2. *Les traceurs*

Pour les essais de traçage d'une source de pollution composée de solvants chlorés, trois alcools ont été utilisés :

- l'isopropanol (ipa), de marque ALDRICH, d'une pureté de 99,5% , d'une densité de 0,79, est utilisé comme traceur idéal car son coefficient de partage avec le TCE est de 0,1;
- le 4-méthyl 2-pentanol (4m2p), de marque ALDRICH, d'une pureté de 99%, d'une densité de 0,81, il est utilisé comme traceur réactif car son coefficient de partage avec le TCE est de l'ordre de 10 à 20°C;
- l'octanol, de marque RIEDEL-DE HAËN, d'une pureté de 99,5%, de densité 0,82, est utilisé comme traceur réactif car son coefficient de partage avec le TCE est de l'ordre de 200 à 20°C.

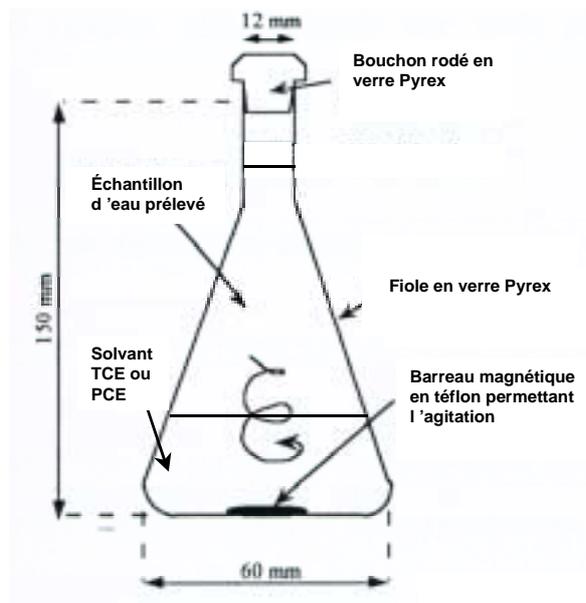
## 3.2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX DE LABORATOIRE

Le laboratoire a mis en place plusieurs modèles physiques expérimentaux afin d'étudier de manière contrôlée la formation, l'évolution puis la quantification d'une contamination d'aquifère alluvial à petite échelle avant de passer à l'échelle 1 du bassin expérimental SCERES.

### 3.2.1. Essais en réacteurs fermés

Les essais en réacteurs fermés ou en "batch" (Figure 3.1) dits de petite échelle ont un grand intérêt pour la caractérisation de paramètres tels que la solubilité d'un produit dans l'eau, l'obtention d'isothermes de sorption sur un milieu poreux ou encore, dans notre étude, la détermination du coefficient de partage d'un produit entre un solvant et l'eau.

Ils permettent de mettre en contact, sous conditions qui favorisent ce contact (sans échange avec le milieu extérieur, conditions isothermes), deux fluides ou un fluide et un milieu poreux à une température donnée, pendant une durée déterminée jusqu'à obtention de l'équilibre.



**Figure 3.1 : Schéma d'un flacon d'échantillonnage (réacteur fermé)**

#### **- Préparation du contact TCE-eau-ipa-4m2p**

Un volume de 28 ml d'une solution aqueuse contenant une concentration de 600 mg/l de chacun des traceurs ipa et 4m2p, a été mis en contact, par agitation magnétique, avec 28 ml de TCE dans des fioles d'une capacité de 60 ml, pendant 15, 60 et 120 minutes à une température de 20°C. Ces mêmes essais ont été réalisés pour une température de 15°C et des concentrations en traceurs de 400 à 800 mg/l.

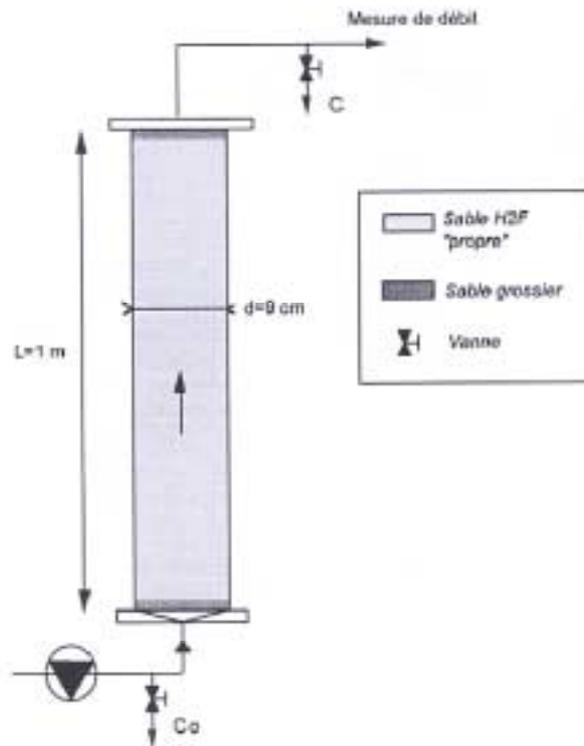
#### **- Préparation du contact TCE-eau-ipa-octanol**

Un volume de 50 ml d'eau contenant 400 mg/l d'ipa et d'octanol est mis en contact par agitation magnétique avec 50 ml de TCE dans une fiole d'une capacité de 150 ml. Les échantillons sont agités pendant 30 min, 1h, 2h, 5h et 6h à des températures de 14 et 20°C.

Les fioles sont bouchées hermétiquement pour éviter toute perte par évaporation. Après le temps d'agitation, les échantillons sont laissés au repos quelques minutes à plusieurs heures afin de laisser aux deux phases (aqueuse et organique) le temps de se séparer. Puis 20 ml sont prélevés dans la partie supérieure (phase aqueuse) et placés dans un tube à essai avec 8 µl d'étalon interne (isobutanol). Après agitation sur le vortex, 0,5 µl de cette solution sont prélevés et injectés dans le chromatographe pour y être analysés. La seringue est conditionnée avec la solution à analyser (dizaine de passages) puis rincée 10 fois à l'eau distillée après chaque prélèvement.

### **3.2.2. Les colonnes de milieu poreux**

Des modèles - colonnes ont été utilisés au laboratoire de l'IFARE dans l'objectif d'appréhender certains phénomènes physico-chimiques à l'échelle de la dizaine de centimètres. Les colonnes utilisées dans notre étude sont en verre (partie tubulaire) et aluminium (embases de fixation) et ont une hauteur de 100 cm et un diamètre intérieur de 9 cm (Figure 3.2).



**Figure 3.2 : Schéma d'une colonne de laboratoire**

### 3.2.2.1. Préparation des colonnes

Deux protocoles sont admis pour le remplissage des colonnes. Elles peuvent d'une part être remplies avec du sable H2F prélevé sur le bassin expérimental SCERES, sec et nettoyé, par couches successives de 5 à 10 cm d'épaisseur, tassées au fur et à mesure du remplissage. Aux deux extrémités de la colonne, une épaisseur de quelques centimètres de sable K10 est mise en place. Pour avoir un milieu totalement saturé en eau, 2 à 3 volumes de pores ( $V_p$ ) de  $CO_2$  sont injectés par le bas dans la colonne, à faible débit, afin de saturer le milieu en  $CO_2$ . Le  $CO_2$  va remplacer progressivement l'air résiduel contenu dans les pores. Sont ensuite passés, à très faible débit (5 ml/min), plusieurs  $V_p$  d'eau dégazée qui vont soit chasser soit solubiliser le  $CO_2$  resté dans les pores du sol.

Le second mode de remplissage, qui assure également une forte saturation en eau, consiste à remplir la colonne d'eau puis d'y verser du sable H2F légèrement humide (prélevé sur SCERES), par couches successives. Quelques centimètres de sable K10 sont ici aussi placés aux deux extrémités de la colonne.

### 3.2.2.2. Essais de traçage

Afin d'éviter toute perte par volatilisation du produit en phase lors de sa mise en place au sommet de la colonne, le TCE est mis en place sous une lame d'eau de quelques centimètres. Sous l'effet de sa forte densité, le solvant s'infiltré dans le milieu poreux. La hauteur d'infiltration est fonction du volume de TCE placé au sommet de la colonne, de la géométrie de la colonne et de la saturation résiduelle en TCE, c'est à dire la quantité de TCE en phase pouvant être retenue dans les pores du milieu (fonction de la saturation en eau).

Une fois le TCE en place (stabilisé dans le milieu poreux), une solution de traceurs idéal et réactif est injectée par le bas de la colonne à l'aide d'une pompe péristaltique et de tuyaux en téflon, inertes aux solvants et alcools. L'injection se fait par le bas de la colonne pour éviter la formation de chemins

d'écoulements préférentiels. Des prélèvements de solution et des mesures du débit d'injection sont effectués à l'entrée et à la sortie de la colonne, avant et pendant toute la durée de l'essai.

### 3.2.2.3. Essais de rétention

La solution de solvants dissous dans de l'eau dégazée est préparée à l'avance dans un récipient inerte aux solvants, exempt d'air. Elle est injectée à l'aide d'une pompe péristaltique dans la colonne en utilisant des tuyaux en téflon. Comme pour les essais de traçage, les prélèvements et mesures de débit sont effectués en entrée et sortie de colonne.

### 3.2.3. Traitement des résultats

L'analyse par CPG des prélèvements effectués lors des essais en colonne permet d'établir des courbes de sortie des traceurs ou des solvants qui peuvent ensuite être utilisées pour établir un bilan de la masse des produits passés dans la colonne, de calculer la masse de solvants retenue sur le milieu poreux ou encore d'évaluer la saturation en solvant dans le milieu poreux.

#### 3.2.3.1. Calcul de la masse de traceurs solubilisée (essais de traçage)

La masse totale  $m_s$  de traceurs solubilisés depuis le début de l'essai s'obtient en intégrant leur concentration en sortie de colonne sur le volume total d'eau passé dans la colonne :

$$m_s = \int_0^{V_{tot}} C dV \quad [M] \quad (47.)$$

Le calcul de cette intégrale par la méthode des trapèzes donne une valeur approchée telle que :

$$m_s = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} (C_i + C_{i-1}) (V_i - V_{i-1}) \quad [M] \quad (48.)$$

où  $C$  est la concentration du composé [ $ML^{-3}$ ]  
 $V$  est le volume d'eau passé dans la colonne [ $L^3$ ]

#### 3.2.3.2. Calcul de la masse de solvants retenue dans le milieu poreux

Soit  $m_{inj}$ ,  $m_{el}$  et  $m_{ret}$  les masses injectées, éluées et retenues [M] depuis le début de l'essai  $t_0$  jusqu'à l'instant  $t$  :

$$m_{inj}(t) = V \cdot \bar{C}_0 \quad (49.)$$

$$m_{el}(t) = \int_0^V C dV \quad (50.)$$

$$m_{ret}(t) = M_{inj}(t) - M_{el}(t) \quad (51.)$$

où  $C$  est la concentration en sortie de colonne [ $ML^{-3}$ ]  
 $\bar{C}_0$  est la concentration moyenne en solvants à l'entrée de la colonne [ $ML^{-3}$ ] :

$$\bar{C}_0 = \frac{\int_{t_0}^t C_0 dt}{t - t_0} \quad (52.)$$

Les intégrales sont calculées selon la méthode des trapèzes, d'où :

$$\bar{C}_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n ((C_0)_i + (C_0)_{i-1}) (t_i - t_{i-1}) \quad (53.)$$

La masse de solvants retenus, calculée selon la relation (5.) comprend la masse fixée sur le matériau solide ( $m_{fix}(t)$ ) et la masse restant dans la phase liquide que nous supposons égale à  $C_0V_p$  à tout instant. Ainsi, la relation s'écrit :

$$m_{fix}(t) = m_{inj}(t) - m_{el}(t) - (C_0V_p) \quad [M] \quad (54.)$$

où  $V_p$  est le volume de pores de la colonne [ $L^3$ ]

Connaissant la masse de sable sec  $m_{ss}$  contenue dans la colonne, il est possible d'en déduire la masse de solvants fixés par unité de masse dans la colonne de matériau solide ( $m_{fix/s}(t)$ ) ou la concentration massique en solvants sur la phase solide soit  $C_{ms}$ :

$$C_{ms} = m_{fix/s}(t) = \frac{m_{fix}(t)}{m_{ss}} \quad (55.)$$

La grandeur adimensionnelle utilisée pour comparer les quantités fixées ou retenues dans les différentes expériences est :

$$N(t) = \frac{m_{fix}(t)}{C_0V_p} \quad (56.)$$

### 3.3. LE BASSIN EXPERIMENTAL SCERES

#### 3.3.1. Description, historique des expérimentations

SCERES pour "Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour la Réhabilitation des Eaux et des Sols" est un bassin enterré (pour limiter les variations de température) en béton armé rempli d'un milieu poreux, instrumenté et équipé de manière à reconstituer un aquifère alluvial. Les parois en béton sont recouvertes d'un enduit étanche pour éviter toutes interférences entre les différentes substances chimiques qui vont y être étudiées et le milieu environnant (sol et nappe phréatique).

Les dimensions de ce bassin expérimental sont de 25 m de longueur, 12 m de largeur et 3 m de profondeur (Figure 3.3 et Figure 3.4). Le milieu poreux d'un volume de 900 m<sup>3</sup> est constitué de deux couches de nature différente : le milieu principal de sable H2F et la couche drainante de sable K10, dont les caractéristiques ont été présentées dans le paragraphe 3.1.1.

Aux deux extrémités du bassin SCERES, des grilles d'acier inoxydables, recouvertes par un tamis nylon, sont mises en place verticalement pour délimiter les bacs amont et aval dans lesquels sont établis les niveaux piézométriques de référence. Un gradient hydraulique est ainsi créé artificiellement en maintenant une différence de niveau. Les bacs sont remplis de galets afin de limiter la déformation des grilles sous le poids du sable, d'éviter la prolifération d'algues favorisée par une lumière trop importante et d'empêcher les accidents. L'eau qui alimente le bassin est pompée dans la nappe phréatique.

SCERES est équipé de 2 fosses techniques, l'une à l'aval et l'autre à l'amont du bassin, dans lesquelles se trouvent des dispositifs permettant le réglage du gradient hydraulique, la mesure du débit d'écoulement, la prise d'échantillons et la visualisation des niveaux piézométriques par l'intermédiaire de capteurs en téflon mis en place en différents points lors de la construction et du remplissage du bassin.

La nécessité de mener des recherches sur SCERES est dictée par plusieurs considérations :

- le besoin de travailler en situation réelle sur un domaine parfaitement contrôlé;
- la mise au point de procédés et de modèles de simulation transposables sur le terrain. Il est possible en effet d'appliquer des débits adaptés et de disposer d'un espace suffisant pour que les moyens d'intervention réels puissent être utilisés;
- la bonne prise en compte de l'épaisseur de la frange capillaire pour s'affranchir des limites de la taille des modèles physiques de laboratoire, afin que les phénomènes rencontrés soient proches de la réalité;

- l'impossibilité d'une représentation unique et universelle du réel; aussi, c'est par une approche graduée mettant en œuvre des milieux poreux naturels sur un site expérimental contrôlé et adapté que les techniques et moyens de dépollution peuvent être mis au point grâce à une meilleure compréhension des mécanismes de base;
- l'accès à un véritable banc d'essai de pollution par hydrocarbures et solvants chlorés pour mettre au point et orienter des techniques de décontamination in situ des eaux et des sols.

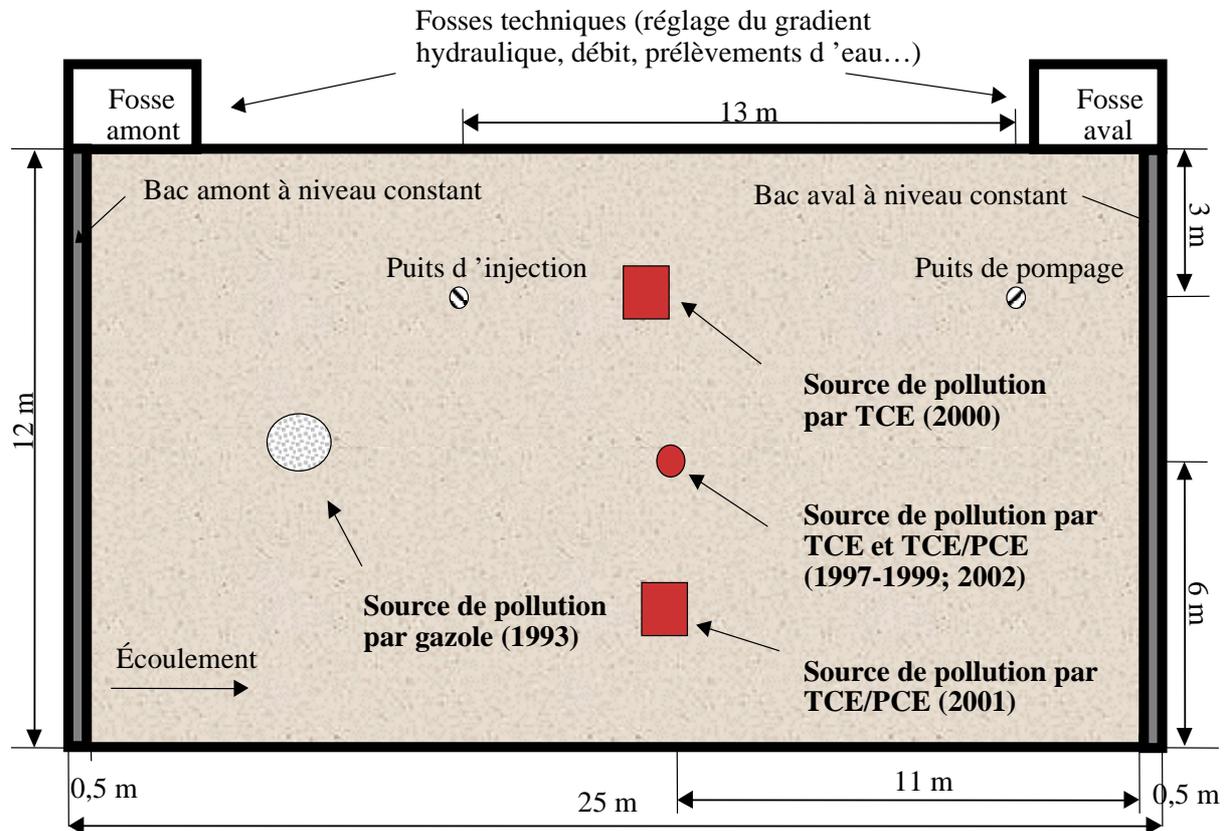
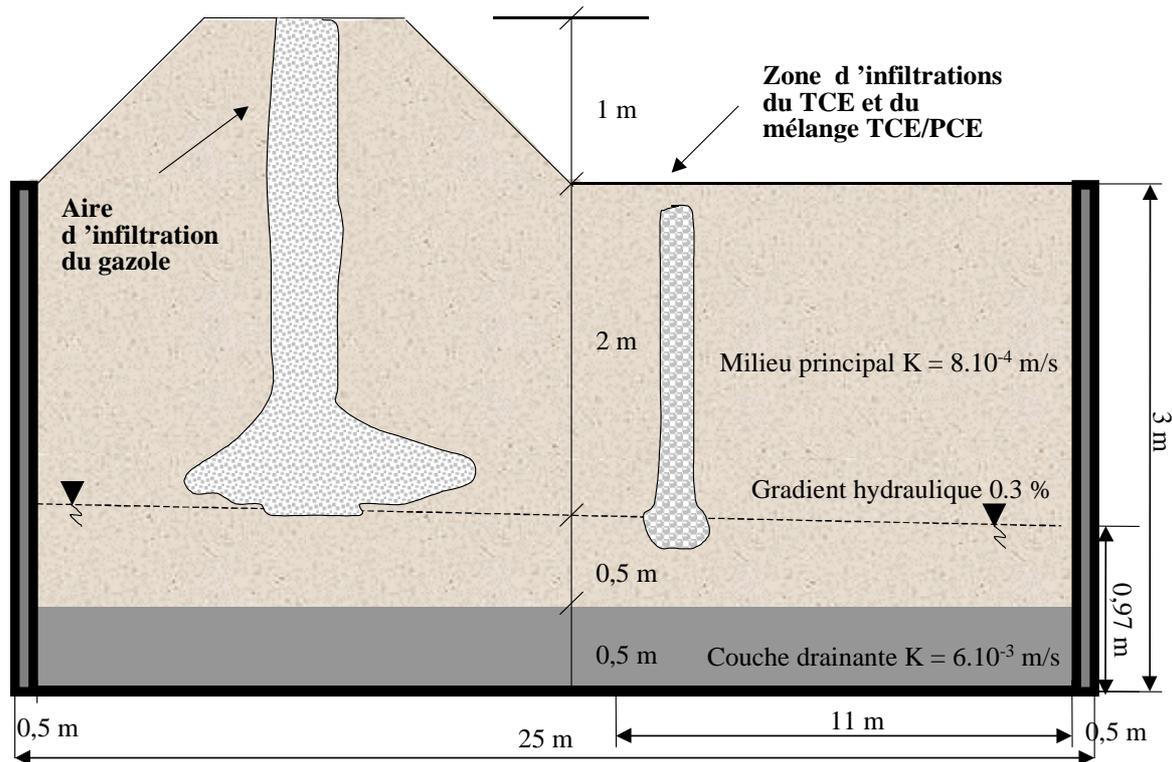


Figure 3.3 : SCERES - vue schématique en plan



**Figure 3.4 : SCERES - vue schématique en coupe**

Le bassin expérimental SCERES a fait l'objet de diverses expérimentations à grande échelle. De 1993 à 1997, notre laboratoire s'est penché sur l'étude des hydrocarbures, notamment le gazole et a ainsi mis en œuvre un déversement de 486 litres de gazole sur la partie amont, surélevée du bassin.

A partir de 1997, les recherches se sont orientées sur le comportement d'un solvant chloré fréquemment répandu dans le sous-sol et les nappes, le trichloréthylène TCE : en 1997, 8,9 litres de TCE ont été infiltrés, en 1998 infiltration de 5,3 litres puis en 1999 infiltration de 3 litres de TCE en zone non saturée, au centre du bassin, dans sa partie aval.

En 2000 un travail exploratoire sur l'applicabilité de la méthode du traceur bisoluble a été mené, consistant à créer une source de 1,62 l de TCE en zone saturée puis d'injecter et de récupérer des traceurs/alcools qui devaient permettre de localiser et quantifier la source de pollution.

A partir de l'année 2001, les études se sont tournées vers la caractérisation des zones sources composées d'un mélange de solvants chlorés, à savoir le TCE et le PCE. En 2001, ont ainsi été injectés 6,7 litres d'un mélange TCE/PCE en zone saturée et enfin en 2002, 1,66 l du même mélange ont été placés en zone non saturée.

### 3.3.2. Contrôle des expérimentations

Lors du remplissage du bassin, 65 capteurs ont été placés à différentes positions et profondeurs, reliés aux fosses techniques par des tuyaux en téflon d'un diamètre intérieur de 4 mm. 5 niveaux sont ainsi distingués : supérieur, haut, moyen, bas et inférieur, situés respectivement à 1,7; 1,45; 1,2; 0,95 et 0,45 m du fond du bassin. Ces capteurs permettent non seulement de visualiser le niveau piézométrique et le gradient hydraulique mais également de prélever des échantillons d'eau afin de suivre la propagation de la pollution dans la zone saturée. Les prélèvements au niveau du déversoir aval vont par ailleurs permettre de quantifier la masse de polluant dissoute quittant le bassin expérimental et d'établir un bilan de masse.

### **3.3.2.1. *Suivi des paramètres hydrauliques***

Le niveau piézométrique, le débit d'écoulement, la température dans le milieu poreux et la saturation en eau peuvent être contrôlés et/ou réglés lors de chaque expérimentation.

Le niveau piézométrique est relevé dans les fosses amont et aval, avec une précision de +/- 0,1 cm. Le débit d'écoulement est mesuré dans la fosse aval, à partir du temps nécessaire au remplissage d'un volume connu. La précision de mesure sur ce débit est estimée à +/- 2% (Arnaud, 1995). La température est suivie à différentes profondeurs dans le milieu poreux à l'aide de thermocouples placés à 2,7; 2,4; 2,1; 1,8; 1,5; 1,2 et 0,9 m du fond du bassin. La saturation en eau du milieu principal est mesurée au centre du bassin à l'aide d'une sonde TDR, à partir de la surface du sol jusqu'à une profondeur de 2 m.

Pour l'ensemble des essais réalisés dans le cadre de ce travail, le gradient hydraulique est maintenu à 0,9% (différence de 22 cm entre le niveau amont et le niveau aval). Pour l'essai de traçage d'une source de TCE et l'essai de caractérisation d'une source de TCE/PCE en zone saturée, l'épaisseur de nappe est de 2m, le débit d'écoulement de 1.8 m<sup>3</sup>/h et la vitesse réelle d'écoulement de 1 m/j. Pour l'essai de caractérisation d'une source TCE/PCE en zone non saturée, la nappe est abaissée à 1 m, le débit passe à 1,26 m<sup>3</sup>/h et la vitesse à 0,6 m/j.

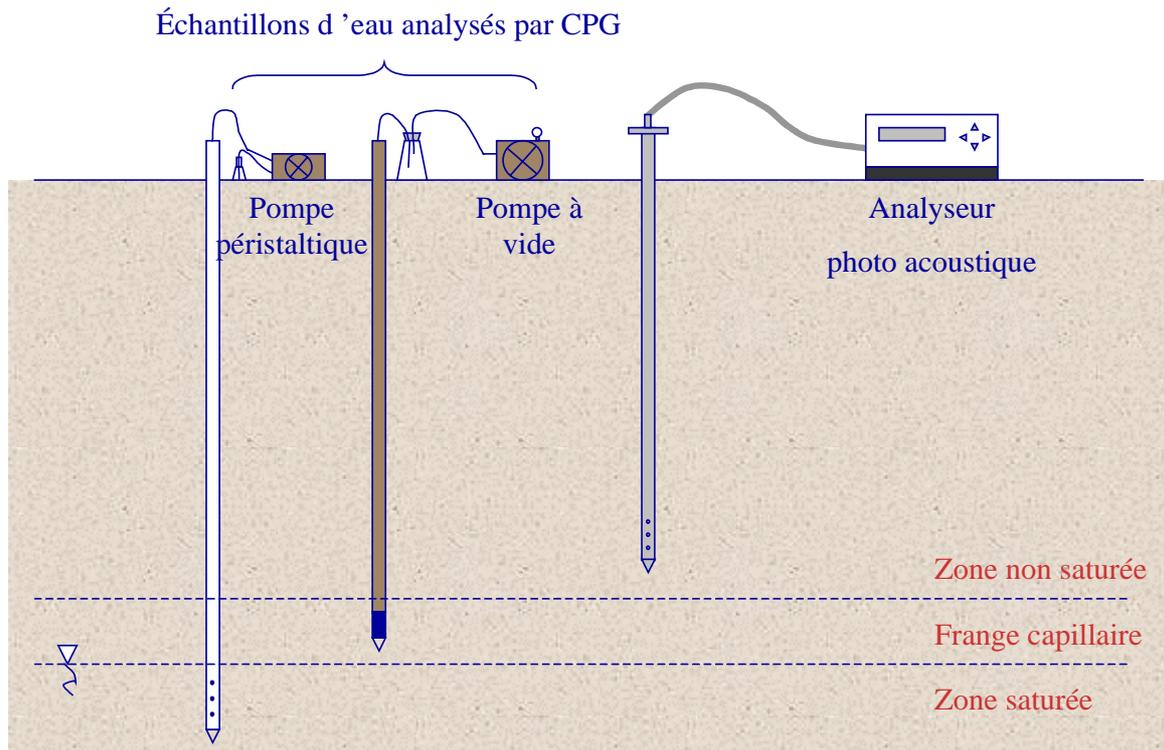
### **3.3.2.2. *Suivi des traces dissoutes dans la zone saturée***

Dans cette étude, seuls les capteurs placés au niveau bas ont été utilisés lors de la dernière expérimentation car le toit de la nappe était situé à 1 m du fond.

Par contre, d'autres capteurs (cannes mobiles) ont été rajoutés à partir de la surface selon les besoins des expérimentations. Ces nouveaux points sont disposés latéralement et transversalement à la source, à différentes profondeurs sous le toit de la nappe. Leur disposition lors de chaque essai est présentée dans la partie traitant des résultats.

Les cannes de prélèvement d'eau sont constituées de tubes en laiton ou cuivre, d'un diamètre moyen de 2 cm, portant à leur extrémité une pointe crépinée équipée d'un filtre géotextile inerte aux solvants, pour empêcher toute entrée de sable dans le tube en téflon plongeant au fond de la canne.

Le prélèvement d'eau est réalisé à partir de la surface à l'aide d'une pompe péristaltique connectée au tube en téflon (Figure 3.5). Cette méthode d'échantillonnage est valable à la fois pour les traces dissoutes de solvants que celles d'alcools dans le cas du traçage de la source.



**Figure 3.5 : Dispositifs d'échantillonnage d'eau dans la nappe et la frange capillaire et de gaz de la zone non saturée**

Le flacon d'échantillonnage est une fiole conique jaugée, en Pyrex, de 110 ml, munie d'un bouchon rodé (pyrex) dans laquelle est introduit un barreau magnétique enrobé de Téflon.

Un col de faible diamètre est adopté pour permettre d'une part une meilleure séparation des deux phases solvants/eau et d'autre part pour faciliter le prélèvement de solvant après extraction. 30 ml d'eau du réseau sont placés dans la fiole puis l'ensemble fiole-barreau-eau-bouchon (tare) est pesé au décigramme près. L'incertitude sur les valeurs mesurées par pesage est alors de +/- 1%.

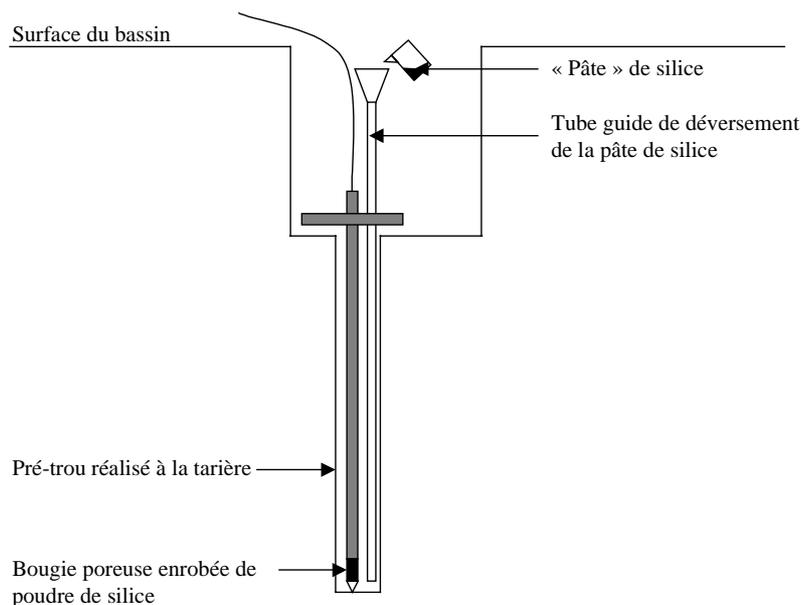
Avant de prélever l'échantillon proprement dit, un soutirage d'eau de 30 ml est effectué puis le tube de prélèvement plongé au fond de la fiole, sous eau, afin d'éviter les pertes par évaporation et tout contact direct avec l'air. 70 à 80 ml sont ainsi prélevés sous eau (jusqu'à arriver à la base du col). La fiole est immédiatement bouchée et repesée, la masse de l'échantillon prélevé étant déterminée par différence avec la tare.

### 3.3.2.3. *Suivi des traces dissoutes dans la frange capillaire*

Les mesures de saturation en eau nous indiquent que le bassin expérimental SCERES a une épaisseur de frange capillaire de l'ordre de 20 cm (augmentation rapide de la saturation en eau de 15 à 100% entre la zone non saturée et la zone saturée). Ceci permet la mise en place de dispositifs de prélèvement d'eau particuliers dans cette zone, à deux profondeurs, espacées de 10 cm.

Les dispositifs spécifiques pour la mesure des traces dissoutes de solvants dans la frange capillaire sont des bougies poreuses du fournisseur PRENART (Danemark), constituées d'un mélange Téflon/Inox (Figure 3.6). Celles-ci sont utilisables pour les prélèvements d'eau du sol dans tous les types de sol et ont pour propriété d'être inertes aux produits chimiques organiques.

Tout comme pour les cannes de prélèvement d'eau, les bougies poreuses ont été placées sur SCERES en fonction de la localisation de la source, du niveau piézométrique mais également en fonction des besoins et objectifs de chaque expérimentation. Un schéma de localisation sera exposé dans le chapitre 4.



**Figure 3.6 : Mise en place d'une bougie poreuse dans SCERES**

Pour leur installation sur le bassin SCERES, réaliser un pré-trou à la tarière et vérifier que la profondeur voulue est atteinte en y plaçant une canne et en faisant une lecture au théodolite, la mire placée sur la canne. Placer ensuite la bougie poreuse dans un mélange de 4 volumes d'eau pour 1 volume de poudre de silice. Connecter à la pompe à vide et appliquer une dépression de 100 mbars pendant 15 minutes. Puis placer la bougie poreuse ainsi enrobée de silice dans le pré-trou et vérifier la profondeur. Insérer un tube muni d'un entonnoir au fond du trou et verser la pâte de silice : 500 g d'eau pour 700 g de silice, bien remuer pour que la pâte soit homogène. La boue de silice permet d'assurer un bon contact capillaire entre la bougie et le milieu poreux, garantie d'une bonne efficacité de prélèvement. Reboucher petit à petit le trou autour de la bougie avec du sable. Verser de l'eau le long de la canne pour bien faire descendre le sable (3 à 5 l). Attendre une journée avant de faire des prélèvements à l'aide de la pompe à vide.

Le flacon d'échantillonnage est un erlenmeyer en Pyrex de 250 ml muni d'un bouchon rodé (pyrex) et d'une sortie à la base, fermée à l'aide d'une pince. 100 ml d'eau du réseau sont placés dans l'erlenmeyer qui est ensuite pesé avec son bouchon. Avant de prélever l'échantillon, un soutirage d'eau de 50 ml est effectué (environ 1/2 h) puis le tube de prélèvement de la bougie poreuse est connecté au bouchon en silicone percé reliant la bougie à la pompe à vide. La dépression appliquée est de 100 mbars. 150 à 200 ml sont ainsi prélevés sous eau (jusqu'à arriver au niveau du bouchon). L'erlenmeyer est immédiatement bouché et repesé. La durée du prélèvement varie entre 1h et 2h30.

#### 3.3.2.4. *Suivi des concentrations dans la zone non saturée*

L'évolution des vapeurs de solvants chlorés est suivie par un réseau de cannes mobiles semblables à celles utilisées pour le prélèvement de l'eau de la nappe hormis le tube en téflon plongeant au fond de la canne, qui n'est pas utile ici.

Ces cannes sont situées à différentes distances de la source de pollution, dans le sens de l'écoulement et transversalement, à plusieurs profondeurs selon les expérimentations, ce qui permet un suivi tridimensionnel du panache de vapeurs de TCE et PCE. La mesure de la concentration en solvants dans la phase gazeuse est donnée en temps réel par un analyseur de gaz équipé d'une pompe interne (Cf. 3.4.2), auquel chaque canne est reliée par un tube en téflon.

### 3.3.2.5. Quantification du flux de vapeurs par la méthode expérimentale du caisson de l'IFARE

Le principe de cette quantification expérimentale est d'enfoncer à 10 cm sous la surface du sol un caisson inerte aux vapeurs de solvants (en HDPE) de 30 cm de côté, puis de prélever en continu les vapeurs de solvants s'échappant du sol et migrant à l'intérieur du caisson (Figure 3.7). Ces vapeurs sont ensuite piégées à la sortie du système par adsorption sur des charbons actifs. (Jellali, 2000)  
L'ensemble du dispositif a été réalisé en matériaux inertes aux vapeurs de TCE et PCE (raccords en téflon) afin de limiter les risques d'adsorption des vapeurs.

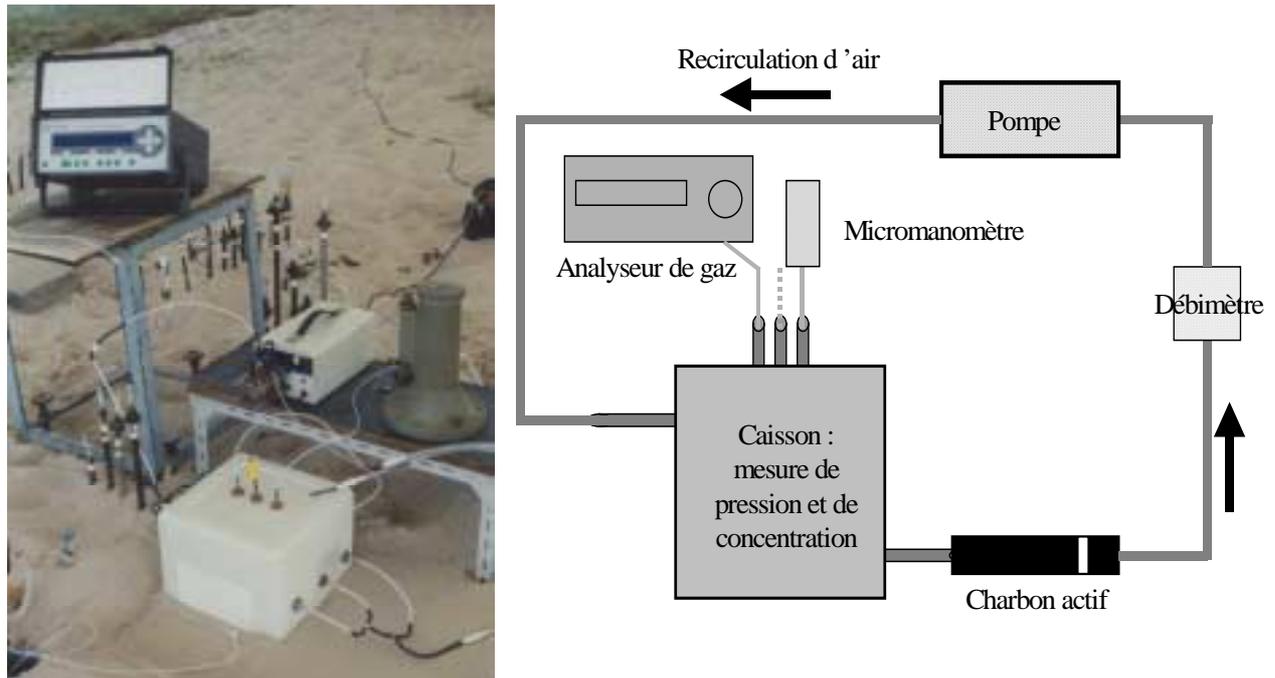


Figure 3.7: Dispositif expérimental de mesure du flux sortant de SCERES

Le dispositif de mesure placé à la surface du sol ne doit pas perturber le phénomène naturel d'évacuation des vapeurs vers l'atmosphère et doit donc répondre aux exigences suivantes :

- ne pas créer de dépression pouvant augmenter localement le flux vers l'atmosphère
- ne pas permettre l'accumulation des vapeurs de solvants chlorés à la base du dispositif.

Pour éviter de créer une aspiration de l'air du sol, les vapeurs filtrées par les charbons actifs sont redirigées vers le caisson et circulent donc en circuit fermé. Par ailleurs, le débit de pompage employé ne doit pas engendrer une trop forte dépression à l'intérieur du caisson et peut être contrôlé à l'aide du débitmètre.

Les orifices situés sur la partie supérieure du caisson permettent de vérifier la dépression (micromanomètre) et la concentration (analyseur de gaz) à l'intérieur du dispositif.

Le débit de pompage adopté lors de notre étude est de 0,8 l/min et la durée du pompage de l'ordre de 1 heure.

Les vapeurs de TCE et PCE sont adsorbées à la sortie du dispositif sur des tubes de charbons actifs (Orbo™) qui comportent deux parties distinctes séparées par un bouchon en mousse d'Uréthane de 2 mm d'épaisseur. La première partie (A), contient 400 mg de produit adsorbant et est bouchée par de la laine de verre et la seconde partie (B) contient 100 mg et est bouchée par de l'Uréthane.

## 3.4. METHODES D'EXTRACTION ET D'ANALYSE

### 3.4.1. Extraction et analyse des traces dissoutes

#### 3.4.1.1. *Extraction des traces dissoutes de TCE et PCE*

Pour les traces dissoutes provenant de la nappe, compléter la fiole d'eau si nécessaire afin de limiter le volume d'air présent.

Les traces dissoutes provenant de la frange capillaire sont transvasées de l'erlenmeyer dans une fiole. Une fiole conique jaugée, en Pyrex, de 110 ml, munie d'un bouchon rodé et d'un barreau magnétique enrobé de Téflon, est préparée et remplie de 50 ml d'eau du réseau. Cet ensemble fiole-barreau-bouchon-eau est pesé au décigramme près. L'incertitude sur les valeurs mesurées par pesage est alors de +/- 1%. 60 ml environ de l'échantillon prélevé par la bougie poreuse sont ensuite placés sous eau dans cette fiole (par la sortie à la base de l'erien), de manière à atteindre la base du col, puis le tout est repesé.

Dans chacune des fioles est ensuite injecté 1 ml de solvant d'extraction, l'hexane (PROLABO, densité 0,66), contenant l'étalon interne, le n-C<sub>12</sub> (SUPELCO) à une concentration de 995 mg/l. L'échantillon est agité 25 minutes et laissé éventuellement 10 minutes au réfrigérateur pour améliorer la séparation des phases puis agité à nouveau. Il est important de chasser les bulles de solvants qui pourraient rester dans la phase aqueuse.

Sont ensuite prélevés, au moyen d'une seringue, après conditionnement de celle-ci, 0,5 µl de la partie supérieure (liquide surnageant) contenant le ou les solvants ainsi que l'étalon interne et le solvant d'extraction puis injectés dans le chromatographe. La seringue est ensuite rincée à l'hexane.

Le taux d'extraction maximal obtenu par cette méthode est de 86% (+/- 3%) pour le TCE et de 100% pour le PCE.

#### 3.4.1.2. *Préparation des échantillons contenant les traceurs*

Après conditionnement de la pipette, 20 ml de l'échantillon prélevé dans la fiole sont placés dans un tube à essai. 8 µl d'étalon interne Isobutanol (FLUKA, densité 0,801) sont ensuite ajoutés à l'aide du pipeteur manuel puis le tube est rebouché et agité durant une vingtaine de secondes sur le vortex. 0,5 µl sont ensuite prélevés par la seringue (préalablement conditionnée) et injectés dans le chromatographe. La seringue est rincée à l'eau distillée.

#### 3.4.1.3. *Analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG)*

La chromatographie en phase gazeuse permet la séparation quantitative d'un mélange de substances organiques.

Dans le cas de l'analyse de traces dissoutes de solvants, 4 composés pourront être distingués : l'hexane, le TCE, le PCE et enfin le n-dodécane (étalon interne). Dans le cas de l'analyse des alcools pourront être visualisés : le TCE, le traceur idéal, l'étalon interne (isobutanol) et le traceur réactif.

Le mélange à analyser est vaporisé à travers une flamme, puis il est guidé par un flux de gaz chimiquement inerte (gaz vecteur : hélium) le long d'une phase stationnaire répartie uniformément en pellicule mince sur la paroi interne d'un solide inerte de grande surface spécifique (la colonne chromatographique : colonne capillaire dans notre cas).

Les composés du mélange interagissent avec les molécules de la phase stationnaire et sont plus ou moins retenus du fait de ces interactions de plusieurs types. Il en résulte une séparation sélective des composés du mélange en fonction de leur nature. Ils sortent de la colonne à différents temps appelés temps de rétention, spécifiques à chaque constituant du mélange (1 minute pour l'hexane, 2 pour le TCE, 3 pour le PCE et 5 pour le n-dodécane par exemple). La présence et la quantité de constituants élués sont enregistrées par un détecteur FID. Le logiciel d'exploitation Maestro pilotant l'appareil

réalise un chromatogramme (temps en abscisse et pico-ampères en ordonnées) où la sortie de chaque composé de la colonne apparaît sous forme d'un pic dont l'aire est proportionnelle à la quantité injectée.

Un système d'injection directe "on-column" est adopté. L'injection est réalisée à l'aide d'une microsiringue de précision à travers un septum permettant de garantir une bonne étanchéité avec l'extérieur. Pour l'optimisation des analyses, le chromatographe en phase gazeuse CP 9000 de Chrompack est équipé d'une colonne capillaire CP SIL 5 CB pour la quantification des traces dissoutes de solvants chlorés et d'une colonne capillaire CP WAX 57 CB pour celle des traceurs alcools.

La présence d'un étalon interne dans l'échantillon injecté assure une grande fiabilité des mesures. En effet, la concentration de chaque constituant est déterminée par comparaison de son aire à celle correspondant à l'étalon. Celui-ci est injecté en concentration connue il peut donc être établi une relation de proportionnalité entre l'aire observée et la concentration fixée. De ce fait et dans le cas d'une fluctuation de réponse du détecteur ou d'une mauvaise injection, cette éventuelle variation affecte tous les constituants et les rapports de surface restent inchangés.

La concentration en alcools dans l'eau est donnée directement par le chromatographe tandis que celle des solvants TCE et PCE dissous dans l'eau doit être calculée puisqu'il y a eu d'une part dilution lors du transvasement de l'erlenmeyer vers la fiole et d'autre part car le taux d'extraction de l'hexane n'est pas de 100% pour tous les composés. Pour retrouver les concentrations dans l'échantillon d'eau prélevée  $C_e$ , il faut tenir compte à la fois de la concentration dans le solvant d'extraction  $C_s$  (donnée par l'appareil), de la masse d'eau prélevée et du taux d'extraction de chacun des produits dans l'hexane : la loi de conservation de la masse du soluté  $C_e \cdot V_e = C_s \cdot V_s$  est donc appliquée.

L'incertitude sur les mesures obtenues par la CPG dépend principalement de la précision de l'étalonnage effectué et de la qualité du prélèvement et de l'extraction. En effet, la précision du détecteur ainsi que la reproductibilité de l'appareil sont excellentes.

La procédure d'étalonnage a montré une bonne répétabilité. L'incertitude sur le taux d'extraction est estimée à +/- 3 % et la précision globale pour les analyses des traces dissoutes dans les échantillons d'eau par CPG avec notre méthode est estimée à +/- 5 %.

### 3.4.2. Analyse des vapeurs de TCE et PCE

L'appareil utilisé pour analyser les concentrations en solvants dans les gaz du sol est un analyseur par spectrophotométrie acoustique 1312 INNOVA, dont le principe repose sur la méthode photo-acoustique de détection infra-rouge. Il peut analyser tous les gaz qui absorbent l'infrarouge grâce à des filtres optiques spécifiques à chaque composé.

Il est équipé d'une pompe interne permettant de ramener un échantillon gazeux à l'intérieur de l'analyseur dont le volume de purge est calculé automatiquement en tenant compte de la longueur du tube de prélèvement en téflon (37 m + le volume mort de gaz dans les cannes de prélèvement).

Les concentrations en TCE et PCE dans les gaz du sol sont exprimées par l'analyseur en ppmv (partie par million volumique) défini par :

$$\text{ppmv} = \frac{10^6 V'}{V_a} \quad (57.)$$

où  $V'$  est le volume propre du composé, qu'il occuperait seul à  $(P_r, T)$  [ $L^3$ ]  
 $V_a$  est le volume d'air [ $L^3$ ]  
 $P_r$  est la pression totale [ $L^{-1}MT^{-2}$ ]

Si l'on considère que les vapeurs suivent la loi des gaz parfaits, qui s'écrit pour les  $n$  moles de chaque espèce :

$$P_0 V_a = n R T \quad (58.)$$

Où  $P_0$  est la pression de vapeur du composé pur [ $L^{-1}MT^{-2}$ ]  
 $R$  est la constante des gaz parfaits [ $L^3T^{-1}mol^{-1}$ ]  
 $T$  est la température absolue [K]

La concentration de saturation en vapeur  $C_g^m$  ( $Kg/m^3$ ) s'exprime ainsi pour chaque composé :

$$C_g^m = \frac{m}{V_a} = \frac{(M n)}{V_a} = P_0 \frac{M}{RT} \quad (59.)$$

où  $m$  est la masse du composé [M]  
 $M$  est la masse molaire de ce composé [ $Mmol^{-1}$ ]

D'où 
$$ppmv = \frac{m}{V} \cdot \frac{RT}{P_i M} 10^6 = \frac{C_g^m (mg / m^3)}{\rho_{vi}} \quad (60.)$$

avec  $\rho_{vi}$  qui est la masse volumique des vapeurs du constituant  $i$  à l'état pur

La précision annoncée par le constructeur est égale à 1 % de la valeur mesurée. La dérive du zéro au cours du temps est de 1 ppmv tous les 3 mois et la dérive de la mesure est estimée à +/- 2,5 % tous les 3 mois. L'influence de la température est automatiquement prise en compte par l'appareil. Le seuil de détection donné par le fournisseur pour le TCE et le PCE est de 0,2 ppmv.

### 3.4.3. Extraction et analyse des solvants retenus sur les charbons actifs

A la fin du prélèvement, les parties A et B sont récupérées et analysées séparément. La partie B sert à vérifier qu'il n'y a pas eu de fuites à travers le charbon de la partie A. En effet, selon le constructeur, si la masse retenue dans la partie B représente plus du dixième de celle retenue dans la partie A, des pertes ont pu se produire.

Le protocole d'extraction et d'analyse retenu est le suivant :

- mise en contact du charbon actif avec 3 ml d'hexane+C<sub>12</sub> dans un flacon de 5 ml de volume
- agitation de l'ensemble pendant 3 minutes
- décantation pendant une durée minimale de 30 minutes
- analyse par CPG, en utilisant la même colonne chromatographique que celle utilisée pour l'analyse des traces dissoutes (Cf. 3.4.1.1).

Le flux expérimental est enfin déterminé à l'aide de la relation suivante :

$$\phi_{exp} = \frac{(m_{caisson} + m_{adsorbée})}{S \times \Delta t} \quad (g/m^2/j) \quad (61.)$$

où  $m_{caisson}$  est la masse de solvants (g) accumulée dans le caisson pendant  $\Delta t$  :

$$\Delta t = (C(t_i) - C(t_{i-1})) d_v V \quad (62.)$$

où  $C(t_i)$  est la concentration en vapeurs de solvant au temps  $t_i$  (mg/l)

$d_v$  est la densité de vapeur du solvant (-)

et  $V$  est le volume utile du caisson (18 l)

$m_{adsorbée}$  est la masse de solvant adsorbée sur le charbon actif (g)

$S$  est la surface utile du caisson (0.09 m<sup>2</sup>)

et  $\Delta t$  est la durée du pompage (j).

L'incertitude sur cette évaluation du flux par méthode expérimentale est estimée à 15% pour le TCE et à 12% pour le PCE dans une gamme de flux inférieurs à 10 g/m<sup>2</sup>.

## 3.5. OUTILS NUMERIQUES

### 3.5.1. Processing MODFLOW

MODFLOW est le nom donné par le United States Geological Survey à un modèle modulaire de nappe, en 3 dimensions : Modular Three-Dimensional GroundWater Flow Model. La version originale de MODFLOW-88 (McDonald and Harbaugh, 1988) ou MODFLOW-96 (Harbaugh et McDonald, 1996a, 1996b) peut simuler les effets de puits, rivières, recharge, évapo-transpiration sur l'écoulement de la nappe phréatique. L'addition de modules spécifiques permet à présent de simuler le transport de solutés dans la zone saturée de l'aquifère.

La structure modulaire de MODFLOW consiste en un programme principal et une série de modules fortement indépendants. Le modèle de transport advectif PMPATH (Chiang et Kinzelbach, 1996, 1998), les modèles de transport de solutés MT3D (Zheng, 1990) et MT3DMS (Zheng et Wang, 1999) ainsi que les programmes d'estimation des paramètres (méthode inverse) PEST (Doherty et al., 1994) et UCODE (Poeter et Hill, 1998) communiquent avec MODFLOW via des fichiers de données. Le modèle de transport de soluté MOC3D (Konikow et al., 1996) et le modèle inverse MODFLOWP (Hill, 1992) sont intégrés dans MODFLOW c'est à dire qu'ils utilisent MODFLOW pour calculer les champs de flux.

La division de MODFLOW entre modules permet à l'utilisateur d'examiner des aspects spécifiques du modèle, de manière indépendante et facilite également le développement d'autres capacités puisque de nouveaux modules ou programmes peuvent être ajoutés sans modifier les anciens.

Les modules utilisés sont MODFLOW et MT3D. MODFLOW permet de résoudre l'équation de l'écoulement en zone saturée afin de déterminer la distribution des charges piézométriques, des vitesses et des débits dans l'espace et le temps, et MT3D de simuler le transport de solvants chlorés ou traceurs, dans notre étude.

Le mouvement tridimensionnel de la nappe de densité constante, à travers le milieu poreux est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{d}{dx} \left( K_{xx} \frac{dh}{dx} \right) + \frac{d}{dy} \left( K_{yy} \frac{dh}{dy} \right) + \frac{d}{dz} \left( K_{zz} \frac{dh}{dz} \right) - W = S_s \frac{dh}{dt} \quad (63.)$$

où  $K_{xx}$ ,  $K_{yy}$  et  $K_{zz}$  sont les conductivités hydrauliques suivant les axes x, y et z, supposés être parallèles aux axes majeurs de conductivité hydraulique [ $LT^{-1}$ ]

$h$  est le potentiel de pression [L]

$W$  est le flux volumique par unité de volume (représente les puits ou sources d'eau) [ $T^{-1}$ ]

$S_s$  est le coefficient d'emmagasinement spécifique du milieu poreux

$t$  est le temps [T]

Cette équation, combinée avec les conditions de flux ou de pression aux limites du système aquifère ainsi que les conditions initiales de pression, constitue une représentation mathématique d'un système de flux de nappe, simulée en utilisant une approche en différences finies.

Les champs de vitesse sont ensuite utilisés par le module MT3D pour résoudre l'équation de transport. Les mécanismes de transport pris en compte en zone saturée sont ceux énoncés dans le premier chapitre, c'est à dire l'advection, la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique. Le logiciel propose en outre plusieurs isothermes d'adsorption pour la prise en compte des transferts entre phase dissoute et matrice poreuse.

La région à simuler doit être divisée en cellules avec un maillage recti-linéaire résultant en couches, colonnes et lignes. Les fichiers suivants doivent ensuite être préparés : ceux contenant les paramètres hydrauliques (conductivité, transmissivité, ...), ceux contenant les conditions aux limites (localisation des limites imperméables, champs de pression...) et enfin ceux contenant les différents "stress" (puits de pompage, recharge par les précipitations, rivières, drains, ...).

Ce logiciel ne permettant pas de simuler les transferts de masse entre la zone non saturée et la zone saturée (lessivage par les précipitations, dispersion des vapeurs dans la nappe, volatilisation des

polluants à partir de la zone saturée, à travers la frange capillaire...), un second code numérique a été utilisé, prenant notamment en compte la zone non saturée de l'aquifère ainsi que les phénomènes de transferts de masse.

### 3.5.2. SIMUSCOPP

Le code de calcul SIMUSCOPP (SIMUlation des Sites COntaminés par des Produits Pétroliers), co-développé par IFP et BURGEAP et mis à notre disposition, permet de simuler des flux triphasiques en milieu poreux, en incorporant les transferts de masse entre phases ainsi que les réactions biochimiques pouvant s'y produire. Une présentation complète du modèle a été effectuée dans le travail de thèse de H. Benremita (2002), nous ne développerons ici que quelques unes de ses caractéristiques. Les trois phases prises en compte dans le modèle SIMUSCOPP sont la phase aqueuse *w*, la phase gazeuse *g* et la phase organique *o*, qui peuvent chacune contenir, théoriquement, un nombre illimité d'espèces chimiques. Dans notre cas, la phase organique est représentée par les solvants chlorés.

Dans SIMUSCOPP, les équations sont résolues pour les vitesses des fluides, les pressions et les concentrations en espèces chimiques dans un écoulement multiphasique. Les variables primaires sont la pression de l'air et les saturations de l'eau et de l'air pour le flux et la composition des phases pour le transport.

La description mathématique de l'écoulement et du transport en milieu poreux est basée sur les principes de conservation de la masse dans un volume élémentaire représentatif (VER), mis à part pour les équations de Navier-Stokes, remplacées par les équations de Darcy (Documentation SIMUSCOPP).

Les mécanismes de transfert de masse entre phases intégrés dans ce modèle sont la dissolution, la volatilisation et l'adsorption, en supposant à chaque fois un équilibre instantané entre phases.

Enfin, dans le cadre de cette étude, les techniques numériques utilisées pour calculer le transport des polluants sont l'approximation par différences finies implicites, la linéarisation par la méthode itérative de Newton-Raphson et la résolution du système linéaire avec la méthode du gradient conjugué (Benremita, 2001).

Nous reviendrons à présent sur les équations générales intégrées dans le modèle puis les équations constitutives avant de décrire brièvement les mécanismes de transferts de masse considérés dans SIMUSCOPP.

#### 3.5.2.1. Equations générales

En présence de transferts de masse entre phases, l'équation de conservation de la masse pour un composant *k* existant dans les trois phases fluides *p* et adsorbé sur la matrice poreuse *r* est :

$$\frac{\partial}{\partial t} = [\theta_a (\sum_{p=1}^{Np} \rho_p S_p X_k^p) + (1 - \theta_a) \rho_s X_k^r] + div[\sum_{p=1}^{Np} \rho_p X_k^p \alpha_k^r V_{dp} J_k^p] + \xi + R_k = 0 \tag{64.}$$

où  $\theta_a$  est la porosité efficace du milieu poreux [-]

$X_k^p$  est la fraction molaire du composant *k* dans la phase *p* [-]

$X_k^r$  est la fraction molaire du composant *k* adsorbé sur le milieu poreux [-]

$\rho_p$  est la masse volumique de la phase *p* [ML<sup>-3</sup>]

$\rho_s$  est la masse volumique des grains [ML<sup>-3</sup>]

$S_p$  est la saturation de la phase *p* [-]

$V_{dp}$  est la vitesse de Darcy (de filtration) de la phase *p* [LT<sup>-1</sup>]

$\xi_p$  est le terme puits/source de la phase *p*

$\alpha_k^p$  est le "facteur- $\alpha$ " du composant  $k$  dans la phase  $p$  [-], ou facteur d'échelle pour modifier le flux d'un composant  $k$ : lorsque  $\alpha_k^p=1$ , la vitesse de  $k$  est égale à la vitesse de la phase  $p$  et lorsque  $\alpha_k^p < 1$ , la vitesse de  $k$  est inférieure à celle de la phase  $p$ .

$J_k^p$  est le flux de dispersion hydrodynamique du composant  $k$  dans la phase  $p$  :

$$J_k^p = -\theta_a \rho_p S_p D_k^p \text{grad } X_k^p \quad (65.)$$

où  $D_k^p$  est le tenseur de dispersion du composé  $k$  dans la phase  $p$  [ $L^2T^{-1}$ ] (Cf. chap.2)  
et  $R_k$  est le coefficient d'apparition ou de disparition chimique du composé  $k$  [-].

Deux conditions sont posées : la somme des saturations de toutes les phases est égale à 1 et pour une certaine phase, la somme des fractions molaires est égale à 1. Enfin, l'équilibre instantané de la phase  $p$  dans un milieu poreux est supposé être exprimé de manière convenable par la loi de Darcy.

Nous verrons donc dans un second temps certaines de ces propriétés et notamment les pressions capillaires diphasiques et les perméabilités relatives, sur lesquelles se base la simulation du transport des composés dans un système triphasique.

### 3.5.2.2. Pressions capillaires diphasiques et perméabilités relatives

Dans un système triphasique, les pressions capillaires diphasiques sont considérées comme dépendantes uniquement d'une seule saturation (par exemple la saturation en gaz pour un système gaz-eau ou gaz-NAPL, la saturation en eau ou NAPL pour un système NAPL-eau). La pression de la phase gazeuse étant prise comme pression de référence pour les calculs, les pressions des phases aqueuse  $P_w$  et organique  $P_o$  sont dérivées des pressions capillaires diphasiques comme suit :

$$P_w = P_g - a(P_{cgo} - P_{cow}) - (1-a)P_{cgw} \quad (66.)$$

et 
$$P_o = P_g - a(P_{cgo}) - (1-a)(P_{cgw} - P_{cow,min}) \quad (67.)$$

avec 
$$a = \min \left( 1, \frac{S_o}{S_{oc}} \right) \quad (68.)$$

où  $P_{cgo}$  est la pression capillaire dans un système gaz-phase organique  
 $P_{cow}$  est la pression capillaire dans un système phase organique-eau  
 $P_{cgw}$  est la pression capillaire dans un système gaz-eau  
 $P_{cow,min}$  est la pression capillaire minimum dans un système phase organique-eau, obtenue lorsque la phase organique est à saturation résiduelle  
et  $S_{oc}$  est la saturation critique en phase organique, c'est à dire en dessous de laquelle la phase organique est considérée comme discontinue et sa pression égale à celle de l'eau.

Lorsque la saturation en phase organique augmente au delà de  $S_{oc}$ , la phase organique est considérée comme étant un fluide continu et il n'y aura plus de contact direct entre les phases aqueuse et gazeuse; les pressions des différentes phases seront alors définies par le système phase organique-eau et gaz-phase organique. Dans notre étude, la saturation de la phase organique sera considérée comme inférieure à la saturation critique et donc immobile.

Les perméabilités relatives des phases gaz et eau sont quant à elles considérées comme étant uniquement fonction de la saturation en eau et en gaz, respectivement.

### 3.5.2.3. Transferts de masse

Les mécanismes de transfert considérés dans SIMUSCOPP sont la diffusion-dispersion, l'adsorption et la biodégradation.

- *transfert de masse phase organique/eau/gaz*

Les compositions des phases fluides sont simulées à partir des valeurs des constantes d'équilibre des différents composants. Elles peuvent être calculées à partir de données de solubilité, de pression de vapeur et des constantes de Henry des différents composés et sont ensuite introduites dans le modèle comme des valeurs constantes ou en tant que tables, en fonction de la pression et/ou de la température.

- *adsorption*

Deux isothermes d'équilibre permettant de prendre en compte l'adsorption des composants dissous dans l'eau sont disponibles : le modèle linéaire et le modèle de Langmuir.

- *biodégradation*

Deux phénomènes sont pris en compte : la biodégradation des hydrocarbures (et dérivés) dissous dans la phase aqueuse et celle des composants contenus dans la phase organique à l'interface eau/phase organique. Certaines hypothèses de travail sont posées : l'oxygène consommé est l'oxygène présent sous forme dissoute dans la phase aqueuse, les produits de dégradation ne sont pas pris en compte et seules les conditions aérobies sont considérées. Les équations de travail sont basées d'une part sur la croissance/décroissance microbienne (taux de croissance associé à l'équation de conservation de la masse) et d'autre part sur la conservation de la masse pour les hydrocarbures et l'oxygène.

L'aquifère étudié peut être découpé en un maillage cartésien ou radial mono-, bi-, ou tridimensionnel, avec des affinements locaux par introduction de sous-maillages. A ce stade un compromis entre nombre de mailles et faisabilité au niveau du calcul est souvent nécessaire : en effet, le fait d'augmenter le nombre de cellules de calcul pour améliorer la précision de la simulation peut engendrer un temps de calcul extrêmement long, voire une incapacité à effectuer le calcul. Enfin, les propriétés des fluides et du milieu poreux (porosité, dispersivité, saturations en eau, gaz et phase organique, pression capillaire...) sont introduites afin de définir les conditions initiales et aux limites à partir desquelles, en condition d'équilibre local entre phases, l'état du système peut être décrit dans sa totalité.



# **TROISIEME PARTIE**

## **RESULTATS**



## Chapitre 4. ETUDE DU COMPORTEMENT D'UN MELANGE DE TCE-PCE

L'étude du comportement d'un mélange de TCE et de PCE injecté dans un aquifère alluvial est fondée d'une part sur deux essais à grande échelle sur le bassin SCERES et d'autre part sur les acquis antérieurs du laboratoire (solubilité des solvants, saturation résiduelle...). Le comportement du TCE seul, déversé dans un milieu poreux a été déjà largement documenté, notamment dans les thèses de F. Van Dorpe (1997), S. Jellali (2000) et H. Benremita (2002).

Ces deux nouveaux essais sur SCERES ont consisté à mettre en place une source de pollution composée de TCE et de PCE en zone saturée de SCERES en mai 2001, puis en zone non saturée en février 2002. La durée totale de chacune de ces expériences était de l'ordre de 6 mois.

Une fois la source de pollution en place, les concentrations du TCE et du PCE ont été suivies simultanément en zone saturée, dans la frange capillaire et dans la zone non saturée. Ce suivi du développement et de l'évolution des panaches de pollution a notamment pour but de quantifier les termes constituant le bilan de masse pour chacun des solvants, de mettre en évidence les différents transferts de masse entre zone saturée, non saturée et atmosphère et enfin de déterminer l'influence d'un battement de nappes ou des précipitations contrôlées sur ces transferts.

Nous présenterons dans un premier temps les caractéristiques du mélange TCE/PCE injecté lors des deux essais avant de décrire le déroulement et les conditions expérimentales de chacun des essais. Puis nous présenterons les résultats obtenus et leur inter-comparaison et enfin, pour le second essai, les confronterons à la modélisation numérique de la propagation de la pollution dans SCERES.

### 4.1. CARACTERISTIQUES DU MELANGE TCE-PCE

Une simulation préliminaire du devenir des solvants TCE et PCE dans SCERES à l'aide de SIMUSCOPP a permis de comparer le développement de zones sources composées de différentes fractions molaires de TCE et PCE (Jellali et al., 2001) et de fournir des orientations concernant le déroulement et le dimensionnement de l'essai. Le choix s'est ainsi porté sur un mélange composé de 65% de TCE et 35% de PCE en raison de l'importance de l'extension et des valeurs des concentrations à mesurer ainsi que de la persistance du PCE dans le milieu (peu soluble et moins volatil que le TCE). Les solubilités et pressions de vapeur effectives du TCE et du PCE dans un tel mélange sont présentées dans le Tableau 4.1, pour chacun des essais :

	Essai en zone saturée 14°C		Essai en zone non saturée 9°C	
	TCE	PCE	TCE	PCE
Solubilité effective dans le mélange (mg/l)	845	75	845	75
Pression de vapeur dans le mélange (ppmv)	34821	4469	28699	3381

**Tableau 4.1 : Solubilités et pressions de vapeur effectives du TCE et du PCE pour chaque essai**

## 4.2. DEROULEMENT DES EXPERIENCES

### 4.2.1. Conditions expérimentales

#### 4.2.1.1. *Essai 1 : zone source placée en zone saturée*

La source de pollution contenant 65% de TCE et 35% de PCE a été mise en place le 02 mai 2001 (Cf. 4.2.3.1), à 5 cm sous le niveau piézométrique de SCERES, à 11 m du bac aval et à 3,75 m de la paroi latérale droite du bassin (Cf. 4.2.2.1). L'épaisseur moyenne de la zone saturée au niveau du domaine d'injection est de 2 m, le gradient hydraulique est de 0,9 %, soit un débit moyen d'écoulement de 1,8 m<sup>3</sup>/h et une vitesse réelle moyenne de 1 m/j dans le milieu principal. Cet emplacement a été choisi afin de pouvoir mettre en place un nouveau réseau de cannes de prélèvements sans être gêné par les cannes existantes qui ont servi pour des expériences précédentes mais qui ne sont pas adaptées à cette nouvelle expérimentation car le niveau de nappe a été remonté de 1 m. La température moyenne relevée au début de l'expérimentation (mai 2001), est de 12 °C en zone saturée et de 14 °C en zone non saturée puis de 16°C en zone saturée et de 18°C en zone non saturée en fin d'expérimentation (septembre 2001), les variations au sein de chacune de ces zones étant de l'ordre de 1°C. La saturation résiduelle en eau dans la zone non saturée (d'une épaisseur de 1 m), mesurée à l'aide d'une sonde TDR au centre du bassin, est de l'ordre de 20%.

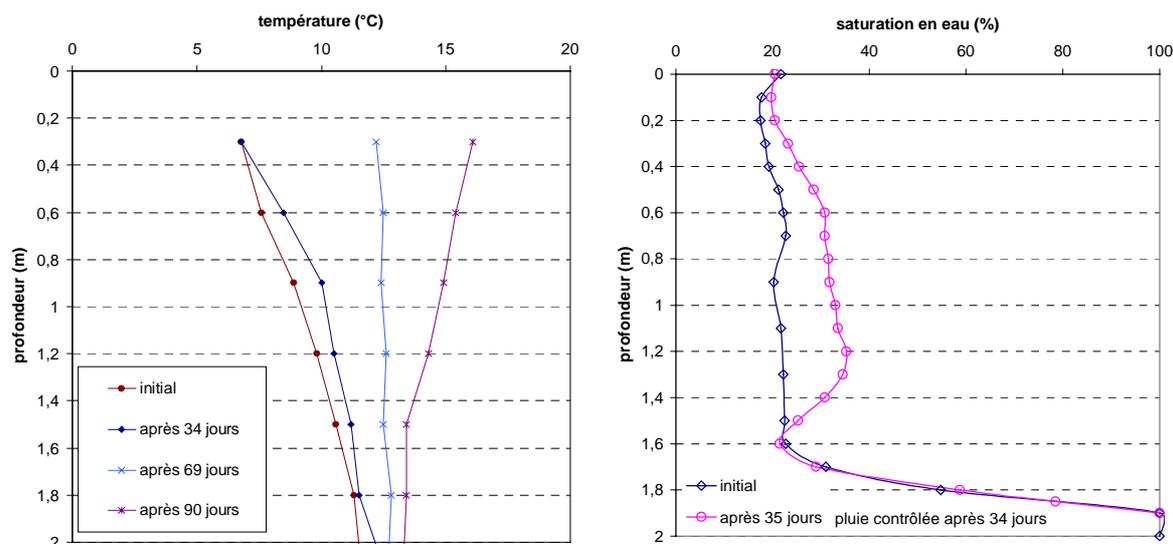
61 jours après le début de l'expérimentation, le niveau piézométrique de SCERES a été abaissé de 0,50 m provoquant ainsi un dénoyage de la source de pollution, puis remonté à son niveau initial 8 jours plus tard (battement de nappe).

La zone d'expérimentation (moitié aval du bassin SCERES) a été protégée à l'aide d'une bâche positionnée à 1 m de la surface du sol, afin de s'affranchir des précipitations. Ce dispositif a été conçu de manière à ne pas modifier les conditions au niveau de la surface du sol et à permettre un renouvellement régulier de l'air dans cette zone.

#### 4.2.1.2. *Essai 2 : source placée en zone non saturée*

Lors du second essai avec le mélange, le corps d'imprégnation composé de 65% de TCE et 35% de PCE a été mis en place le 20 février 2002 en zone non saturée de SCERES (Cf. 4.2.3.2) après un abaissement du niveau piézométrique de 1 m par rapport à l'essai précédent. Dans cet essai, la nappe occupe donc une épaisseur de 1 m et la zone non saturée une épaisseur de 2 m (Cf. 4.2.2.2). La source est placée à 6 m des parois latérales du bassin, à 11 m du bac aval et à 35 cm sous le niveau du sol, permettant ainsi de réutiliser le réseau de cannes de prélèvements déjà en place dans SCERES. Le gradient hydraulique adopté est de 0,8%, le débit d'écoulement de l'ordre de 1,4 m<sup>3</sup>/h et la vitesse réelle moyenne (mesurée) de 0,6 m/j.

Les profils de température et de saturation résiduelle dans la zone non saturée correspondant à cet essai sont présentés dans la Figure 4.1.



**Figure 4.1 : Essai 2 - Profils de température et profils de saturations en eau**

Le bassin SCERES a été protégé des intempéries par la mise en place d'une structure haute couvrant toute la surface du bassin. 34 jours après le début de l'expérimentation, une pluie contrôlée d'une durée de 6 heures a été créée au dessus de la zone d'infiltration de la source et le long de l'axe de l'écoulement.

Les principales caractéristiques de ces deux essais sont résumées dans le Tableau 4.2 :

	Essai 1 (en zone saturée)	Essai 2 (en zone non saturée)
Composition de la source	65% TCE - 35% PCE	65% TCE - 35% PCE
Volume total injecté (l)	6,7	2,64
Date d'injection	02/05/01	20/02/02
Profondeur d'injection (m)	1,10	0,35
Epaisseur zone saturée (m)	2	1
Epaisseur zone non saturée (m)	1	2
Gradient hydraulique (%)	0,9	0,8
Débit d'écoulement (m <sup>3</sup> /h)	1,8	1,4
Vitesse réelle moyenne (m/j) dans le milieu principal	1	0,6

**Tableau 4.2 : Caractéristiques des deux essais réalisés sur SCERES**

#### 4.2.2. Réseaux de mesure

L'évolution des panaches de pollution par les vapeurs et les traces dissoutes de TCE et PCE est suivie à l'aide de dispositifs spécifiques à chaque zone de l'aquifère. Ainsi, des cannes de prélèvement d'eau ont été installées dans la nappe, des bougies poreuses dans la frange capillaire et des cannes de prélèvement de gaz dans la zone non saturée. Ces différents dispositifs ont déjà fait l'objet d'une validation lors de campagnes de mesures antérieures (Jellali, 2000; Benremita, 2002). Ces points sont situés sur l'axe de l'écoulement ainsi que dans le sens transversal à différentes profondeurs et distances de la source.

L'emplacement sur SCERES des deux expérimentations n'étant pas le même, chacune s'est vue équipée d'un réseau particulier de cannes de mesures des concentrations en polluants dans l'aquifère.

La figure associée à chaque essai présente des vues de dessus et en coupe de la zone utile aux expérimentations du bassin SCERES, contenant la zone source de pollution ainsi que les différents points de prélèvements.

#### 4.2.2.1. Essai 1

Cet essai comporte 17 points de prélèvement de traces dissoutes dans la zone saturée entre 1,05 et 1,70 m de profondeur, 16 points de prélèvement de traces dissoutes dans la frange capillaire à 0,85 et 0,95 m de profondeur et 16 points de prélèvement de vapeurs dans la zone non saturée à 0,30 et 0,70 m de profondeur.

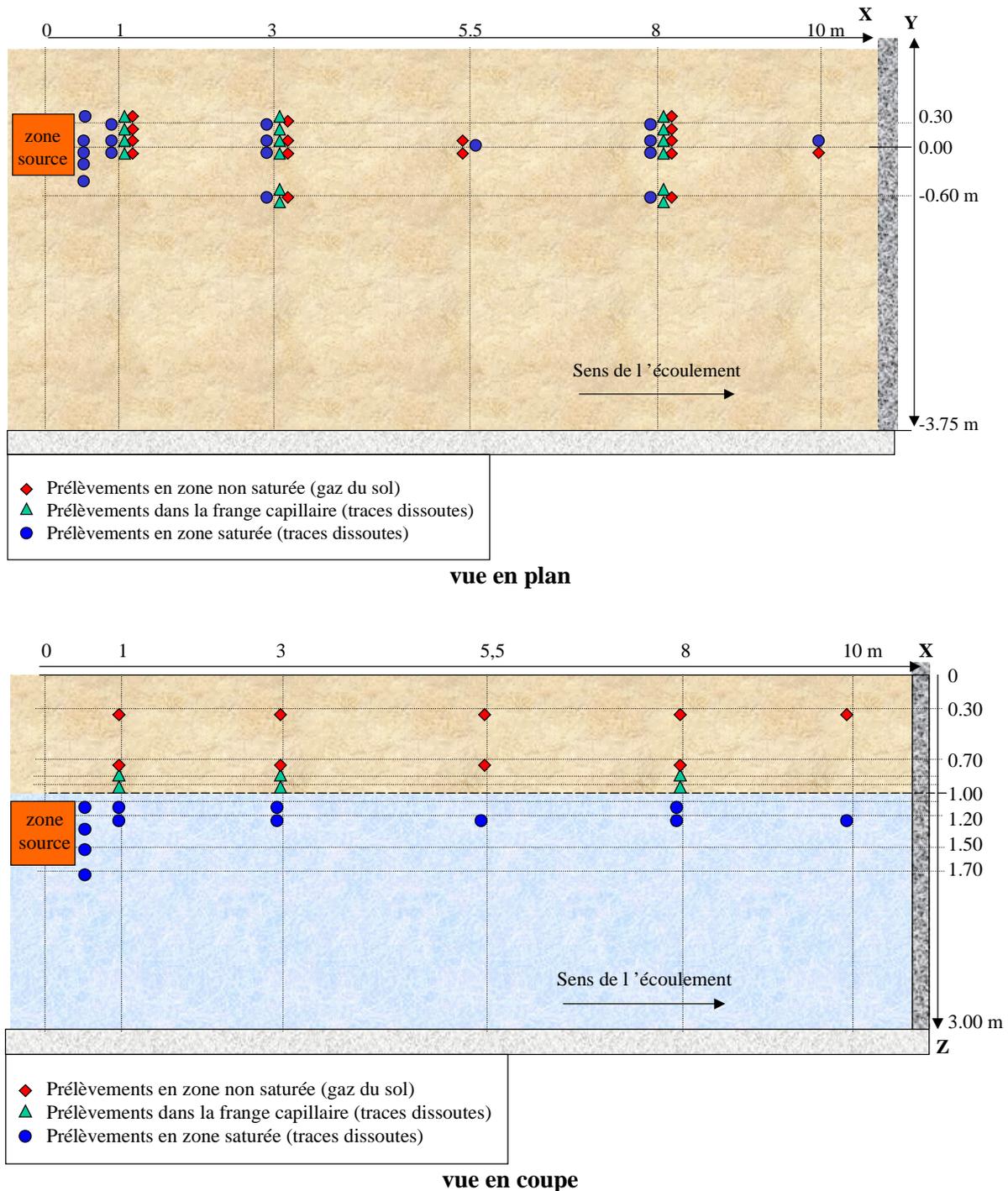
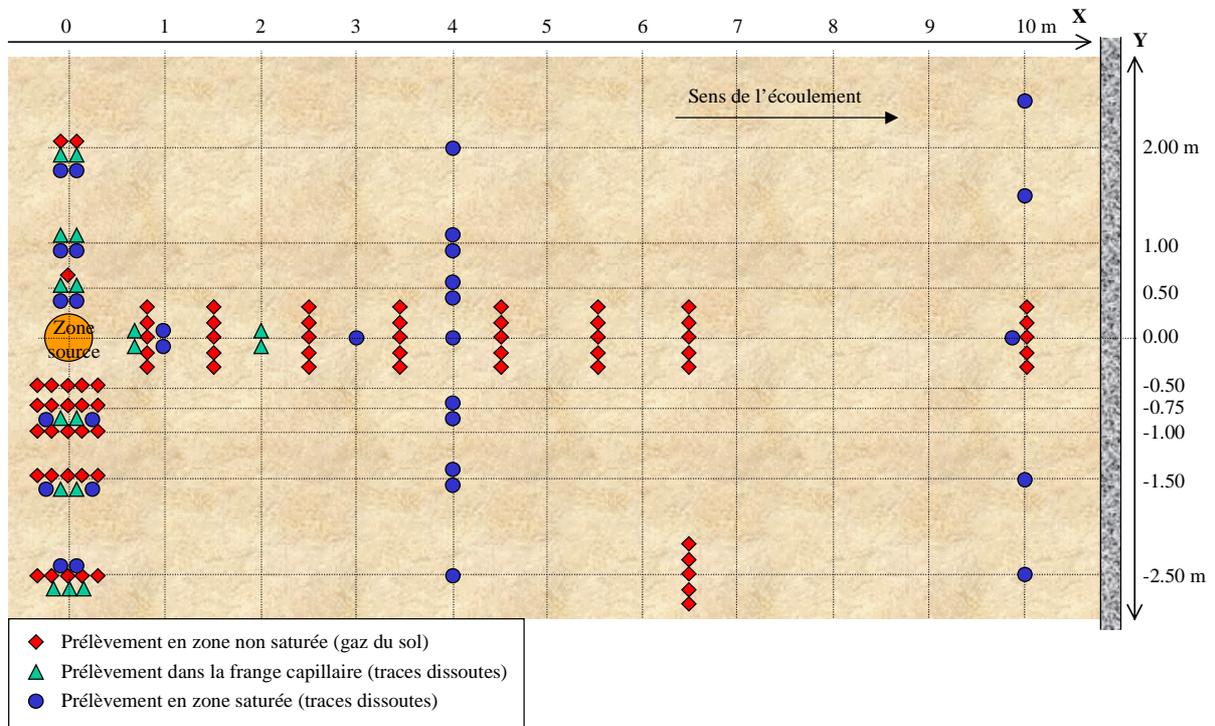


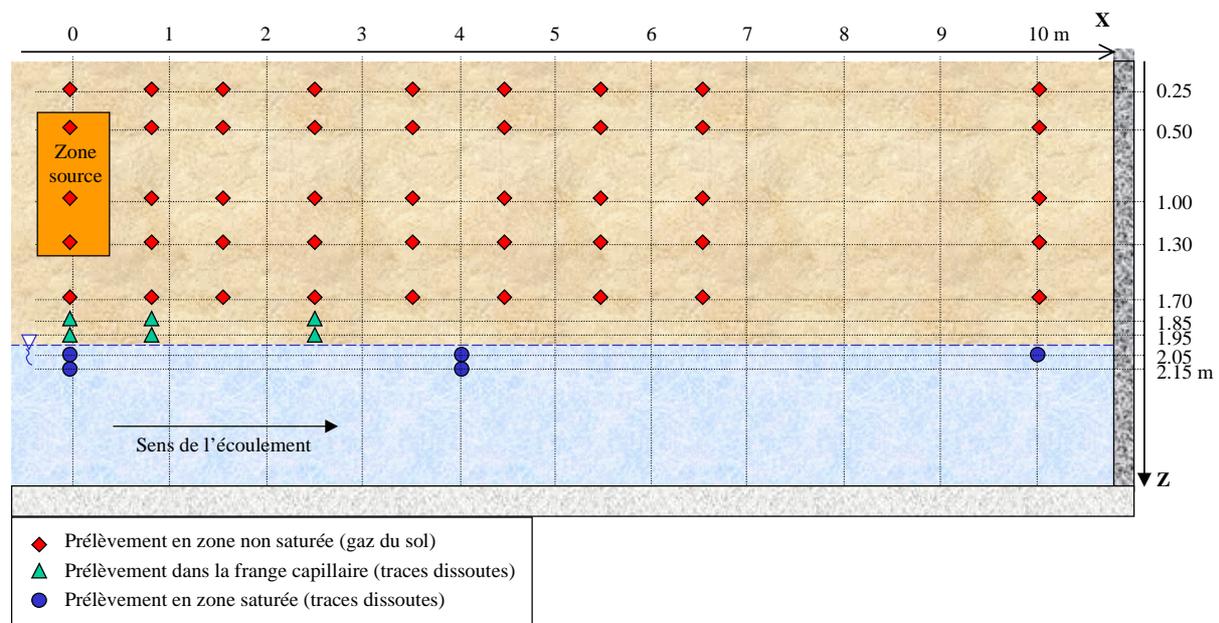
Figure 4.2 : Essai 1 - SCERES : nature et localisation des points de prélèvements

### 4.2.2.2. Essai 2

Cet essai comporte quant à lui, 31 points de prélèvement de traces dissoutes dans la nappe à 2,05 et 2,15 m de profondeur, 17 points de prélèvement de traces dissoutes dans la frange capillaire à 1,85 et 1,95 m de profondeur et enfin 71 points de mesure dans la zone non saturée pour les prélèvements de gaz, entre 0,25 et 1,70 m de profondeur.



vue en plan



vue en coupe

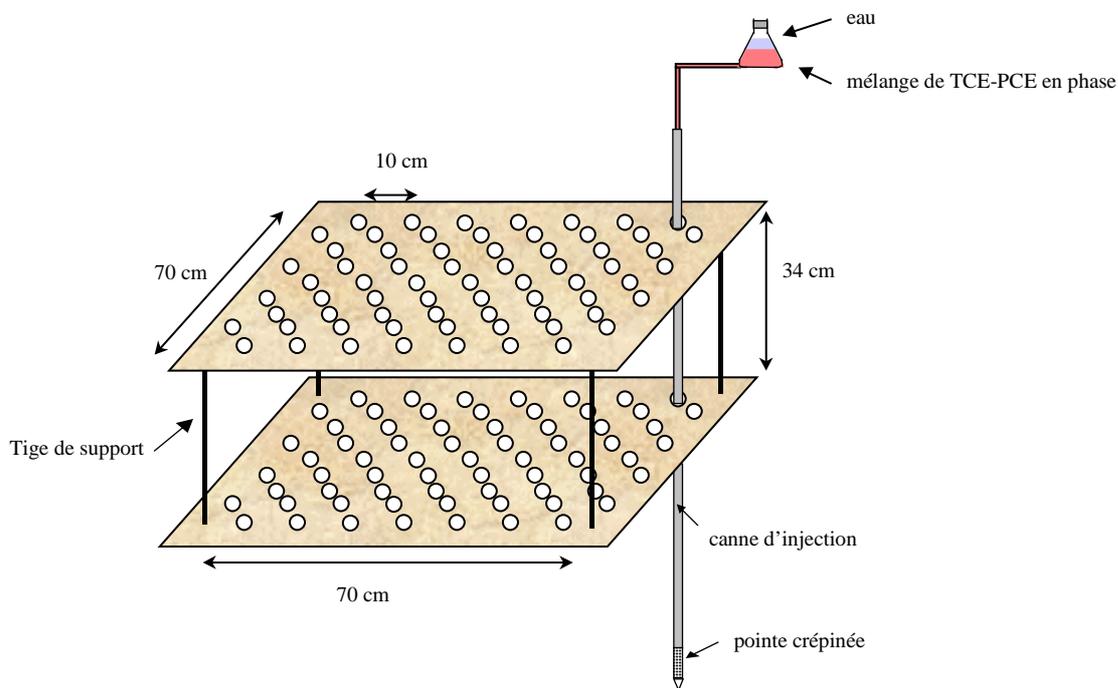
Figure 4.3 : Essai 2 - SCERES : nature et localisation des points de prélèvements

### 4.2.3. Mise en place de la source

La source de pollution a été mise en place dans le milieu poreux tout en respectant deux exigences : d'une part limiter au maximum les pertes de solvants par volatilisation et d'autre part réaliser une distribution du mélange de solvants dans le milieu poreux la plus homogène possible.

#### 4.2.3.1. Essai 1

Pour le premier essai, nous avons conçu et réalisé avec l'aide technique de l'atelier de l'IMFS un dispositif d'injection permettant de mettre en place le mélange de TCE-PCE à plus de 1 m de profondeur dans le milieu poreux, sous le niveau piézométrique, et d'obtenir une infiltration homogène. Ce dispositif est constitué de 67 cannes de cuivre guidées verticalement dans le milieu poreux à l'aide d'un support en bois, placé en profondeur dans une excavation du milieu poreux afin de diminuer l'épaisseur de zone non saturée à traverser. Le support est constitué de 2 plaques pré-perçées de 68 trous distants de 10 cm, superposées et espacées de 30 cm (Figure 4.4).



**Figure 4.4 : Dispositif d'injection des solvants dans la zone saturée de SCERES**

Chaque canne, d'une longueur totale de l'ordre de 1,50 m, est munie d'une pointe percée d'orifices de 2 mm de diamètre et protégée par un filtre géotextile. Un tube en téflon arrivant dans la chambre de cette pointe permet d'injecter le polluant à partir de la surface, sous eau, directement à la profondeur voulue, c'est à dire dans notre cas 1,10 m de profondeur (Figure 4.5). Le diamètre de 2 mm a été retenu pour les trous de perçage afin d'obtenir un débit d'infiltration de l'ordre de 17 ml/min, ce qui permet une bonne répartition du solvant dans un cylindre de 10 cm de diamètre et 50 cm de hauteur. La quantité de mélange de TCE-PCE à déverser sur SCERES est évaluée sur la base d'essais de saturations résiduelles menés sur colonnes en laboratoire pour le TCE et le PCE (Jellali, 2000) et sur la géométrie de la zone source. L'avantage d'un tel système d'injection par points est qu'il permet de connaître exactement le volume mis en place en chaque point. Le corps d'imprégnation est supposé être un parallélépipède rectangle de dimensions 80x80x50 cm, représentant un volume total de 320 l et un volume de pores de 128 l.

Le mélange contenant 4,3 l de TCE et 2,4 l de PCE a été élaboré sous eau dans un réservoir inerte aux solvants, puis des portions de 100 ml sont placées dans des Erlenmeyers contenant de l'eau afin de

limiter l'évaporation des solvants (Figure 4.5) puis injectées dans les cannes d'injection placées à 5 cm sous le toit de la nappe. Le débit moyen d'infiltration est de 0,025 l/min. Le caisson-guide est retiré du milieu poreux dès la fin de l'injection des produits en phase et l'excavation remblayée.



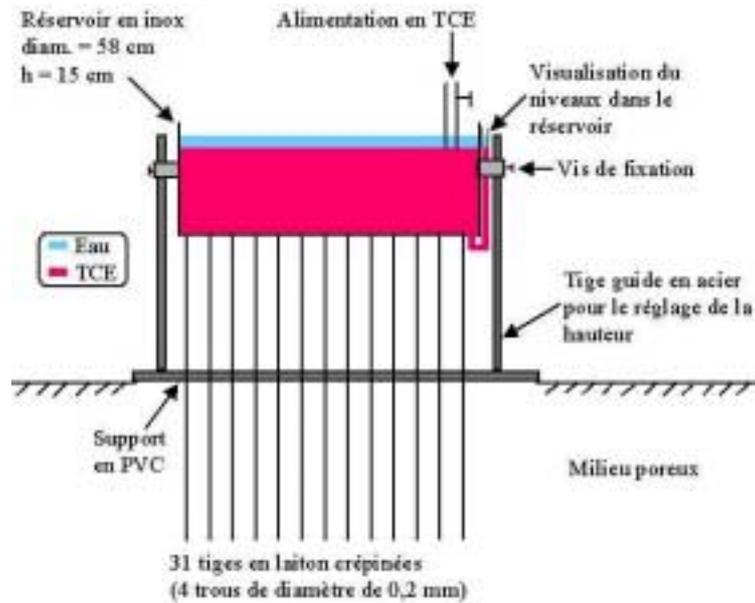
**Figure 4.5 : Mise en place de la source de pollution lors de l'essai 1**

#### **4.2.3.2. Essai 2**

Dans la zone non saturée de SCERES, un volume total de 2,64 l de TCE et PCE a été injecté soit 1,66 l de TCE et 0,98 l de PCE. Un tel volume a été retenu suite à la confrontation des exigences relevant de la géométrie de la zone à contaminer (qui doit se limiter à la zone non saturée) ainsi que de la durée de l'expérimentation.

Le mélange a été élaboré sous eau dans un réservoir en polyéthylène afin d'éviter les pertes par volatilisation. Un colorant du type Rouge Organol a été utilisé, permettant de visualiser plus nettement l'écoulement du mélange de solvant à travers le dispositif d'injection.

Le dispositif d'injection utilisé, élaboré à l'IFARE pour les études sur le comportement du TCE dans le milieu poreux de SCERES (Astier, 1997, Jellali, 2000), est constitué d'un réservoir en inox de diamètre moyen 56 cm et d'une capacité de 37 l environ, alimentant 31 tubes en laiton de 50 cm de long crépinés en leur extrémité par 4 trous de 0,2 mm de diamètre (Figure 4.6). Le rayon d'influence de chacun des trous est de 5 cm et le débit moyen d'infiltration de 0,4 l/min.



**Figure 4.6 : Dispositif d'injection du mélange en zone non saturée de SCERES**

Le dispositif d'injection est placé à 6 m des parois latérales et 11 m du bord aval (Figure 4.3). Le sol a été préalablement aplani, puis le système mis en place et les tubes crépinés enfoncés à 35 cm sous le niveau du sol tout en conservant l'horizontalité du réservoir.

Une lame d'eau a été placée dans la cuve du dispositif d'injection, permettant de réaliser la totalité des opérations en évitant tout contact direct entre les solvants et l'air ambiant. Une tige en verre reliant le réservoir au système d'injection a permis au mélange de s'écouler directement sous eau sans aucun contact avec l'air. Le dispositif d'injection a été retiré immédiatement une fois la cuve vidée.



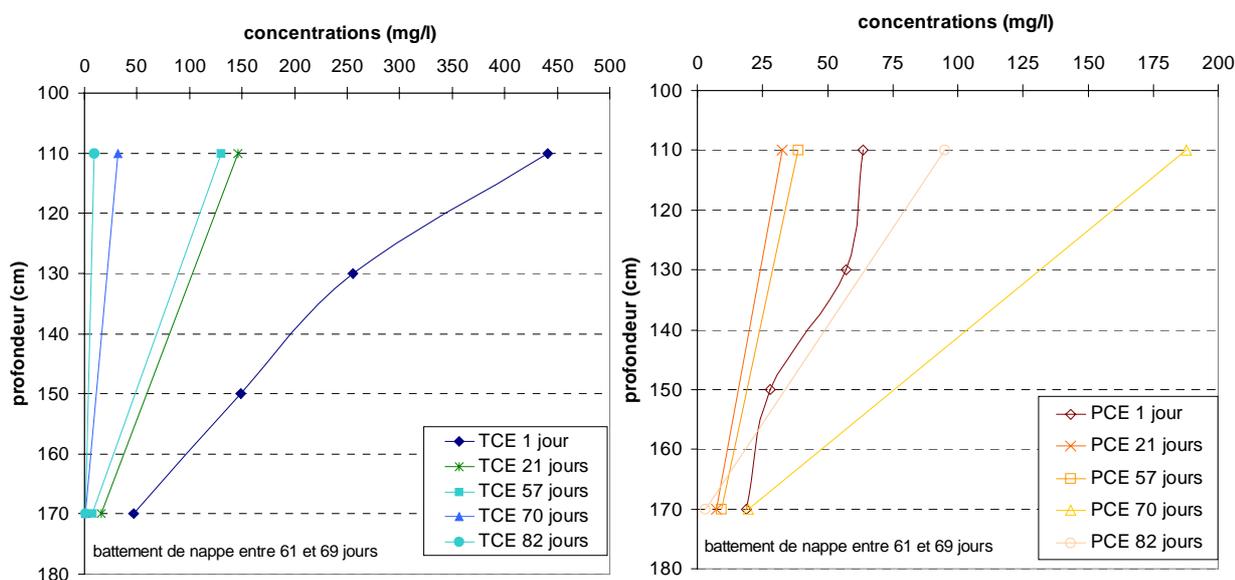
**Figure 4.7 : Mise en place de la source de pollution lors de l'essai 2**

### 4.3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

#### 4.3.1. Source de pollution située en zone saturée de SCERES (essai 1)

##### 4.3.1.1. Extension et évolution du corps d'imprégnation

Les premiers prélèvements d'eau réalisés 1 jour après l'injection des solvants indiquent la présence de solvants jusqu'à 40 cm du centre de la source. L'extension verticale du corps d'imprégnation est de 70 cm avec de forts gradients de concentrations, soit 20 cm de plus que prévu initialement (Cf. 4.2.3.1.). A 1,10 m profondeur, les concentrations sont de 450 mg/l pour le TCE et de 60 mg/l pour le PCE puis elles diminuent de moitié environ tous les 20 cm pour n'être plus que de quelques mg/l à 1,70 m de profondeur (Figure 4.8).



**Figure 4.8 : Evolution des profils de concentrations en TCE et PCE sur l'axe, 50 cm en aval du centre du corps d'imprégnation**

Les concentrations maximales théoriques de ces deux solvants dans l'eau à une température de 14°C sont de 845 mg/l et 75 mg/l respectivement pour le TCE et le PCE, tous deux pris dans le mélange (Tableau 4.1). Les valeurs des concentrations maximales théoriques ne sont pas atteintes à la sortie du corps d'imprégnation pour plusieurs raisons dont notamment un transfert de masse limité dans la zone contenant le solvant et un contournement du corps d'imprégnation par l'eau non contaminée (Anderson, 1992 ; Imhoff et Jaffe, 1994 ; Johnson et Pankow, 1992 ; Soerens et al., 1998).

Dans notre cas, les solvants injectés à un débit relativement élevé ont dû se répartir plutôt horizontalement que verticalement : les saturations en TCE sont ainsi plus importantes dans les premiers centimètres (entre 1,05 m et 1,30 m) et la section polluée que l'eau de la nappe aura à traverser verticalement est donc plus faible. Le fait de ne pas atteindre la solubilité peut également être expliqué par des effets d'hétérogénéités dans la distribution du NAPL. Cependant, les points d'injection ayant été disposés en quinconce sur 8 rangées, il est difficilement imaginable que des filets d'eau aient pu traverser ce corps d'imprégnation de 80 cm de long sans toucher de solvant. L'appauvrissement de la source se fait principalement sur les côtés, à la fois latéralement et en profondeur. Latéralement, à 40 cm du centre du corps d'imprégnation, la diminution des concentrations est très rapide : une semaine après l'injection, il ne reste plus que 9,2% de TCE et 15% de PCE par rapport aux concentrations mesurées après un jour.

Nous constatons également que le TCE disparaît plus rapidement que le PCE, ce dernier ayant une solubilité aqueuse 6 fois moins élevée que celle du TCE, il restera plus longtemps dans le milieu, malgré la quantité plus faible mise en place (Figure 4.8).

61 jours après le déversement, le niveau de la nappe de SCERES a été abaissé de 50 cm puis relevé à son niveau initial 8 jours plus tard. Une fois la nappe remontée, nous notons que les concentrations en TCE passent de 130 mg/l à 30 mg/l tandis que celles du PCE passent de 40 mg/l à 190 mg/l à 1,10 m de profondeur (Figure 4.8). L'abaissement de la nappe a dénoyé et drainé le corps d'imprégnation et ainsi entraîné une redistribution des solvants dans la source.

Le PCE est à présent majoritaire dans la source de pollution car le TCE s'est évaporé très rapidement lorsque la nappe était en position basse, il a donc mieux pu s'échanger avec la phase aqueuse. Les concentrations relevées à la sortie du corps d'imprégnation, dans la phase aqueuse, après le battement de nappe, suggèrent que le corps d'imprégnation est composé à présent d'environ 90% de PCE (190 mg/l) et 10% de TCE (30 mg/l), en supposant que le contact soit parfait.

#### **4.3.1.2. Evolution de la pollution dans la nappe et la frange capillaire**

##### ***Dans la nappe***

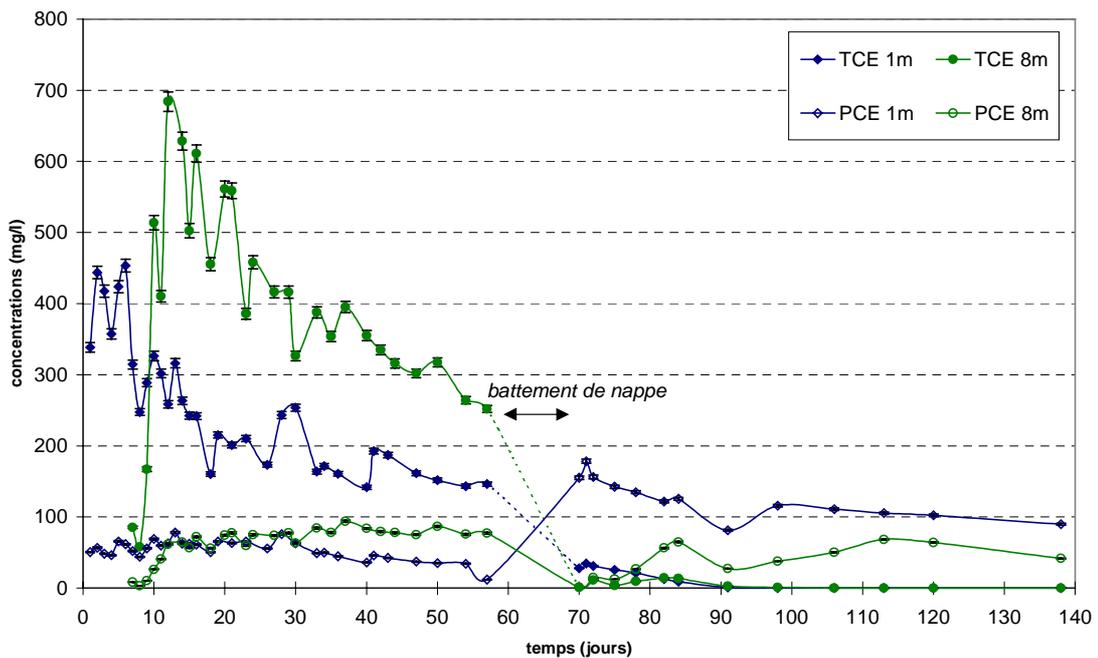
Les mesures de concentrations à l'aval du corps d'imprégnation confirmant que celui-ci s'étend sur 40 cm de part et d'autre de l'axe nous pouvons supposer que le panache de composés dissous qui se situe à l'aval, forme au départ un domaine de pollution de l'ordre de 80 cm de large (avec des concentrations plus faibles en bordure de panache). Ce panache va s'élargir avec la distance du fait de la dispersion et de la diffusion des solvants chlorés, tout en restant centré sur l'axe de l'écoulement.

Nous notons qu'à 8 m de la source, les concentrations passent par un pic, qui n'est pas observé dans les sections précédentes (Figure 4.9). Les mesures ayant débuté 1 et 3 jours après le déversement de polluant respectivement pour les sections à 1 et 3 m (vitesse de nappe de l'ordre de 1 m/jour), nous ne disposons pas de mesures antérieures nous permettant de dire s'il y a eu ou non un pic de concentrations plus élevées à ces sections, comme observé à la section à 8 m.

La Figure 4.9 donne l'évolution des concentrations en TCE et PCE dissous dans l'eau, sur l'axe d'écoulement à 1 et 8 m du centre de la source de pollution, à 1,05 m de profondeur "théorique", la profondeur d'enfoncement des cannes de prélèvement tenant en réalité compte de la pente du toit de la nappe (profondeur effective : 5 cm sous le toit de la nappe).

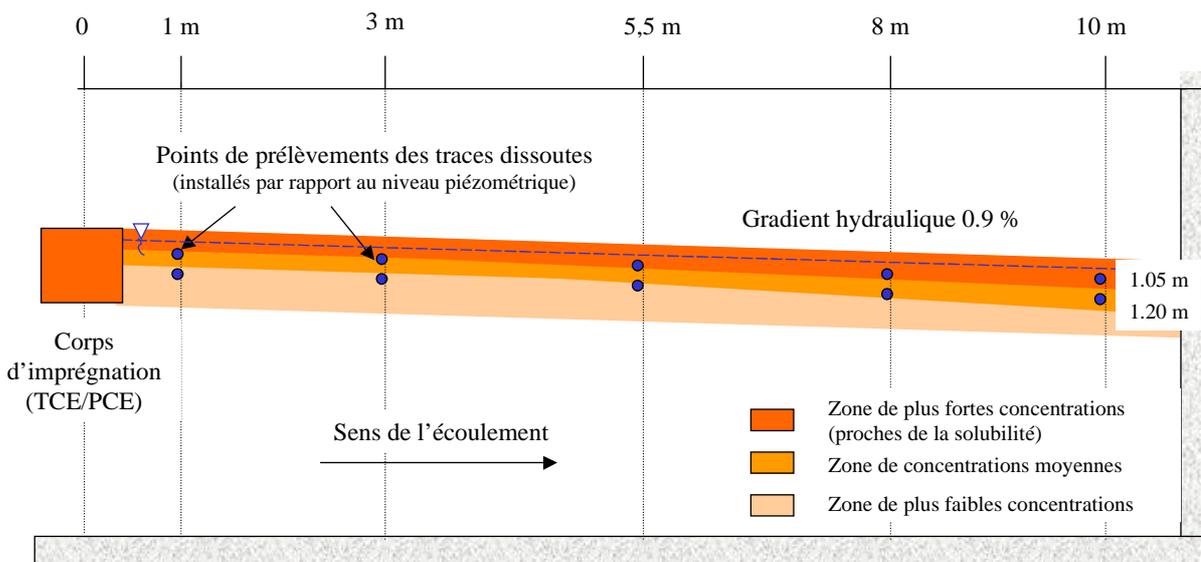
L'analyse des courbes de dissolution des solvants nous permet de dégager plusieurs points. La solubilité ne semble pas avoir été atteinte pour le TCE, ce qui tend à montrer qu'il n'y a pas eu un bon contact entre le solvant en phase et l'eau de la nappe en écoulement : la surface de contact entre l'eau et le solvant en phase, réparti probablement de façon hétérogène, n'a pas dû être suffisante pour permettre un bon échange. Notons cependant que le PCE atteint quasiment la solubilité alors que le TCE en est loin.

Plus nous nous éloignons du corps d'imprégnation, plus les concentrations à 1,05 m de profondeur ont tendance à augmenter. Sur la Figure 4.9, nous relevons par exemple à 8 m de la source des concentrations en TCE de l'ordre de 600 mg/l à 1,05 m de profondeur alors que cette situation n'apparaît pas à proximité de la source à 1 m de distance où les concentrations maximales relevées ne dépassent pas 450 mg/l.



**Figure 4.9 : Evolution des concentrations en TCE et PCE à 1,05 m de profondeur, sur l'axe, à 1 et 8 m de la source**

Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que le panache de traces dissoutes dans la nappe est essentiellement concentré sur une mince couche superficielle (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 (Figure 4.10). A proximité de la source, le panache ne sera donc que partiellement intercepté par les cannes de prélèvement alors qu'à 8 m, celles-ci sont situées au plein cœur du panache (qui pourra également subir une faible dispersion verticale vers l'aval de la source).



**Figure 4.10 : Vue en coupe du schéma d'évolution du panache de traces dissoutes**

Enfin, l'extension latérale de 40 cm de part et d'autre de l'axe, 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 de la source sont de l'ordre de 80 mg/l pour le TCE et de 14 mg/l pour le PCE à 40 cm de l'axe. L'effet de la dispersion/diffusion des polluants est également noté à cette distance : à 60 cm de l'axe les concentrations sont encore de 35 mg/l pour le TCE et de 6 mg/l pour le PCE.

L'ensemble des courbes de concentrations de TCE et PCE présente des fluctuations de quelques centaines de mg/l pour le TCE et de quelques dizaines de mg/l pour le PCE tous les 1 ou 2 jours, qui se produisent aux mêmes moments sur une même transversale à l'axe de l'écoulement. Ces variations des concentrations qui ne sont pas des artéfacts dus au mode de prélèvement ou à l'analyse, pourraient être liées au fait que le corps d'imprégnation ne soit pas stable durant les premiers jours de l'essai et qu'il soit hétérogène.

L'effet du battement de nappe se traduit par une redistribution du panache de traces dissoutes sur la surface : des points latéraux à 60 cm de l'axe, à concentrations nulles avant la fluctuation du niveau piézométrique, présentent des concentrations de quelques mg/l une fois la nappe relevée.

Deux autres particularités liées à l'aération et au drainage de la source peuvent être notées. Après le battement, le TCE restant sous forme de phase pure ou de traces dissoutes, a en grande partie été volatilisé : ses concentrations sont à présent inférieures à celles du PCE. A 3 m de la source par exemple, à une profondeur de 1,05 m, après le battement de nappe les concentrations en TCE passent de 280 mg/l à 33 mg/l alors que celles du PCE passent de 84 mg/l à 159 mg/l. Cette augmentation des concentrations en PCE peut être due à deux phénomènes conjugués. D'une part, la remontée de la nappe a provoqué la dissolution des vapeurs très concentrées en solvants. En effet, la décroissance des concentrations quelques jours après la remontée du niveau de la nappe est très rapide. D'autre part, le PCE à présent majoritaire dans la source peut se partager plus facilement dans l'eau. La solubilité du PCE passe par exemple à 150 mg/l lorsque le mélange contient 70 % de PCE et 30 % de TCE. De même, pour des fractions molaires de 90 % de PCE et 10 % de TCE elle passe à 193 mg/l et pour le corps pur elle est de 215 mg/l.

Le phénomène de battement de nappe ne contribue pas, dans ce cas de pollution par mélange de solvants chlorés, à l'atténuation de la pollution dans la nappe puisque les concentrations du PCE augmentent. Mais si la pollution n'est pas atténuée au sens des valeurs élevées de concentrations, elle le sera cependant sur la durée : en effet, le PCE remobilisé, restera à présent moins longtemps dans la nappe puisqu'une partie s'est déjà volatilisée.

### *Dans la frange capillaire*

De même que pour les traces dissoutes de la nappe proprement dite, nous avons pu mesurer des concentrations élevées dans la frange capillaire, notamment à 0,95 m de profondeur, ainsi qu'une augmentation des concentrations avec l'éloignement de la source, pour le TCE comme pour le PCE (Figure 4.11 et Figure 4.12). Afin de comparer les concentrations mesurées à 0,95 m de profondeur aux valeurs relevées dans la zone saturée, nous avons reproduit sur un même graphique les courbes de concentrations mesurées à 0,95 et 1,20 m de profondeur.

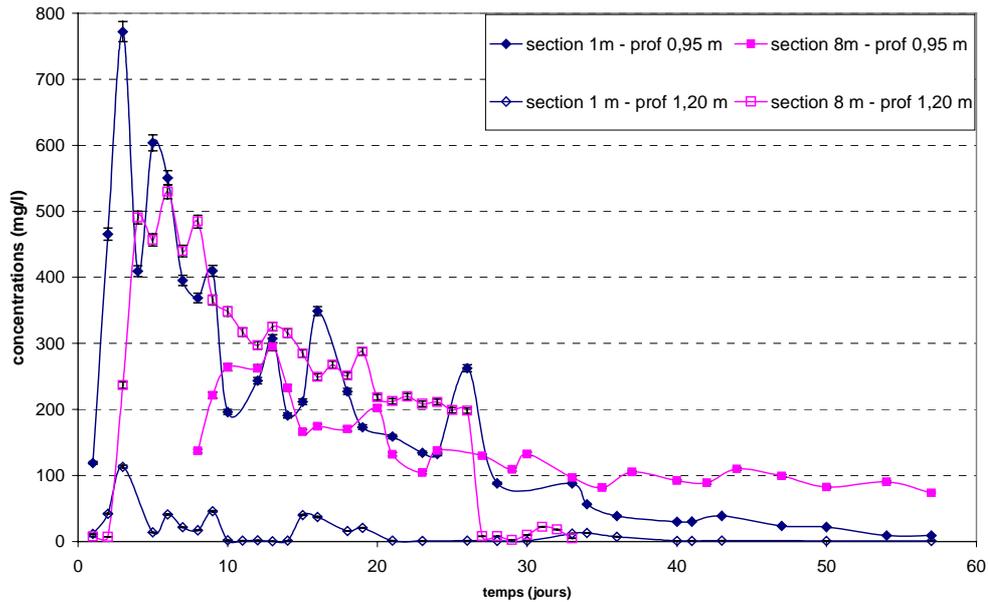


Figure 4.11 : Concentrations en TCE à 0,95 et 1,20 m de profondeur, à 1 et 8 m de la source (avant battement)

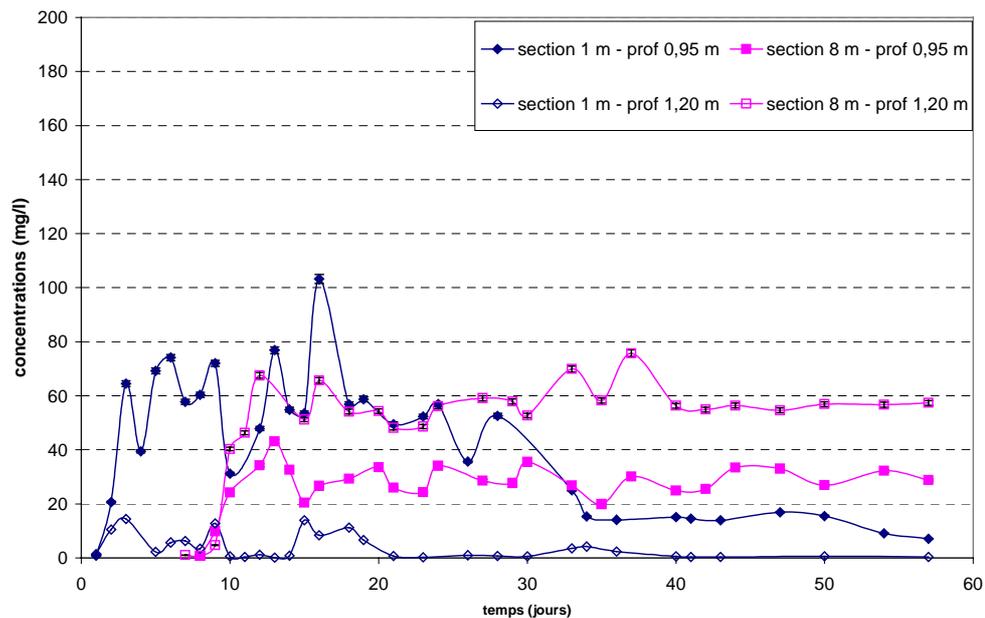


Figure 4.12 : Evolution des concentrations en PCE sur l'axe à 0,95 et 1,20 m de profondeur, à 1 et 8 m de la source (avant battement)

Le gradient de concentration entre la frange capillaire et la nappe, important au niveau de la source, diminue avec la distance : la pollution est atténuée de 50 % environ à 1 m du centre du corps d'imprégnation et de 30 % environ à 8 m lors de son passage dans la frange capillaire (Figure 4.11 et Figure 4.12).

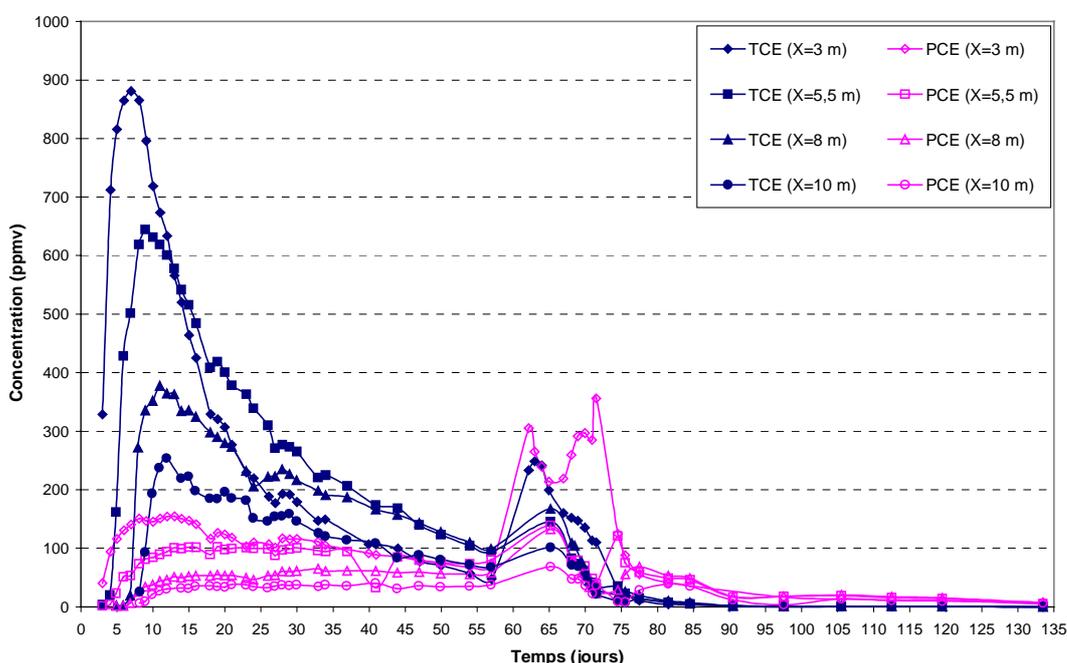
Les prélèvements dans les bougies poreuses ont dû être suspendus à partir de 60 jours du fait de leur désaturation lors de l'abaissement du niveau piézométrique.

Malgré l'effet tampon très marqué de la frange capillaire (importante réduction des concentrations au passage de la frange capillaire), notamment au gré de la source, des concentrations non négligeables ont pu être mesurées dans la zone non saturée de SCERES.

#### 4.3.1.3. Evolution de la pollution dans la zone non saturée de SCERES

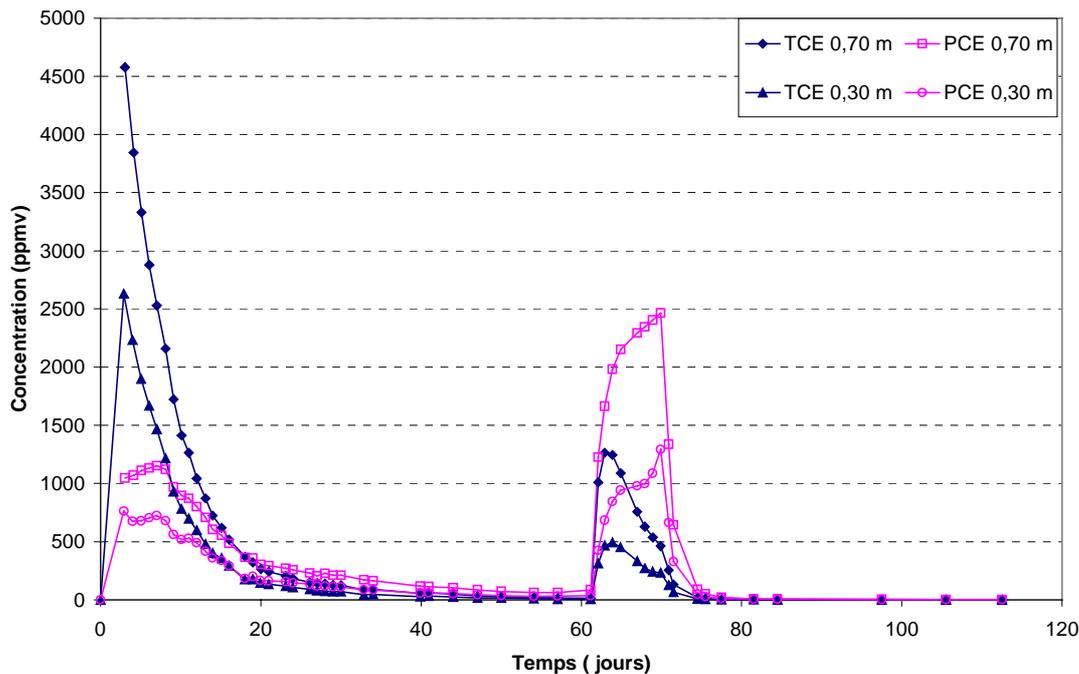
Le suivi du panache de vapeurs de TCE et PCE a montré que leur propagation se déroule selon plusieurs phases qui reflètent l'évolution du panache de traces dissoutes sous-jacent.

Les concentrations en TCE et PCE, élevées à proximité de la source, diminuent cependant rapidement en fonction de l'éloignement des zones sous-jacentes fortement chargées en solvants comme la source ou encore l'axe de l'écoulement. La Figure 4.13 montre par exemple l'évolution des concentrations en vapeurs sur l'axe de l'écoulement, à une profondeur de 0,70 m en fonction de la distance à la source de pollution.



**Figure 4.13 : Evolution des concentrations sur l'axe, à 0,70 m de profondeur, de 3 à 10 m de la source**

Les conséquences du partage des deux solvants dans la nappe sont également visibles dans l'évolution des concentrations dans la zone non saturée (Figure 4.13). Le TCE a une évolution très rapide : le pic de concentrations est très resserré (30 jours) tandis que le pic de PCE apparaît, tout comme dans la zone saturée, 4 jours plus tard que celui du TCE. A 1 m de la source, les valeurs maximales de TCE et PCE sont de 4577 et 1150 ppmv respectivement, à 0,70 m de profondeur, soit en concentrations dans l'eau, 133 mg/l pour le TCE et 23 mg/l pour le PCE (Figure 4.14).



**Figure 4.14 : Evolution des concentrations en solvants à 0,30 et 0,70m de profondeur, sur l'axe, à 1m de la source**

Avant le battement de nappe, l'extension latérale du panache de vapeurs est de l'ordre de 2,5 m à 3 m de la source (soit 4 fois l'extension du panache de traces dissoutes) : à une distance de 90 cm de l'axe et une profondeur de 0,70 m, les concentrations en TCE et PCE sont encore de l'ordre de 100 et 67 ppmv respectivement.

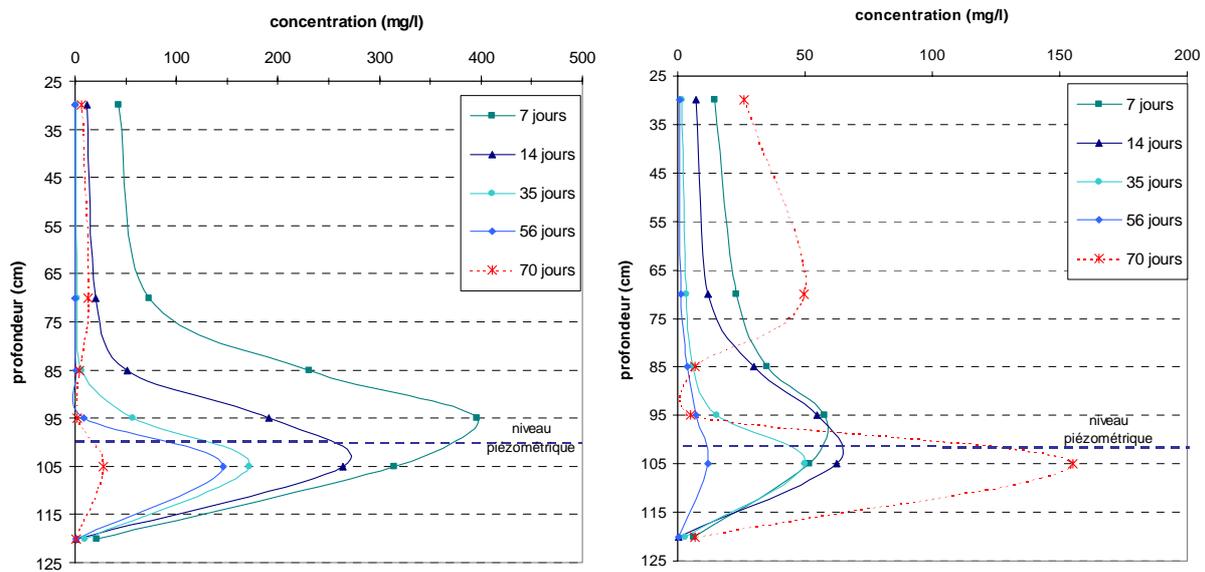
Lors de l'abaissement du niveau de la nappe, les solvants se volatilisent rapidement. Dans la section à 1 m de la source par exemple, le TCE passe de concentrations de 13 ppmv à plus de 1000 ppmv et le PCE de 63 ppmv à plus de 1200 ppmv en très peu de temps (Figure 4.14). Arrivé à ce stade de l'expérimentation, une bonne partie du TCE en phase a déjà été dissous, le PCE pourra donc se partager plus facilement dans la phase air (la pression de vapeur saturante de chaque composé étant fonction de la fraction molaire de ceux-ci dans le mélange). Tant que le corps d'imprégnation est aéré, les concentrations en TCE chutent très rapidement, alors que celles du PCE augmentent jusqu'à 2500 ppmv à une profondeur de 0,70 m à 1 m de la source par exemple (Figure 4.14). Une fois le niveau de la nappe relevé à sa cote initiale, les concentrations en PCE décroissent très rapidement pour arriver à des valeurs quasi nulles en 5 jours.

De manière générale, les concentrations maximales mesurées sont nettement plus faibles que les concentrations de saturation théoriques. Cependant, les concentrations n'ont pas été mesurées directement au cœur de la source mais à 1 m en aval de celle-ci. D'autre part, nous avons pu noter un gradient de concentration élevé avec l'éloignement de la source : entre les sections situées à 1 et 3 m, la concentration maximale en TCE passe par exemple de 4577 à 1151 ppmv et celle du PCE de 1151 à 154 ppmv.

L'extension latérale du panache de vapeurs est augmentée lorsque le corps d'imprégnation est situé en zone non saturée : si elle était de l'ordre de 2,5 m tant qu'il était en zone saturée, elle passe à plus de 6 m lorsque la nappe est en position basse. Au niveau du corps d'imprégnation par exemple, à 3 m de la source, une semaine après l'abaissement du niveau piézométrique, les concentrations mesurées sont encore de l'ordre de 40 ppmv pour le TCE et 170 ppmv pour le PCE, alors qu'avant l'abaissement de la nappe aucune trace de solvants n'avait été détectée en ce point.

Après remontée de la nappe, les concentrations chutent brusquement : en 1 jour elles diminuent de 50%, le PCE passe de 3400 à 1300 ppmv et le TCE de 460 à 190 ppmv au niveau de la source.

Les profils de concentrations dressés pour chaque section de mesure (en supposant un équilibre instantané eau/vapeur) nous permettent d'avoir une image de la répartition des solvants sur la profondeur explorée à différents moments de l'essai (Figure 4.15). Les concentrations en TCE et PCE dans la phase aqueuse sont très importantes dans la frange capillaire au début de l'essai mais diminuent très rapidement du fait d'une importante diffusion des solvants dans la phase gazeuse du sol, puis vers l'atmosphère. A noter également l'impact du dénoyage de la source de pollution et du panache de traces dissoutes : parallèlement à la chute des concentrations en TCE dissous (volatilisation favorisée), les concentrations en PCE augmentent dans la phase aqueuse comme dans la phase gazeuse (meilleur partage, loi de Raoult).



**Figure 4.15 : Profils de concentrations en TCE et PCE sur la section à 1 m en aval de la source**

#### 4.3.1.4. Estimations du flux de TCE et de PCE vers l'atmosphère

A partir des valeurs des concentrations mesurées à différentes dates à 0,30 et 0,70 m de profondeur, nous avons déterminé le flux de vapeurs de TCE et PCE de la zone non saturée vers l'atmosphère par application de la loi de Fick, en supposant d'une part que le transport de ces vapeurs se fait verticalement et est gouverné par la seule diffusion et d'autre part que le gradient de concentration entre 0,30 m de profondeur et la surface du bassin est du même ordre qu'entre 0,30 et 0,70 m de profondeur. Il a été démontré dans des études antérieures que cette loi de diffusion était applicable au site SCERES (Jellali, 2000).

Ce calcul du flux de polluants (TCE et PCE) vers l'atmosphère est à replacer dans les limites des incertitudes liées à chacun de ses termes : incertitude sur la porosité  $\eta$ , sur la saturation en gaz  $S_g$ , sur les concentrations  $C$  et sur la profondeur  $z$ . L'incertitude sur les valeurs de saturation en gaz du milieu poreux et sur les concentrations en vapeurs de TCE et PCE est liée aux appareils de mesures eux-mêmes (TDR et analyseur INNOVA).

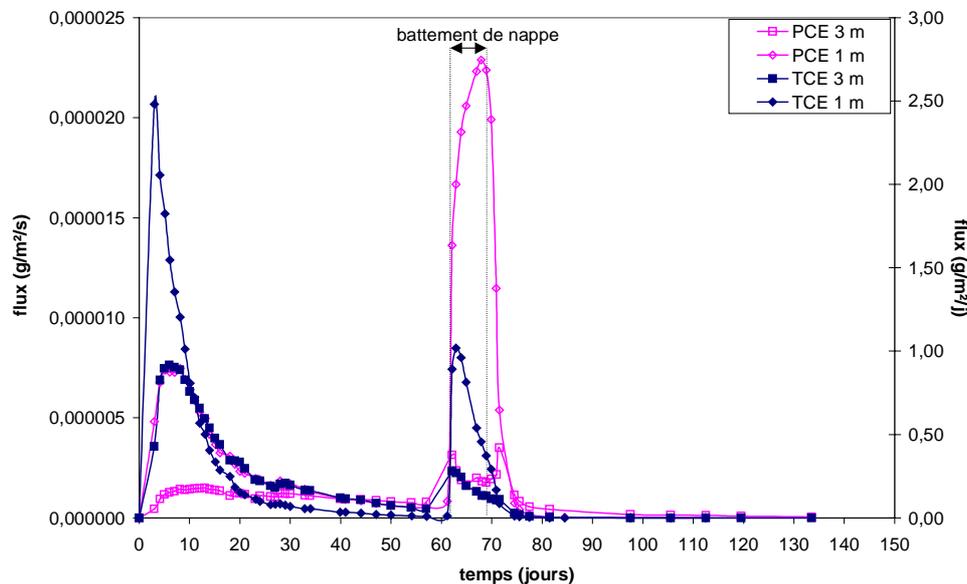
L'incertitude sur le flux total est donc :

$$\frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{4}{3} \frac{\Delta\eta}{\eta} + \frac{10}{3} \frac{\Delta S_g}{S_g} + \frac{\Delta\left(\frac{\delta C}{\delta z}\right)}{\frac{\delta C}{\delta z}} \quad \left(\frac{\Delta D^*}{D^*} \text{ étant négligeable}\right)$$

Soit pour le TCE :  $\frac{\Delta\phi}{\phi} = 13\%$

et pour le PCE :  $\frac{\Delta\phi}{\phi} = 11\%$

Les flux de polluants varient en fonction de la distance par rapport à la source et en fonction du temps. Tant que le corps d'imprégnation est ennoyé, nous pouvons noter que les valeurs maximales de flux à proximité de la source sont de 1,5 g/m<sup>2</sup>/j pour le TCE et de 0,4 g/m<sup>2</sup>/j pour le PCE, alors qu'à 3 m elles ne sont plus que de 0,4 g/m<sup>2</sup>/j pour le TCE et de 0,1 g/m<sup>2</sup>/j pour le PCE (diminution d'un facteur 4) (Figure 4.16).



**Figure 4.16 : Evolution des flux de TCE et PCE de la zone non saturée vers l'atmosphère sur l'axe**

Cependant, ces flux élevés vers l'atmosphère chutent assez rapidement pour atteindre, au bout de 20 jours d'expérimentation, des valeurs de l'ordre de 0,1 g/m<sup>2</sup>/j dans les deux premières sections de mesure. Par contre, une fois la nappe abaissée de manière à placer le corps d'imprégnation en zone non saturée, les solvants se vaporisent très rapidement, notamment à proximité du corps d'imprégnation (Figure 4.16). A 1 m en aval de la source par exemple, le flux de TCE repasse à 0,6 g/m<sup>2</sup>/j tandis que celui du PCE monte à 1,2 g/m<sup>2</sup>/j. Le pic de flux de TCE passe immédiatement à son maximum puis chute très vite (4 jours après l'abaissement de la nappe, le flux retombe à 0,4 g/m<sup>2</sup>/j) alors que c'est seulement après 7 jours que le PCE atteint son maximum de 1,2 g/m<sup>2</sup>/j.

Les proportions de TCE et PCE en phase dans le corps d'imprégnation avant le battement de nappe n'étaient déjà plus celles du départ : le TCE a déjà été largement solubilisé par rapport au PCE. Il reste donc peu de TCE à vaporiser dans le corps d'imprégnation, d'où cette rapide décroissance des flux de TCE lors du battement de nappe. Par contre, le PCE se partage à présent d'autant mieux avec les phases eau et air qu'il se retrouve majoritaire dans le milieu. De plus, la constante de Henry du PCE étant plus élevée que celle du TCE (respectivement 0,4 et 0,21 à 14°C), le PCE dissout passe plus aisément dans la phase gazeuse du sol.

Dès que la source de pollution est à nouveau sous eau, les flux de solvants chutent quasi instantanément : le flux de PCE passe de 1,08 à 0,65 g/m<sup>2</sup>/j en une journée.

L'intégration du flux de matière sur la durée est représentée sur les Figure 4.17 et Figure 4.18. Avant le battement de nappe, le flux cumulé de TCE atteint à 1 m de la source est de l'ordre de 13 g/m<sup>2</sup> et ne représente plus que le quart de cette valeur à une distance de 10 m (Figure 4.17). Lorsque le corps d'imprégnation est aéré, les flux cumulés augmentent rapidement à proximité de la source : ils passent de 13 à 16,5 g/m<sup>2</sup> en 7 jours alors qu'à partir de 3 m, durant cette même période, ces valeurs n'augmentent que de 1 g/m<sup>2</sup>.

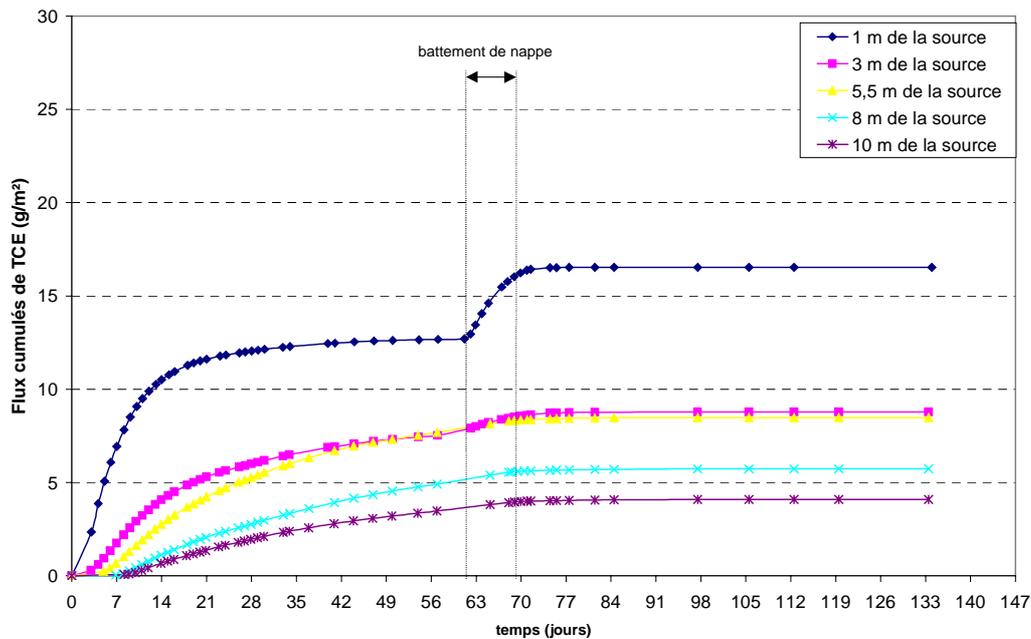


Figure 4.17 : Evolution des flux cumulés de TCE aux différentes sections

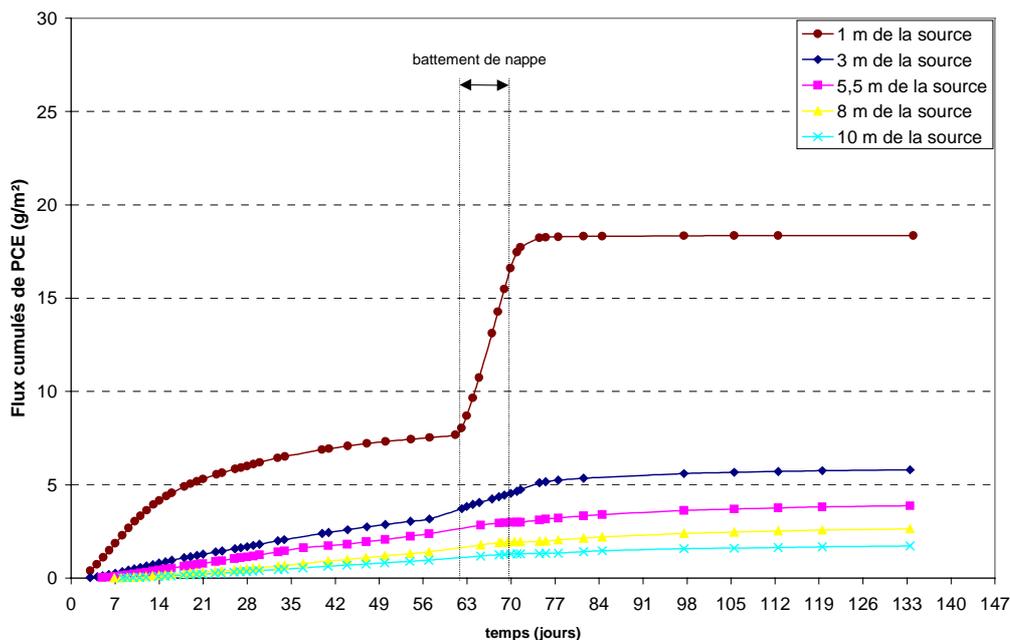


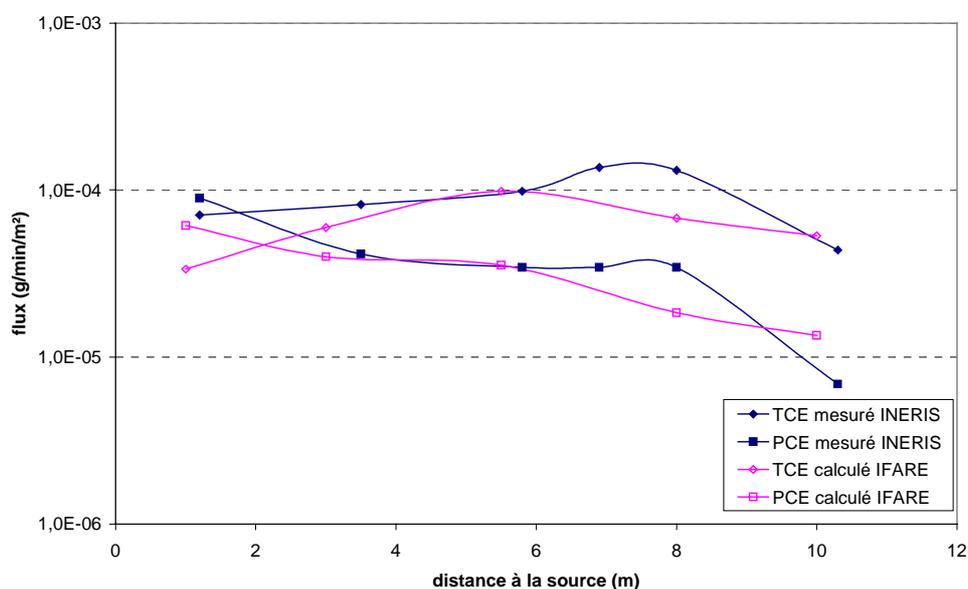
Figure 4.18 : Evolution des flux cumulés de PCE aux différentes sections

Les flux cumulés de PCE atteints avant l'abaissement du niveau de la nappe sont de  $7,5 \text{ g/m}^2$  à 1 m et de  $1 \text{ g/m}^2$  à 10 m de la source (Figure 4.18). Durant la période d'étiage où la source de pollution est aérée, les flux cumulés de PCE dans la première section augmentent considérablement : ils sont multipliés par deux et continuent à augmenter après la remontée de la nappe jusqu'à atteindre  $18,3 \text{ g/m}^2$  en fin d'expérimentation. Dans les sections suivantes, le flux cumulé de PCE n'augmente pas de manière aussi brutale. A 10 m il n'augmente que de  $1 \text{ g/m}^2$  entre la date de l'abaissement de la nappe et la fin de l'expérimentation. Le dénoyage de la source provoque donc une évacuation massive des vapeurs vers l'atmosphère.

Dans le cadre d'une coopération entre l'IFARE et l'INERIS ce dernier a effectué les 29 et 30 mai 2001 des mesures de flux gazeux des composés TCE et PCE sur SCERES. La méthode utilisée est celle de la chambre à accumulation, développée initialement pour mesurer le flux d'hydrocarbures gazeux au sol (décharges, émissions gazeuses de mines...), réétudiée et adaptée pour pouvoir quantifier le flux de certains COV, comme le PCE ou le TCE (Cf. annexes).

L'INERIS a constaté que le flux mesuré était, d'une manière générale, très faible pour les deux composants observés, avec une fourchette de  $0$  à  $2,8 \cdot 10^{-2} \text{ ml/min/m}^2$  pour le TCE et de  $0$  à  $2,7 \cdot 10^{-2} \text{ ml/min/m}^2$  pour le PCE, le flux de TCE étant globalement plus important que celui du PCE.

La Figure 4.19 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 ( $5 \cdot 10^{-5} \text{ g/min/m}^2$ ) et suivent en outre les mêmes évolutions le long de l'axe d'écoulement : le flux maximum de TCE est enregistré entre 5,5 et 7 m de la source et le flux du PCE est maximal au droit de la source.



**Figure 4.19 : Flux sortant de SCERES suivant l'axe d'écoulement, 26 jours après l'injection**

Dans la mesure où les flux mesurés à la surface du sol et les flux calculés sont très proches, cette campagne de mesure des flux à la surface du site expérimental nous permet de valider nos hypothèses de calcul des flux de vapeur c'est à dire que la diffusion est le principal mécanisme de propagation des vapeurs, et donc également le bilan établi à la fin de l'essai.

#### 4.3.1.5. *Bilan de masse*

Trois termes sont utilisés pour calculer la masse de solvants restant dans le milieu :

- la masse de solvants déversée dans le milieu
- la masse de solvants solubilisée, récupérée au déversoir aval
- la masse de solvants évacuée vers l'atmosphère à partir de la zone non saturée.

Afin de ne pas appauvrir et perturber le corps d'imprégnation, nous n'avons pas mesuré la masse de solvant en phase présent dans le milieu à différentes dates ou en fin d'expérimentation. Nous pourrions cependant comparer la masse récupérée au déversoir et évaporée à la masse de solvant mise en place au début de l'expérimentation afin d'en déduire la masse de solvants restant dans le milieu poreux.

La masse de TCE et de PCE récupérée au déversoir aval de SCERES est calculée en intégrant les courbes de sortie de ces deux solvants sur la durée de l'expérience. Puis, à l'aide des courbes de flux cumulés, nous avons estimé la masse de solvants évacuée vers l'atmosphère. Deux cas sont à distinguer : le cas où la nappe est en position haute et celui où elle est en position basse. En effet, le panache de vapeurs n'a pas la même extension selon que le corps d'imprégnation soit situé en zone saturée ou non saturée : elle est beaucoup plus étendue lorsque la source de pollution est aérée (Jellali, 2000). Un bilan de la masse de solvants solubilisés ou volatilisés peut donc être établi (Tableau 4.3).

Le battement de nappe amenant l'aération du corps d'imprégnation et des panaches de traces dissoutes, les solvants sont passés massivement de la phase aqueuse ou organique vers la phase gazeuse entre le 65<sup>ème</sup> et le 69<sup>ème</sup> jour.

Au déversoir aval, le taux de récupération des solvants n'augmente pas considérablement durant cette période : il passe de 53 à 58 % pour le TCE et de 27 à 32 % pour le PCE. Par contre, la part des solvants évacués vers l'atmosphère passe de 4 à 12 % pour le TCE et de 2 à 14 % pour le PCE.

Une fois la nappe remontée à son niveau initial (1 m sous la surface du bassin), la part de TCE récupérée au déversoir aval n'augmente plus (58 %), alors que celle du PCE passe de 32 à 46 %. Le TCE plus soluble que le PCE a été dissous en premier lieu et rapidement tandis qu'après le battement, le PCE est majoritaire et peut mieux s'échanger avec l'eau et les gaz du sol.

134 jours après la mise en place du corps d'imprégnation en zone saturée, 59 % de la quantité de TCE et 46 % de celle du PCE ont été récupérés au déversoir aval, tandis qu'environ 13 % de TCE et 16 % de PCE sont passés de la zone non saturée vers l'atmosphère. 134 jours après la mise en place de la source de pollution, il restait donc encore environ 28 % de TCE et 38 % de PCE dans le milieu poreux, sous forme de solvant en phase, traces dissoutes et vapeurs, à des concentrations inférieures à notre seuil de détection.

temps (j)	TCE						
	Vapeurs			déversoir	total		
	Minimum	Maximum	moyenne	+/- 10 %	Mini	maxi	moyenne
	%	%	%	%	%	%	%
57 (nappe haute)	3,0	5,7	<b>4,4</b>	<b>52,8</b>	55,9	58,6	<b>57,2</b>
65 (nappe basse)	7,3	13,8	<b>10,6</b>	<b>58,1</b>	65,4	71,9	<b>68,7</b>
69 (nappe basse)	8,3	15,8	<b>12,1</b>	<b>58,7</b>	67,1	74,5	<b>70,8</b>
82 (nappe haute)	8,9	16,7	<b>12,8</b>	<b>58,8</b>	67,6	75,5	<b>71,6</b>
134 (nappe haute)	8,9	16,8	<b>12,8</b>	<b>58,8</b>	67,7	75,6	<b>71,6</b>

temps (j)	PCE						
	Vapeurs			déversoir	total		
	Minimum	Maximum	moyenne	+/- 10 %	Mini	maxi	moyenne
	%	%	%	%	%	%	%
57 (nappe haute)	1,4	2,6	<b>2,0</b>	<b>27,4</b>	28,8	30,0	<b>29,4</b>
65 (nappe basse)	6,2	11,6	<b>8,9</b>	<b>30,8</b>	36,9	42,4	<b>39,7</b>
69 (nappe basse)	9,6	18,2	<b>13,9</b>	<b>31,6</b>	41,2	49,8	<b>45,5</b>
82 (nappe haute)	10,7	20,2	<b>15,5</b>	<b>33,0</b>	43,7	53,2	<b>48,5</b>
134 (nappe haute)	10,9	20,7	<b>15,8</b>	<b>46,0</b>	57,0	66,7	<b>61,8</b>

**Tableau 4.3 : Evolution des fractions volatilisées, solubilisées et totales de TCE et PCE** (les valeurs minimum et maximum correspondent à des saturations en eau respectives de 21 et 17 %)

#### 4.3.1.6. Conclusions

Ce déversement d'un mélange de 65 % de TCE et 35 % de PCE en zone saturée de SCERES avait pour objectif de mieux connaître les mécanismes de transfert de masse de la zone saturée vers la zone non saturée puis vers l'atmosphère, ainsi que les mécanismes de dissolution sélective d'un mélange de solvants chlorés et de voir quels étaient les effets d'un battement de nappe sur l'évolution des concentrations du mélange dans le milieu poreux (Bohy et al., 2001).

Le suivi des concentrations en solvants dans l'eau de la nappe et la frange capillaire ainsi que dans les gaz du sol nous ont permis d'établir des gradients de concentration entre la zone saturée et la zone non saturée, afin de connaître le rôle de la frange capillaire, et de calculer des flux de masse de la zone non saturée vers l'atmosphère (Tableau 4.4).

Du point de vue de la dissolution sélective, les courbes de sorties des deux solvants correspondent aux courbes prédites par la modélisation par application de la loi de Raoult : tant que le TCE est majoritaire dans le milieu, le PCE ne s'échange qu'à taux limité avec les phases eau et gaz et dès que la fraction molaire du TCE diminue, les concentrations en PCE augmentent.

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 évacuées vers la zone non saturée du fait du fort coefficient de diffusion gazeuse des solvants TCE et PCE.

Le battement de nappe a eu pour effet une redistribution des concentrations en solvants dans le milieu poreux : dans la nappe les concentrations en TCE diminuent mais celles du PCE augmentent et parallèlement le TCE et le PCE augmentent dans la zone non saturée.

Les flux de la zone non saturée vers l'atmosphère sont relativement importants dans les 10 premiers jours de l'essai alors que la source est située en zone saturée; ils augmentent fortement à l'occasion de l'abaissement du niveau piézométrique. La confrontation des mesures de l'INERIS avec nos calculs basés sur la loi de Fick a confirmé la prépondérance de la diffusion par rapport aux autres mécanismes de transport des vapeurs.

Cet essai impliquant une source en zone saturée, dont les principaux résultats sont repris dans le Tableau 4.4, nous a permis de quantifier les transferts de solvants de la nappe vers la zone non saturée et l'atmosphère. Il est à présent intéressant de réaliser un essai similaire (conditions de mélange, caractéristiques hydrodynamiques identiques) en zone non saturée cette fois afin de caractériser les transferts de masse de la zone non saturée vers la zone saturée, par simple diffusion/dispersion, sans l'effet de dissolution des vapeurs par infiltration des précipitations.

### Section 1 m

	Avant battement*		Après battement	
	TCE	PCE	TCE	PCE
Extension latérale des traces dissoutes dans la nappe (largeur en m) <sup>a</sup>	0,80	0,80	0,80	0,80
des traces dissoutes dans la frange capillaire (largeur en m) <sup>b</sup>	0,80	0,80	0,80	0,80
des vapeurs (largeur en m) <sup>c</sup>	2	2	6	6
Concentration maximale dans la nappe (mg/l) <sup>a</sup>	450	78	31	179
dans la frange capillaire (mg/l) <sup>b</sup>	773	103	2	5
dans la zone non saturée (mg/l) <sup>c</sup>	133	23	13	50
Ordre de grandeur du gradient de concentration entre 1,05 et 0,7 m de profondeur (ppmv/m)	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10	10 <sup>2</sup>
Flux de gaz vers l'atmosphère (g/m <sup>2</sup> /j)	1,55	0,4	0,1	1,05

### Section 8 m

	Avant battement*		Après battement	
	TCE	PCE	TCE	PCE
Extension latérale des traces dissoutes dans la nappe (largeur en m) <sup>a</sup>	1,20	1,20	1,20	1,20
des traces dissoutes dans la frange capillaire (largeur en m) <sup>b</sup>	1,20	1,20	1,20	1,20
des vapeurs (largeur en m) <sup>c</sup>	4	4	4	4
Concentration maximale dans la nappe (mg/l) <sup>a</sup>	684	94	65	14
dans la frange capillaire (mg/l) <sup>b</sup>	295	43	4	7
dans la zone non saturée (mg/l) <sup>c</sup>	11	1,2	2,2	1,4
Ordre de grandeur du gradient de concentration entre 1,05 et 0,7 m de profondeur (ppmv/m)	10 <sup>3</sup>	10 <sup>2</sup>	10	10 <sup>2</sup>
Flux de gaz vers l'atmosphère (g/m <sup>2</sup> /j)	0,2	0,04	0,01	0,03

\* amplitude 0,5 m, niveau piézométrique maintenu en position basse pendant 8 jours ;

a : profondeur 1,05 m ; b : profondeur 0,95 m ; c : profondeur 0,7 m.

**Tableau 4.4 : Essai 1 - Récapitulatif des principaux résultats**

### 4.3.2. Source de pollution située en zone non saturée de SCERES (essai 2)

Le second essai porte sur le développement et l'évolution d'une pollution par TCE et PCE en zone non saturée de SCERES, qui sont fortement influencés par les conditions de température dans le milieu poreux.

#### 4.3.2.1. Evolution du panache de vapeurs de TCE et PCE

Un jour après la mise en place de la source de pollution, le panache de vapeurs de TCE et PCE s'étend sur un rayon de 1,5 m à partir du centre de la source : à 25 cm de profondeur la concentration en TCE est de 40 ppmv et celle du PCE de 11 ppmv. Deux jours après l'injection, le panache s'étend jusqu'à 3,5 m de rayon puis après 14 jours jusqu'à 10 m dans le sens de l'écoulement.

Les concentrations maximales en TCE sont observées à 0,50 m de la source entre le 1<sup>er</sup> et le 3<sup>ème</sup> jour suivant l'injection : le maximum est d'abord atteint autour des profondeurs 0,5 et 1,3 m (10525 ppmv à 1,3 m) puis pour les profondeurs 0,25 et 1,70 m (2314 ppmv à 0,25 m), alors que les concentrations en PCE s'échelonnent entre 630 ppmv à 0,25 m de profondeur et 3528 ppmv à 1,70 m de profondeur (Figure 4.20). Cette phase de stabilisation du panache de vapeur a également été observée pour les autres points de mesure.

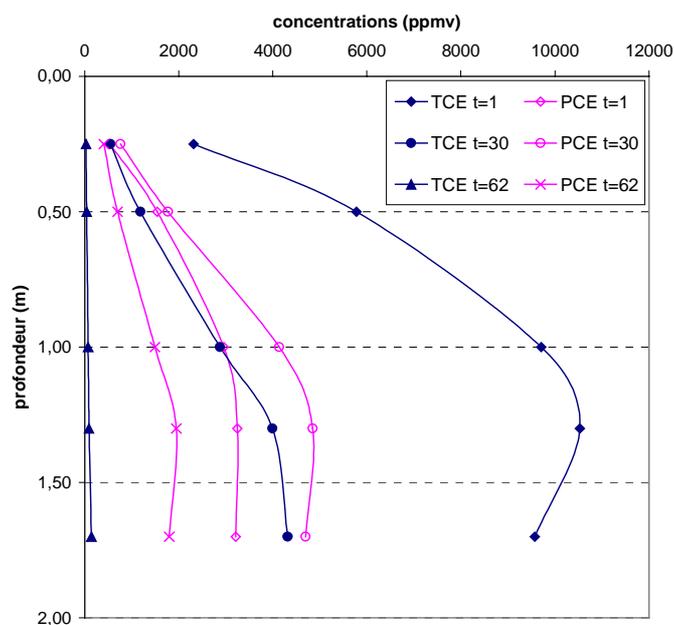


Figure 4.20 : Profils de concentrations en TCE et PCE à 0,50 m de la source

Le fait que les concentrations mesurées soient plus importantes en profondeur qu'à la surface (Figure 4.20) est lié à la nature même des solvants chlorés, très lourds et volatils : en plus du phénomène de diffusion, la propagation des vapeurs va être très liée à l'advection (liée à une différence de densité entre deux composants ici la phase organique et l'air du sol) et à l'évacuation importante des vapeurs vers l'atmosphère imposée par la concentration nulle à la surface du sol.

Le panache de vapeurs de solvants est symétrique jusqu'à 75 cm de rayon, (Figure 4.21) : les courbes de sortie des points situés en aval et latéralement se superposent très bien. Par contre, comme observé lors des essais avec le TCE seul (Jellali, 2000), au-delà d'une distance de 1,5 m, un décalage entre les courbes des points de prélèvement situés sur la transversale et ceux situés sur l'axe est observé : ces derniers contenant plus de solvants que ceux situés latéralement (différence de 1000 ppmv dans certains cas). Ceci a été et pourrait être expliqué ici par un transfert de masse entre les traces dissoutes

de la frange capillaire (provenant de solvants en phase pure ayant atteint cette zone lors de l'infiltration du mélange) et l'air du sol situé au dessus.

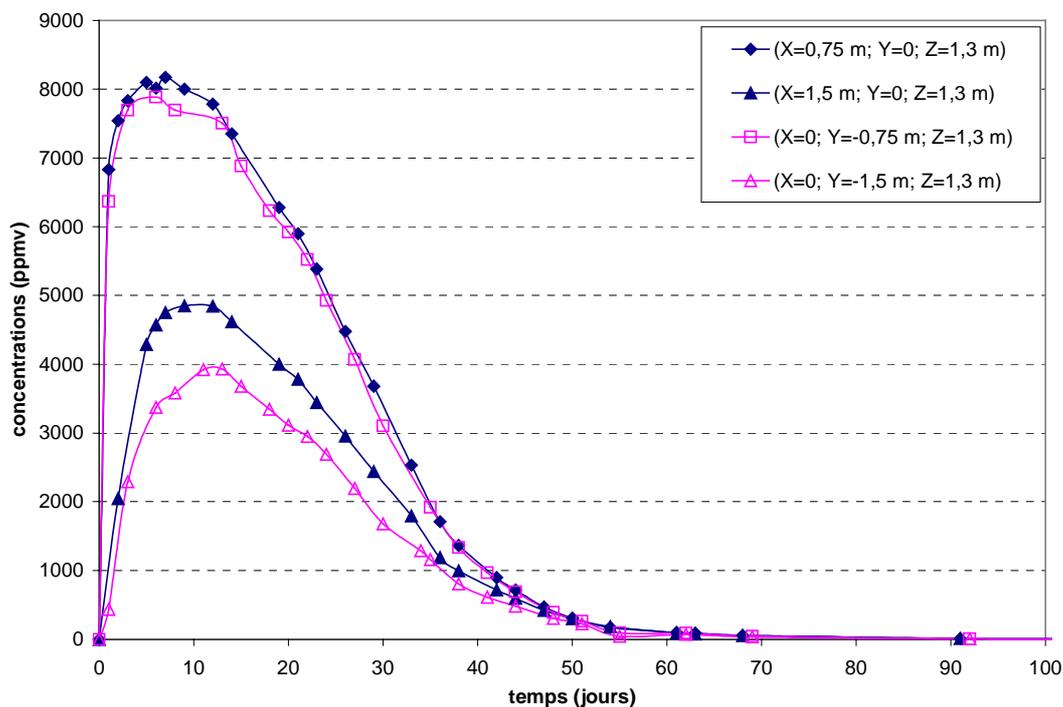


Figure 4.21 : Comparaison des concentrations en TCE à 0,75 et 1,5 m de la source

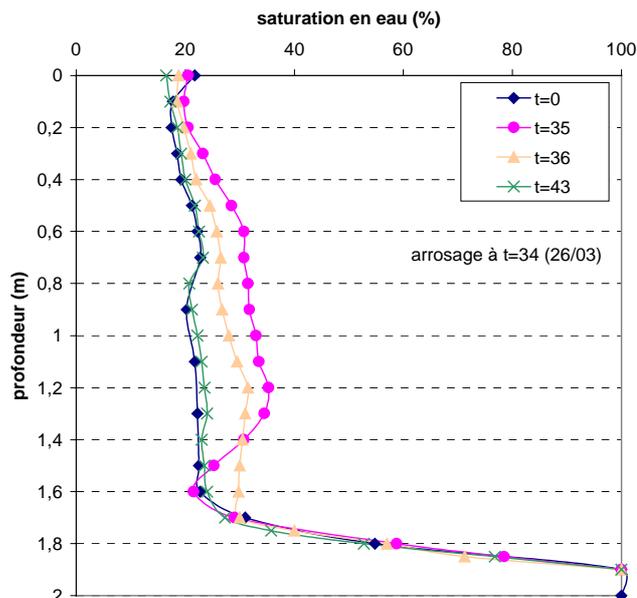
#### Impact de l'arrosage

Un arroseur automatique rotatif (rayon d'influence de 8 m) est placé sur l'axe de l'écoulement, à 2 m en aval de la source, 34 jours après le début de l'essai. La durée de l'arrosage est de 6h30, la lame d'eau relevée dans les 4 pluviomètres installés sur le bassin est donnée dans le Tableau 4.5.

	Pluviomètre A	Pluviomètre B	Pluviomètre C	Pluviomètre D
Position (m)	X=0; Y=0	X=0; Y=-2,5	X=2,5; Y=0	X=4,5; Y=0
Lame d'eau recueillie (mm)	60	31	37,5	26,5
Intensité (mm/j)	221,5	114,5	138,5	97,8

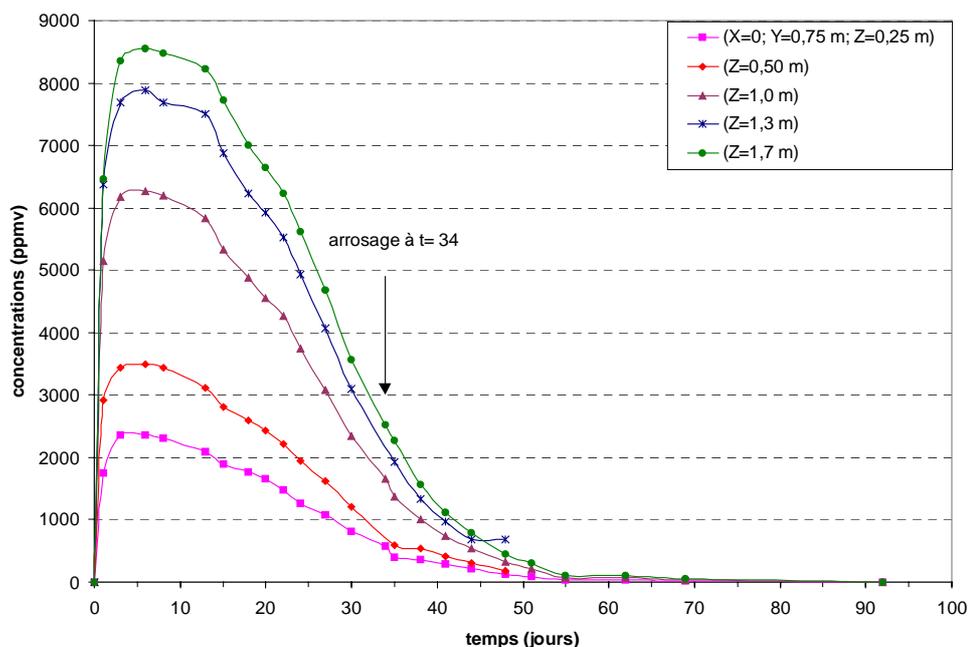
Tableau 4.5 : Lamme d'eau recueillie dans les pluviomètres suite à l'arrosage

Le profil d'humidité mesuré par TDR le lendemain de l'arrosage (14h30 après son arrêt) à proximité de la source de pollution, montre que la zone d'humidité plus élevée est située entre 0,4 et 1,4 m de profondeur avec, entre 0,8 et 1,4 m un passage de la saturation en eau de 20 à 30 % suite à l'arrosage (Figure 4.22). L'effet de l'arrosage a été suivi sur tous les points de mesure, notamment ceux situés à proximité de la source.



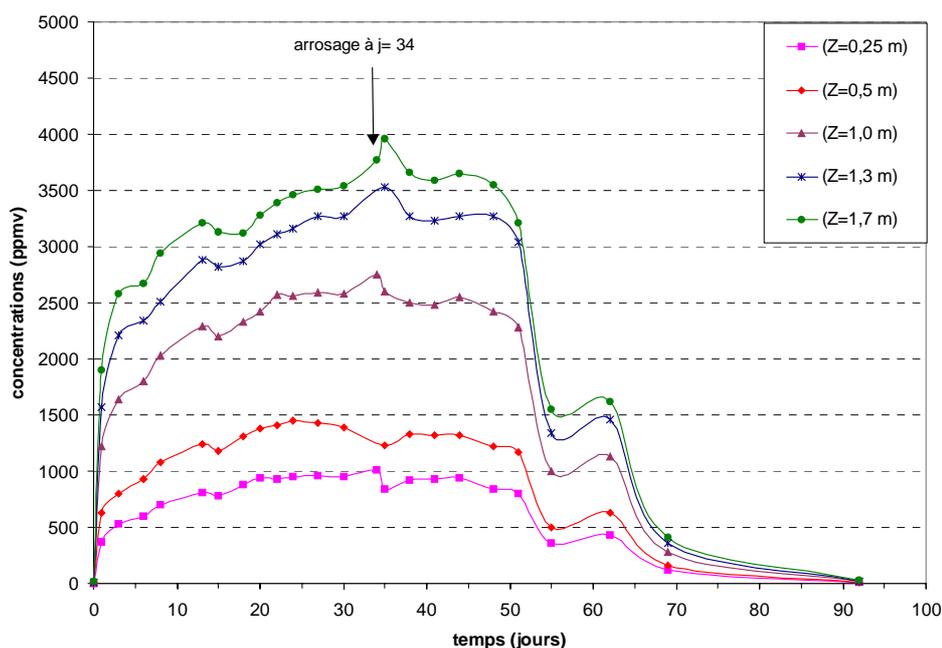
**Figure 4.22 : Profils hydriques avant et après arrosage**

L'impact de l'arrosage n'a pas occasionné de chute importante des concentrations en TCE dans la zone non saturée, comme nous le montrent les courbes de concentrations mesurées à 0,75 m latéralement à la source (Figure 4.23). En effet, pour ce composé déjà en forte diminution depuis le 12<sup>ème</sup> jour après l'injection dans un rayon de 2,5 m autour de la source, il n'y a qu'une légère inflexion de la pente des courbes de 0,25 à 1,0 m de profondeur, mais pas d'augmentation notable des concentrations à des profondeurs plus importantes. Il n'y a apparemment plus assez de TCE en phase dans la source pour ré-alimenter les vapeurs en TCE.



**Figure 4.23 : Evolution des concentrations en TCE à 0,75 m de la source**

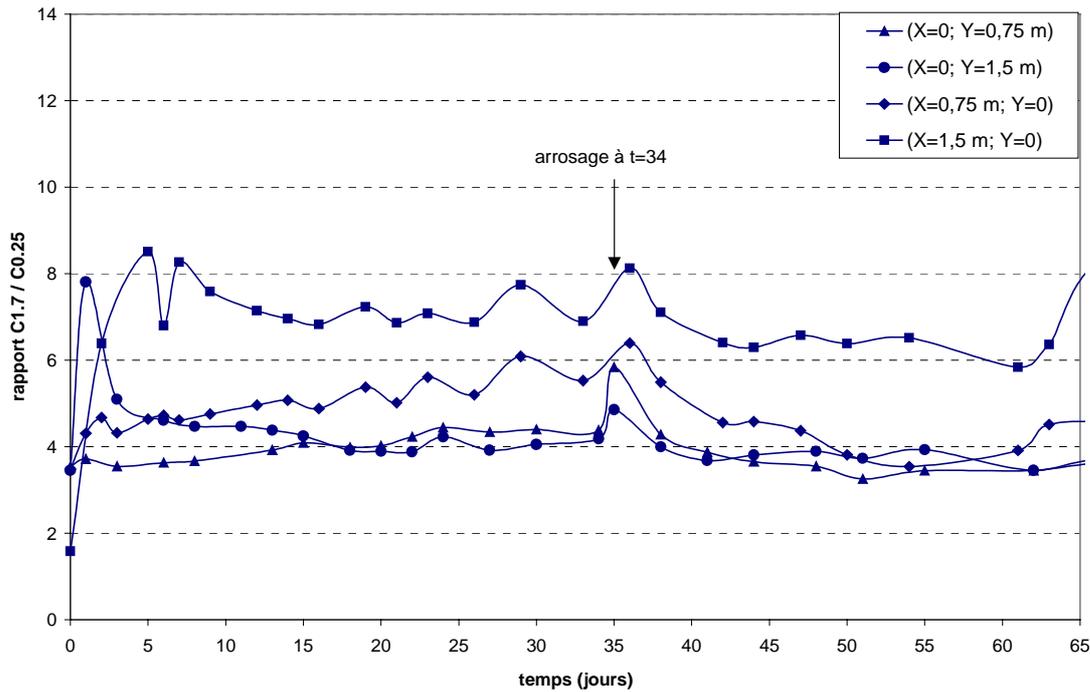
Les concentrations en PCE qui sont par contre encore dans leur phase ascensionnelle sont plus influencées par le passage de la lame d'eau dans la zone non saturée (Figure 4.24). Dans un rayon de 2,5 m autour de la source, les concentrations chutent jusqu'à 300 ppmv (soit de 18% par rapport à la valeur mesurée avant l'arrosage) aux profondeurs comprises entre 0,25 et 1,0 m et par contre aux profondeurs 1,3 et 1,7 m la concentration en PCE augmente ponctuellement de ces mêmes valeurs. Après le passage du front d'eau, 4 jours après l'arrosage (après 96 h) les concentrations atteignent à nouveau les valeurs qu'elles avaient avant l'arrosage, à la fois en surface et en profondeur : il semblerait que le corps d'imprégnation contienne encore suffisamment de PCE en phase pour alimenter les vapeurs. Les points situés au delà de 3,5 m de la source n'ont pas enregistré cette diminution des concentrations car d'une part la quantité d'eau tombée dans cette zone est beaucoup plus faible que celle tombée au niveau de la source et d'autre part, l'épuisement de la source ne se fait pas sentir rapidement dans ces points.



**Figure 4.24 : Evolution des concentrations en PCE à 0,75 m de la source (X=0 m; Y=0,75 m) à différentes profondeurs**

La lame d'eau précipitée a traversé la zone non saturée se chargeant au passage en solvants puis après le passage du front d'eau dans la zone non saturée, le panache de vapeurs reprend sa forme avec des concentrations égales ou moins importantes qu'avant l'arrosage. Lors d'un essai en zone non saturée avec le TCE seul (Jellali, 2000), un arrosage d'une intensité de 250 mm/j au droit de la source et d'une durée de 6,5 h (conditions similaires à notre essai), les concentrations relevées dans un point proche de la source ont chuté de 55% par rapport à leur valeur "avant arrosage" : à quantité d'eau traversant la zone contaminée égale, plus les concentrations en vapeurs sont élevées, plus le transfert de masse vers la zone saturée est important.

Les rapports de concentrations entre 1,70 et 0,25 m de profondeur pour une certaine distance à la source, montrent par exemple pour le TCE en Figure 4.25, que la source de pollution est toujours en évolution entre les différents niveaux durant les 5 premiers jours de l'essai puis se stabilise : toutes les concentrations diminuent de manière similaire.



**Figure 4.25 : Rapports de concentrations en TCE entre les profondeurs 1,7 et 0,25 m**

[C1,7 : concentration à la profondeur 1,7 m; C0,25 : concentration à la profondeur 0,25 m]

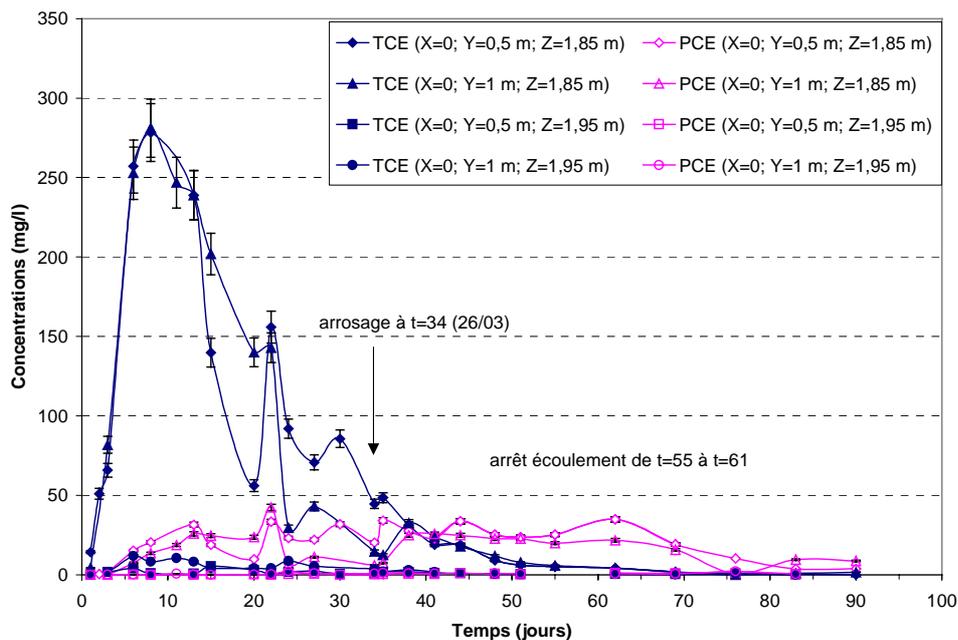
Ces courbes nous indiquent également qu'il y a une différence significative entre les rapports de concentrations sur l'axe et transversalement : dans un rayon de 0,75 m autour de la source, ils sont similaires mais au-delà, ils sont 2 fois plus élevés sur l'axe que transversalement. Ceci peut être dû au fait que, en aval de la source, le panache de vapeurs a tendance à migrer vers la profondeur avec la distance sous l'effet de la densité des composés.

#### 4.3.2.2. Evolution des traces dissoutes de TCE et PCE

##### *Dans la frange capillaire*

Rappelons que dans la frange capillaire, les saturations moyennes au droit de la source sont respectivement de l'ordre de 80 et 98 % à 1,85 et 1,95 m de profondeur (Figure 4.22). A l'image de la volatilisation préférentielle du TCE par rapport au PCE dans zone non saturée, nous retrouvons ici une dissolution préférentielle du TCE : celui-ci, majoritaire dans le mélange et plus soluble apparaît en premier, puis vient le PCE, dont les concentrations augmentent à partir du moment où celles du TCE diminuent.

Au niveau de la source, le panache s'est étalé latéralement jusqu'à 2,5 m de rayon minimum dans la frange capillaire avec des concentrations maximales de 280 mg/l pour le TCE et 42 mg/l pour le PCE à 1 m de la source, à une profondeur de 1,85 m mais sur une faible épaisseur puisque les concentrations mesurées à 1,95 m sont de l'ordre de 10 mg/l pour le TCE et inférieures à 2 mg/l pour le PCE (Figure 4.26).



**Figure 4.26 : Concentrations en TCE et PCE à 1,85 et 1,95 m de profondeur, section transversale au niveau de la source**

Comme présenté dans la section précédente, les concentrations en vapeurs juste au dessus de la frange capillaire (profondeur 1,70 m) sont très élevées. Les fortes concentrations mesurées ici à 1,85 m en traces dissoutes peuvent donc nous indiquer qu'il y a d'une part un équilibre entre l'air du sol chargé de vapeurs de solvants et la phase aqueuse de la frange capillaire et d'autre part que cette zone a un fort effet tampon sur la propagation de la pollution puisque les concentrations à 1,95 m sont très nettement inférieures à celles mesurées à 1,85 m. Cet effet tampon peut être dû à la lenteur du processus de diffusion des solvants dans la phase aqueuse, qui est inférieur de plusieurs ordres de grandeurs au coefficient de diffusion dans la phase gazeuse, ainsi qu'à la dilution des concentrations à 1,95 m de profondeur par l'eau en écoulement dans cette partie inférieure de la frange capillaire.

Dans l'axe de l'écoulement seules les courbes de sortie des bougies placées à 1,95 m ont pu être exploitées. Reflétant l'évolution des concentrations dans la zone non saturée, les concentrations en TCE passent par un pic avant de diminuer progressivement et celles du PCE augmentent petit à petit lorsque le TCE diminue. A 1,95 m de profondeur, le maximum de TCE mesuré est d'environ 270 mg/l et le maximum de PCE d'environ 50 mg/l, ce qui est nettement plus important que les valeurs mesurées sur la transversale à la source (Figure 4.27).

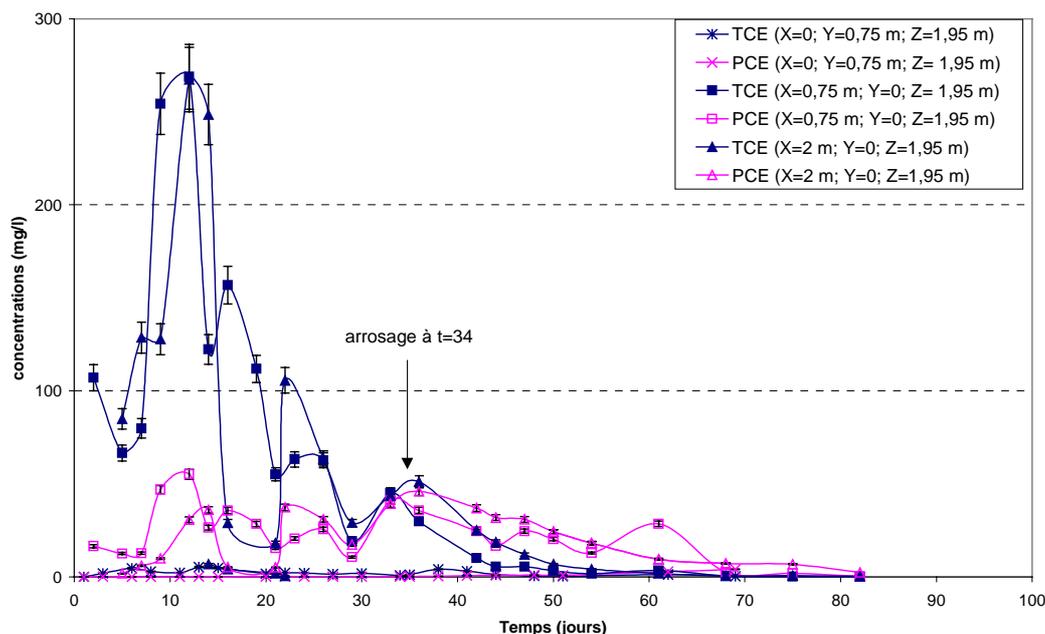


Figure 4.27 : Concentrations en TCE et PCE à 1,95 m de profondeur, comparaison axe/transversale

Ces fortes concentrations mesurées en aval de la source peuvent être expliquées par le fait que les vapeurs de solvants dans la partie inférieure de la zone non saturée, très concentrées, ont contaminé les traces dissoutes de la frange capillaire par établissement d'un équilibre gaz/eau. D'autre part, du solvant en phase a pu atteindre la frange capillaire, faisant ainsi passer les concentrations dans les traces dissoutes de moins de 50 mg/l à plus de 250 mg/l. Enfin, le temps de contact entre la zone polluée et l'eau de la frange capillaire étant plus important plus on s'éloigne de la source dans le sens de l'écoulement, les traces dissoutes peuvent être plus chargées à 1 m de la source qu'au niveau de celle-ci.

#### *Equilibre local*

Dans la plupart des travaux et/ou formules analytiques concernant la propagation d'un composé entre les phases aqueuses et gazeuses, un équilibre local entre phases est supposé. En comparant les concentrations en solvants mesurées dans les phases gazeuses et aqueuses des zones saturée et non saturée de SCERES, nous avons tenté de vérifier la validité de cette hypothèse.

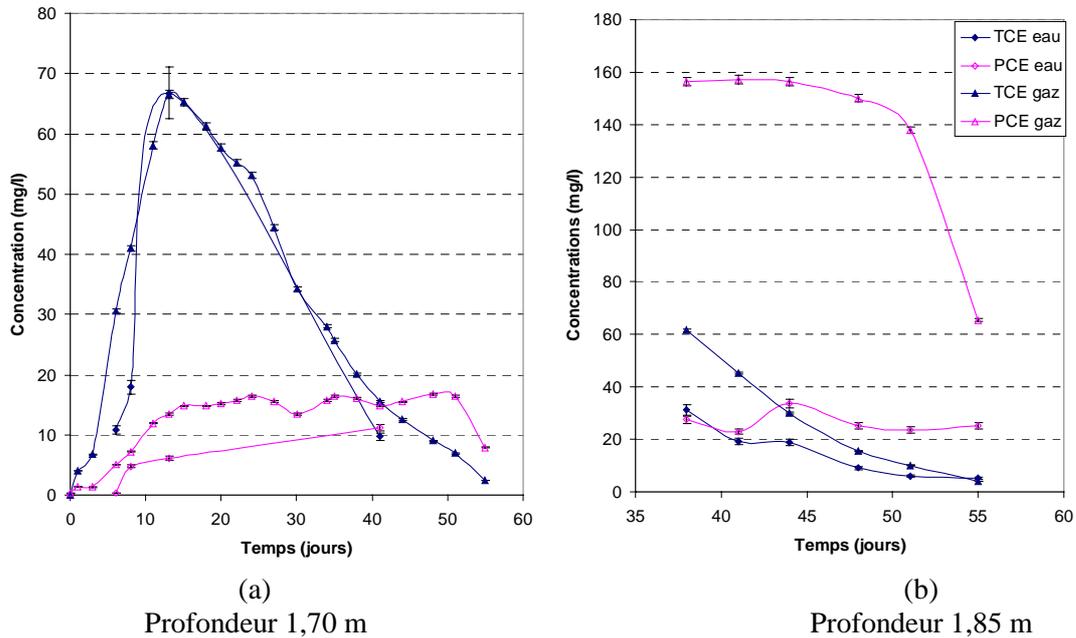
La mesure des concentrations en solvants dans la zone non saturée et dans la partie supérieure de la frange capillaire, a été réalisée à l'aide de l'analyseur photo-acoustique, aux profondeurs de 1,7 et 1,85 m. La concentration en TCE et PCE dans la phase aqueuse des zones non saturée et saturée a été mesurée par le biais des bougies poreuses qui par définition, ne laissent passer que les traces dissoutes et non l'air. De telles bougies ont donc été placées à 1,70 et 1,85 m de profondeur.

La Figure 4.28 montre la comparaison des concentrations dans la phase gazeuse (converties par application de la loi de Henry) et dans l'eau.

A 1,70 m de profondeur les concentrations dans les traces dissoutes sont inférieures aux concentrations dans les gaz : la différence maximale est de l'ordre de 25 mg/l pour les deux composés. Il semblerait qu'elle soit plus importante pour les valeurs inférieures à 50 mg/l (jusqu'à 55% de différence) que pour des concentrations plus élevées.

A 1,85 m de profondeur nous observons une forte sous estimation des concentrations en PCE relevées dans les bougies poreuses par rapport à celles des cannes mesure de gaz (maximum de 100 mg/l). Cette sous-estimation des concentrations dans les échantillons de traces dissoutes peut être attribuée aux pertes de masse lors de la prise des échantillons (succion par une pompe à vide), notamment pour

les faibles concentrations et pour le PCE qui passe plus aisément de la phase aqueuse à la phase gazeuse que le TCE.



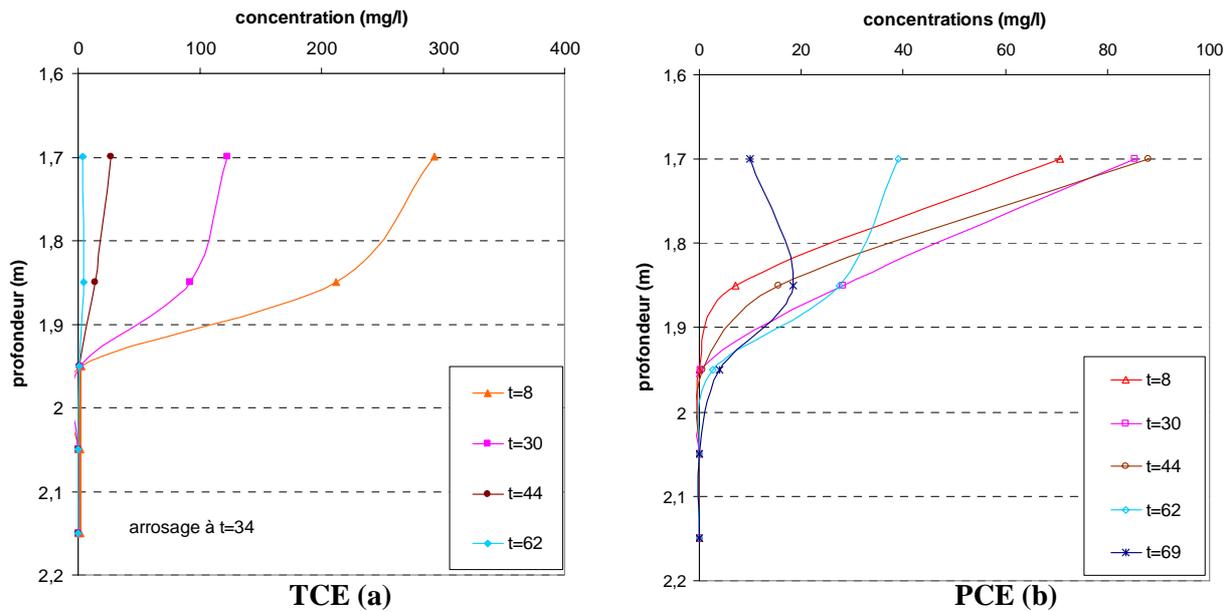
**Figure 4.28 : Comparaison des concentrations dans les gaz et dans l'eau à (a) 2,5 m de la source à 1,7 m de profondeur et à (b) 0,5 m de la source, à 1,85 m de profondeur**

Avant de pouvoir confirmer l'hypothèse de l'équilibre local il semble donc indispensable de mener de plus amples investigations quant à la part de masse réellement perdue lors du prélèvement par les bougies poreuses.

#### *Concentrations à proximité de la frange capillaire*

Nous pouvons noter, entre 1,95 et 1,70 m de profondeur (Figures 4.29 a et b), la présence d'un fort gradient de concentration : à 1,70 m de profondeur la concentration en TCE est de 216 mg/l après 22 jours alors qu'elle n'est que de 2 mg/l à 1,95 m de profondeur.

Jusqu'à 62 jours, la zone non saturée contient plus de solvants que la zone saturée puis une inversion s'amorce : le foyer de pollution s'appauvrit, ce qui entraîne une diminution des concentrations dans la zone non saturée. A ce moment les concentrations dans la zone saturée deviennent supérieures à celles de la zone non saturée, il y a par conséquent un transfert de masse de la frange capillaire vers la zone non saturée.

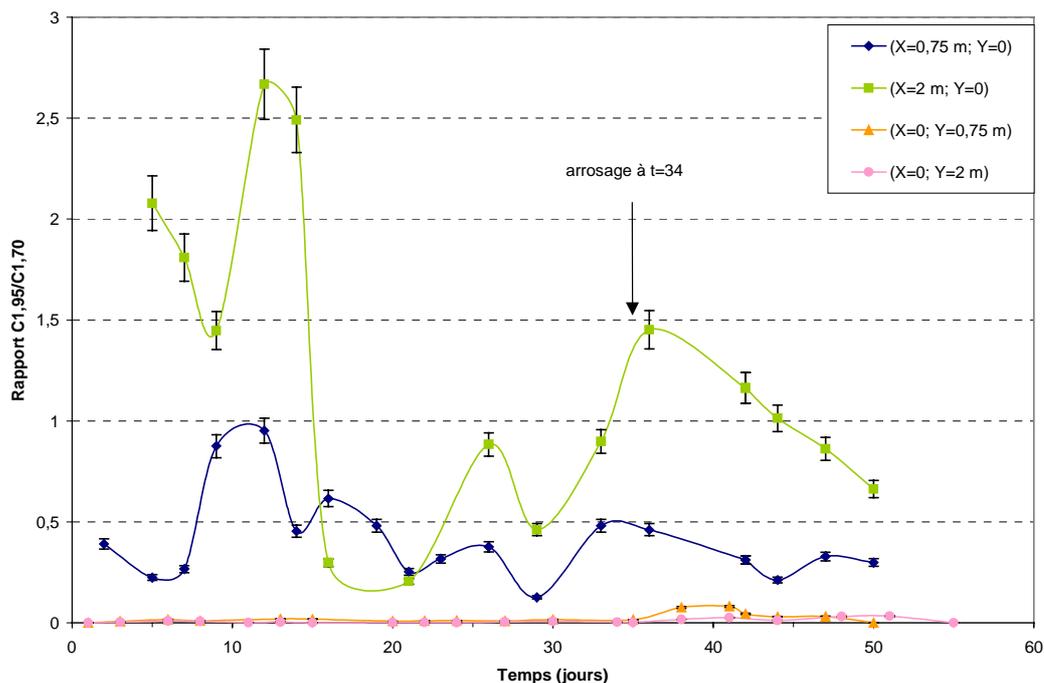


Figures 4.29 a et b : Evolution des profils de concentrations en TCE et PCE (X=0, Y=-0,75)

L'épuisement des solvants dans la zone non saturée est plus rapide car la diffusion est très importante (coefficients de diffusion dans l'air de l'ordre de  $10^{-6} \text{m}^2/\text{s}$ ). Par contre dans la frange capillaire, la diffusion est plus limitée (coefficients de diffusion dans l'eau de l'ordre de  $10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ ), car le taux d'humidité est élevé et la vitesse d'écoulement est assez faible par rapport à celle de la nappe, la pollution persistera plus longtemps et il pourra y avoir un transfert de masse des polluants de la frange capillaire vers la nappe ou la zone non saturée (temps de contact suffisamment long).

Afin de mieux appréhender les transferts de masse entre la zone non saturée et la frange capillaire, nous avons établi, pour les deux solvants, un rapport entre les concentrations à 1,95 et 1,70 m de profondeur (Figure 4.30). La plupart du temps ce rapport est très proche de 0 : les concentrations à 1,95 m sont quasiment nulles par rapport à 1,70 m, la diffusion étant beaucoup plus lente dans l'eau que dans l'air. Il y a cependant deux exceptions où ce rapport est supérieur à 1 : pour le TCE et le PCE au point de prélèvement situé à 2 m en aval de la source, sur l'axe d'écoulement. La concentration à 1,95 m est plus importante que celle à 1,70 m en début d'expérimentation puis après l'arrosage. Ceci pourrait nous indiquer qu'une partie des solvants en phase serait arrivée jusqu'à la frange capillaire, puis se serait ensuite transférée vers la phase gazeuse de la zone non saturée. L'effet de l'arrosage est ensuite d'entraîner à nouveau les solvants de la zone non saturée vers la frange capillaire.

Les points qui sont sur la transversale à la source ont une évolution régulière et progressive tandis que les points sur l'axe, en aval de la source, ont une évolution par vagues successives. La présence de filets de solvants en phase dans la frange capillaire réduisant localement la perméabilité peut gêner la progression du flux d'eau entraînant ainsi une eau plus ou moins chargée jusqu'aux bougies poreuses placées juste en aval du corps d'imprégnation.



**Figure 4.30 : Rapports de concentration du TCE entre les profondeurs 1,95 et 1,7 m**

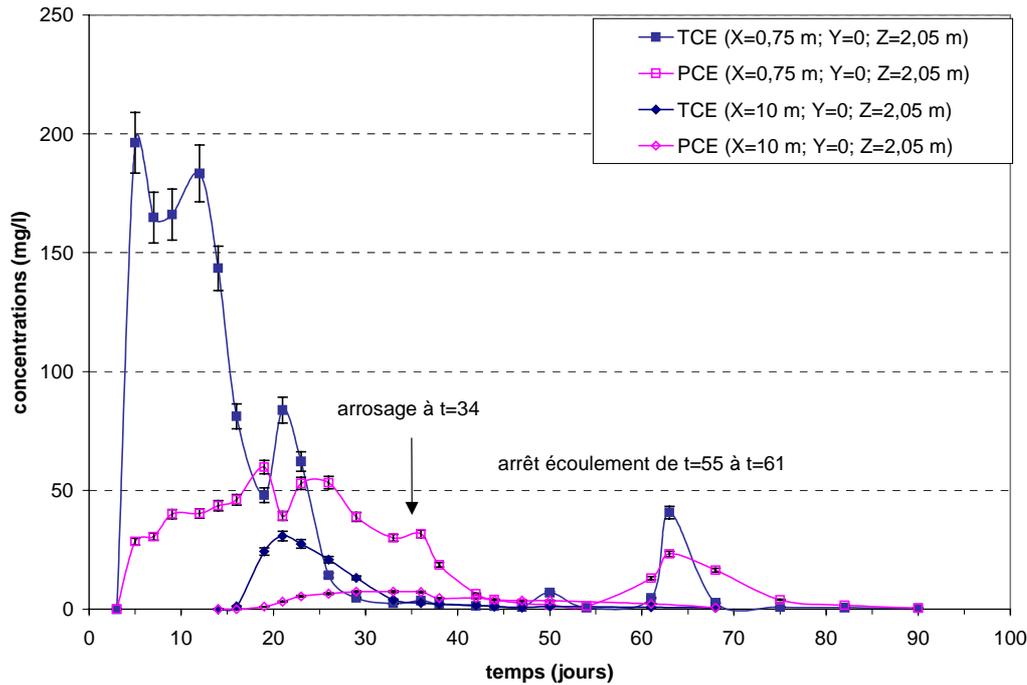
Le rapport de concentrations augmente en outre avec la distance à la source, ce qui peut traduire un transfert de masse de la fringe capillaire vers la zone non saturée le long de l'axe, favorisé plus l'on avance sur l'axe vers l'aval.

#### *Dans la zone saturée*

Dans la zone saturée les concentrations en solvants ont pu être suivies en deux profondeurs, en quatre sections de mesure transversales : au niveau de l'injection des polluants, à une distance de 0,75 m de la source, à une distance de 4 m et enfin à une distance de 10 m (Cf. 4.2.2.2.).

À 2,15 m de profondeur, les concentrations restent inférieures à 1 mg/l voire sont nulles durant toute la durée de l'essai.

Au niveau de la première section de mesure (transversale à la source), à une profondeur de 2,05 m aucune trace de TCE ou de PCE n'a été détectée durant toute la durée de l'essai. L'absence de traces de solvants à cette profondeur, malgré les fortes concentrations mesurées à 1,85 m est due au fait que le transfert de masse vers la nappe est essentiellement régi par la diffusion moléculaire, processus assez lent qui demande des durées importantes pour pouvoir avoir un effet significatif sur l'eau de la nappe. Par contre, à 0,75 m en aval de la source sur l'axe, une semaine après l'injection du mélange, une concentration de 196 mg/l de TCE et 28 mg/l de PCE a été détectée, comme le montrent les courbes d'évolution des concentrations en TCE et PCE de la Figure 4.31.

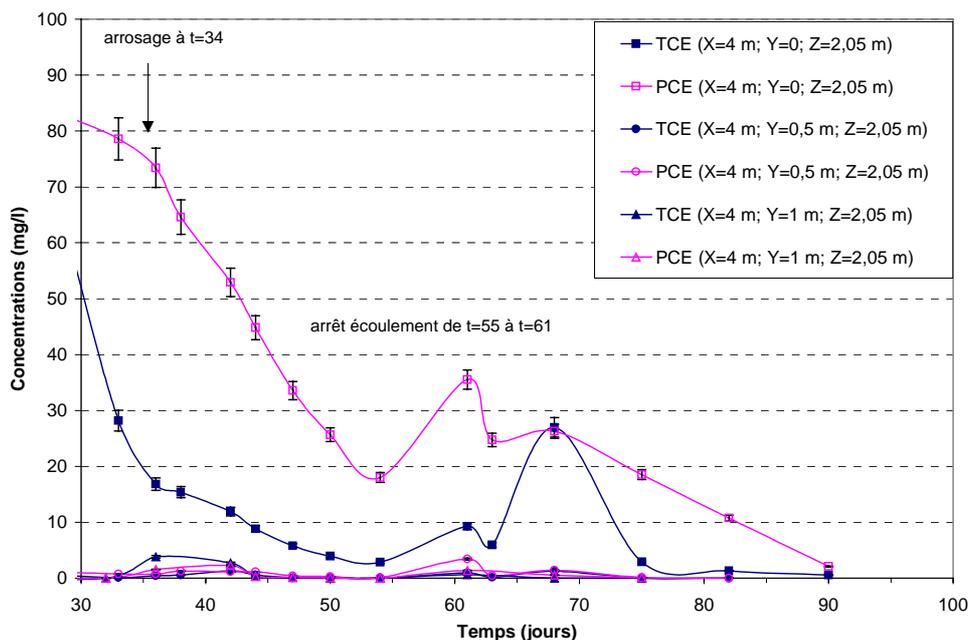


**Figure 4.31 : Concentrations à 2,05 m de profondeur, à 0,75 et 10 m en aval de la source, sur l'axe**

La présence de solvants dans les traces dissoutes en aval du corps d'imprégnation ne peut provenir que d'une dissolution directe d'une quantité de solvants en phase ayant atteint la frange capillaire ou la nappe car les prélèvements effectués sur les côtés du corps d'imprégnation à la même distance et à une profondeur de 2,05 m ont donné des concentrations nulles.

La pollution semble en outre locale et de faible saturation résiduelle puisque les concentrations mesurées représentent seulement 21% et 18% de la concentration de saturation du TCE et du PCE (806 mg/l pour le TCE et 80 mg/l pour le PCE).

A 4 m de la source les concentrations sur l'axe d'écoulement sont plus importantes que celles relevées à 0,5 m de l'axe : sur l'axe, 33 jours après le début de l'essai, le TCE a une concentration de 28 mg/l et le PCE une concentration de 79 mg/l alors qu'à partir d'une distance de 0,50 m de l'axe, les concentrations sont inférieures à 1 mg/l en tous les points (Figure 4.32).



**Figure 4.32 : Concentrations dans la zone saturée sur la section transversale à 4 m de la source**

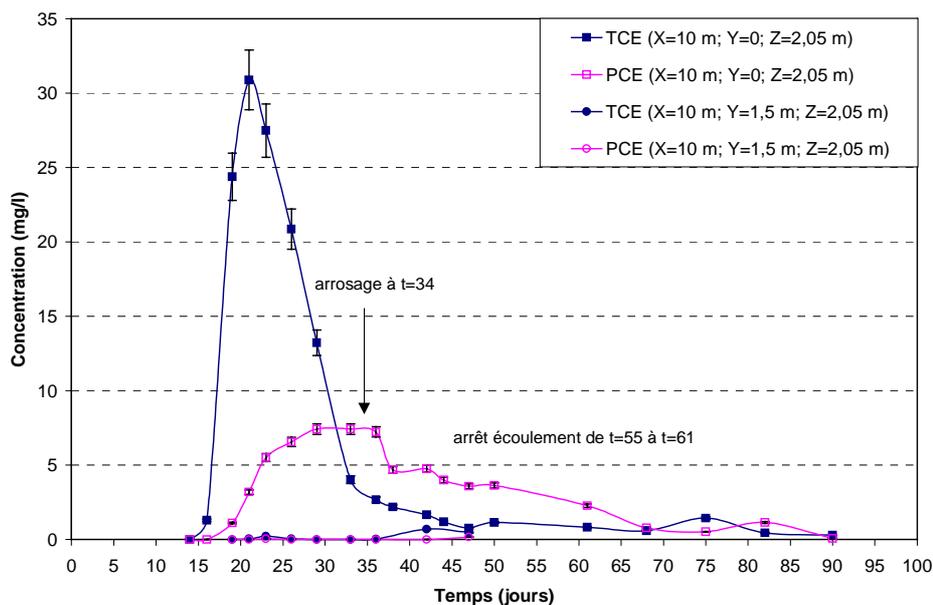
Nous constatons que deux jours après l'arrosage soit 36 jours après la mise en place du mélange, les concentrations dans les points les plus éloignés de l'axe sont supérieures à 1 mg/l. Le maximum est observé à 1 m de l'axe avec 3,8 mg/l de TCE. Les concentrations en PCE augmentent également et atteignent un maximum une semaine environ après l'arrosage : à 1 m de l'axe, les concentrations sont de 2,2 mg/l. Par contre l'impact de l'arrosage n'est pas très visible sur le point situé sur l'axe : les concentrations qui ont déjà nettement diminué n'enregistrent qu'un léger ralentissement dans leur décroissance pour le PCE.

L'interception de concentrations en TCE et PCE en traces dissoutes de cette section en aval de la source alors qu'au niveau du foyer de pollution les concentrations sont nulles, montre l'effet de deux paramètres importants dans la pollution de l'eau de la nappe à travers la dispersion des vapeurs dans la frange capillaire :

- le temps de contact ou de résidence : dans la première section, l'eau de la nappe en écoulement était en contact avec les seules vapeurs de la partie amont du bassin SCERES. Dans la deuxième section presque tout le domaine contaminé par les vapeurs a été en contact avec l'eau de la nappe.
- La dispersion verticale dans la nappe : malgré la faible valeur de dispersivité verticale du milieu SCERES, ce processus peut s'avérer important chaque fois que l'on se déplace vers l'aval de la source de pollution. La pollution existante dans la frange capillaire a tendance à s'enfoncer dans la nappe en fonction de la distance parcourue.

Les concentrations en TCE et PCE repassent ensuite à des valeurs plus élevées : le PCE passe à 5,2 mg/l et le TCE à 1,7 mg/l à 0,75 m de l'axe. Cette augmentation est à imputer à l'arrêt de l'écoulement de la nappe durant 1 semaine à partir du 61<sup>ème</sup> jour de l'essai. Le gradient ayant disparu, la nappe se stabilise dans SCERES et est ainsi en contact plus favorable avec les vapeurs dans cette partie du bassin (diffusion importante à travers la frange capillaire). L'augmentation des concentrations dure environ une semaine puis elles repassent à des valeurs inférieures à 0,3 mg/l.

A 10 m en aval du centre de la source de pollution, les concentrations enregistrées à 1,5 m de part et d'autre de l'axe sont toujours inférieures à 1 mg/l. Par contre, sur l'axe un maximum de 31 mg/l de TCE a été relevé 3 semaines après l'injection et le maximum de PCE (7,4 mg/l) mesuré 4 semaines après, comme indiqué sur la Figure 4.33. A cette distance, la contamination de la nappe par les vapeurs n'est pas évidente, sauf après l'arrosage pour le PCE : 4 jours après l'arrosage, au niveau de la source, les concentrations chutent de 7,2 à 4,7 mg/l en 2 jours.



**Figure 4.33 : Concentrations dans la zone saturée sur la section à 10 m de la source**

Au déversoir, les concentrations n'ont jamais dépassé 0,2 mg/l. L'intégration des courbes de sortie des deux solvants au déversoir, nous permet de retrouver la masse de TCE et PCE qui est passée dans la zone saturée. Celle-ci représente 0,1% de la masse injectée de TCE et 0,08% de la masse de PCE.

La forte diminution des concentrations entre 0,75 m et 10 m en aval de la source (200 mg/l et 30 mg/l) n'est pas explicable par l'effet dispersif du milieu mais peut être due au transfert de masse entre la zone saturée chargée en solvants et la zone non saturée en aval du domaine fortement contaminé en vapeurs de TCE et PCE. De plus, vu la faible vitesse d'écoulement de la nappe (0,7 m/j) le transfert doit être essentiellement régi par le processus de diffusion.

Ces différents résultats nous permettent de dire qu'en cas de propagation dite "passive" des vapeurs dans le milieu poreux, la frange capillaire marque une atténuation du transfert de la pollution vers la nappe d'eau en écoulement, tout comme dans les essais réalisés sur le TCE seul. Si dans la partie supérieure de la frange capillaire des concentrations relativement importantes sont observées (dus probablement au partage entre l'eau et le gaz du sol), dans la partie inférieure qui est quasi saturée en eau, le déplacement de la pollution est très ralenti dans la phase aqueuse du fait de la lenteur du processus de diffusion, raison pour laquelle aucune contamination de la nappe n'a été mesurée dans la première section de mesure transversale, au niveau de la source.

#### 4.3.2.3. Flux de vapeurs vers l'atmosphère

Le flux de vapeurs quittant SCERES vers l'atmosphère conditionne à la fois l'étendue et l'atténuation de la pollution du milieu poreux d'où l'intérêt de son évaluation. La quantification des flux de vapeurs de TCE et PCE vers l'atmosphère a été réalisée au moyen de 3 méthodes :

- Le calcul (application de la loi de Fick et des gradients de concentrations mesurés)
- La mesure par la chambre à flux de l'IFARE (adsorption sur charbons actifs)
- La mesure par la chambre à accumulation de l'INERIS (mesure directe, voir annexes)

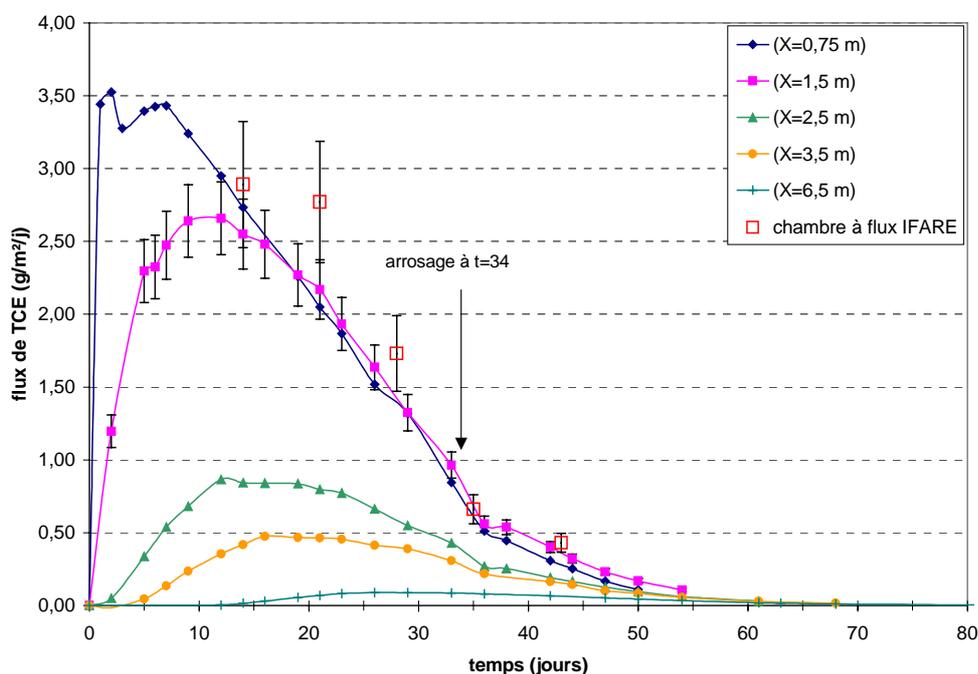
Les deux premières méthodes ont été utilisées pendant toute la durée de l'essai et ont pu être comparées à la méthode de l'INERIS lors d'une campagne de mesures spécifique les 5 et 6 mars (13 et 14 jours après l'injection du mélange). Nous nous pencherons tout d'abord sur les résultats obtenus par

le calcul et sur les valeurs de flux obtenues par le caisson de l'IFARE (Côme et al., 2002; Bohy et al., 2003) et comparerons enfin ces résultats à ceux de l'INERIS.

### *Quantification du flux de vapeurs par la méthode semi-expérimentale*

En supposant que le déplacement des vapeurs de la zone non saturée vers l'atmosphère s'effectue principalement par diffusion, la loi de Fick et les gradients de concentration entre 0,5 et 0,25 m de profondeur sont utilisés pour déterminer le flux par unité de temps et de surface (Cf. essai TCE-PCE en zone saturée). L'intégration sur la durée de l'essai et la surface d'extension du panache nous permet de suivre la masse de solvants évacuée vers l'atmosphère à différents moments de l'essai.

L'incertitude sur le calcul du flux est estimée à 9,4% pour le TCE et 7,4% pour le PCE dans le cadre de cet essai (représentée ici uniquement pour le flux calculé à 1,5 m de la source pour des raisons de lisibilité du graphique).



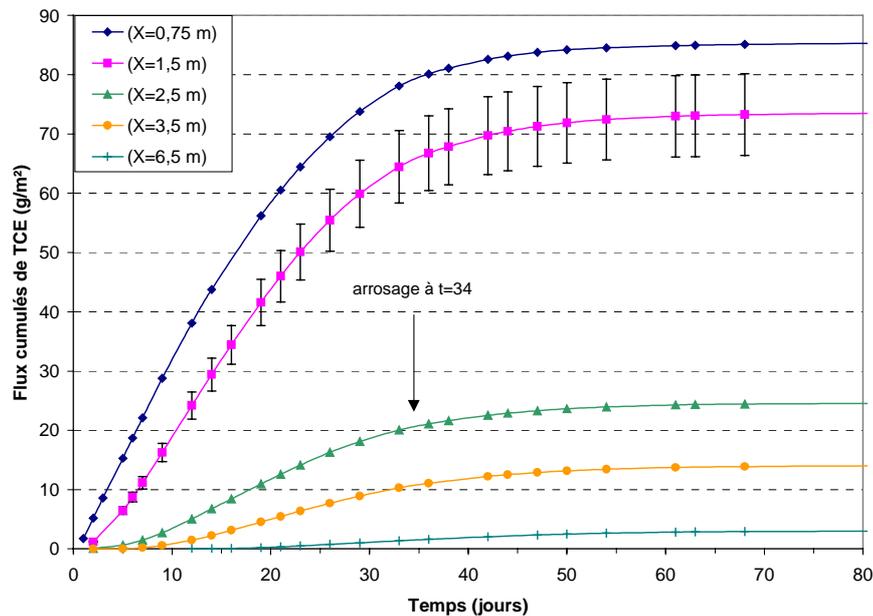
**Figure 4.34 : Flux de TCE vers l'atmosphère sur l'axe de l'écoulement (Y=0)**

Le flux de TCE est maximal durant les premiers jours au droit de la source (3,5 g/m²/j) puis diminue rapidement avec l'éloignement de la source : à 1,5 m de distance il est encore de 2,7 g/m²/j puis à 2,5 m de 0,8 g/m²/j et devient inférieur à 0,5 g/m²/j au delà d'une distance de 3,5 m (Figure 4.34). L'essentiel des vapeurs de TCE est transféré vers l'atmosphère durant le premier mois de l'essai : après 36 jours il ne reste plus que 0,5 g/m²/j à 0,75 et 1,5 m de la source. Il est intéressant de noter qu'après 19 jours, le flux de TCE calculé à 1,5 m de la source rejoint le flux calculé à 0,75 m et ce jusqu'à la fin de l'expérimentation. Deux facteurs explicatifs sont avancés, qui peuvent d'ailleurs agir conjointement : soit les vapeurs à proximité de la source se sont épuisées plus rapidement qu'à 1,5 m, soit les traces dissoutes chargées en TCE alimentent le point à 1,5 m.

L'impact de l'arrosage se traduit sur ces courbes par une stabilisation de la volatilisation vers l'atmosphère (le flux calculé est quasiment identique durant quelques jours), lié à l'élévation de l'humidité au niveau des premiers centimètres de la zone non saturée.

Il apparaît nettement sur le graphique des flux cumulés (intégration sur la durée) que la zone comprise dans un rayon de 1,5 m autour de la source est la plus contributrice à l'évaporation du solvant vers

l'atmosphère : le flux unitaire à 1,5 m représente 86% du flux à 0,75 m, le flux à 2,5 m plus que 29% et les points au delà de 4,5 m, moins de 10% du flux calculé à 0,75 m (Figure 4.35).



**Figure 4.35 : Evolution des flux cumulés de TCE vers l'atmosphère sur l'axe d'écoulement (Y=0)**

Les courbes de flux par unité de surface et de temps du PCE ne présentent pas de pic suivi d'un diminution rapide comme le TCE. Les valeurs de flux aux différentes sections augmentent doucement pour arriver à une valeur maximale de  $1,7 \text{ g/m}^2/\text{j}$  à 0,75 m de la source après 29 jours puis à partir de 45 jours amorcent une lente diminution ( $0,6 \text{ g/m}^2/\text{j}$  après 2 mois d'expérimentation).

Les flux de PCE diminuent également en fonction de l'éloignement à la source : à 1,5 m le flux maximum est de  $1 \text{ g/m}^2/\text{j}$  et à partir de 2,5 m le flux ne dépasse plus  $0,4 \text{ g/m}^2/\text{j}$ .

L'impact de l'arrosage sur ces courbes se traduit par un ralentissement de la volatilisation (relevé également pour le TCE) du fait de l'augmentation de l'humidité dans les premiers centimètres de la zone non saturée. Une fois le front d'eau passé, le flux de PCE augmente à nouveau à proximité de la source et jusqu'à 2,5 m en aval de la source car il y a encore suffisamment de NAPL en phase pure dans la source pour alimenter la zone non saturée en vapeurs de solvants.

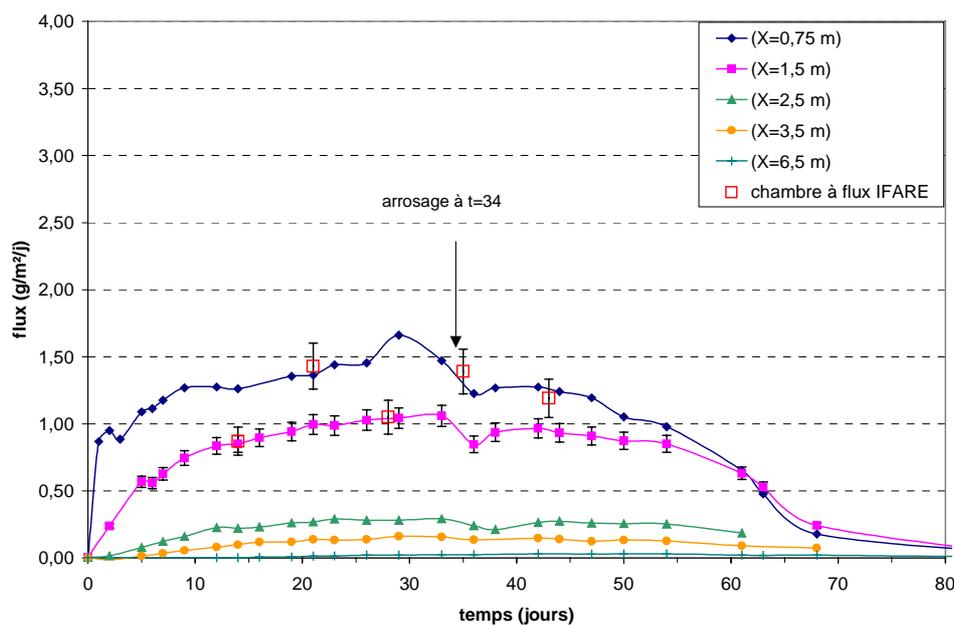


Figure 4.36 : Flux de PCE vers l'atmosphère, sur l'axe (Y=0)

Le flux à 1,5 m de la source représente ici 70% du flux calculé à 0,75 m, le flux à une distance de 2,5 m ne représente plus que 18% et les points au delà de 3,5 m ont des flux inférieurs à 9% du flux cumulé calculé à proximité de la source.

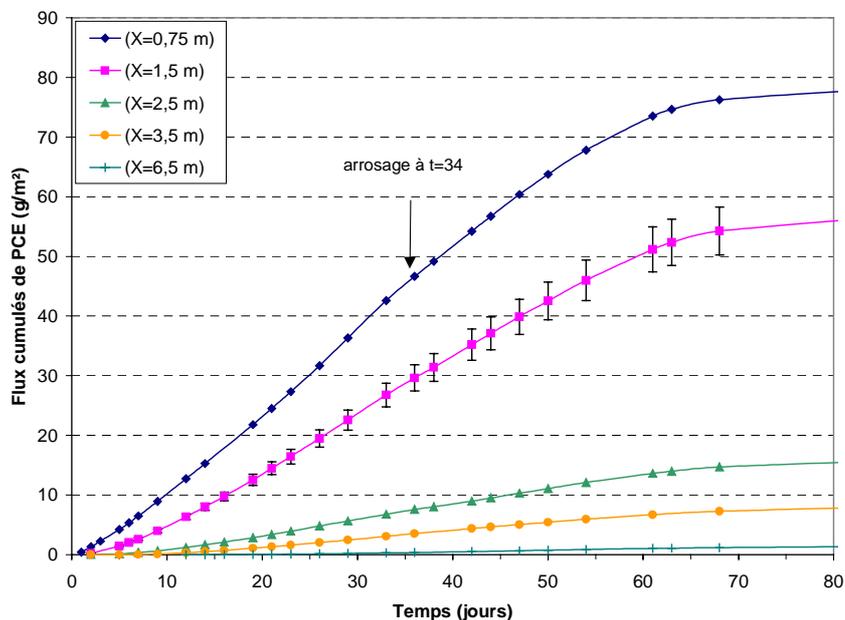


Figure 4.37 : Evolution des flux cumulés de PCE vers l'atmosphère, sur l'axe

L'intégration des flux cumulés de TCE et PCE sur la surface du panache nous permet d'obtenir la masse de solvants qui est sortie de la zone non saturée de l'aquifère vers l'atmosphère. Le tableau suivant présente l'évolution du bilan de masse intermédiaire puis le bilan de masse final des vapeurs de TCE et PCE passées dans l'air ambiant par rapport à la masse mise en place dans la source de pollution.

Sachant que les vapeurs se diffusent dans le sol de manière quasi radiale-symétrique (Jellali, 2000; confirmation par les mesures à l'aide de la chambre à flux de l'IFARE), nous avons attribué à chaque section de mesure des gaz du sol sur l'axe, un disque d'iso-concentrations, de rayon égal à la distance séparant ce point de la source, auquel on retranche la surface d'influence du point précédent.

Pour une humidité moyenne de 21% et une température moyenne de 9°C, nous avons calculé le bilan de masse suivant :

Temps (jours)	Masse TCE (g)	%	Masse PCE (g)	%
7	128	5	33	2
21	849	35	243	15
36	1661	69	586	37
50	1987	82	898	57
68	2124	88	1208	76
91	2161	89	1342	84
104	2162	89	1347	85

**Tableau 4.6 : Bilan de masse de vapeurs quittant la zone non saturée vers l'atmosphère**

Après 104 jours d'expérimentation, 89% du TCE et 85% du PCE sont passés de la zone non saturée de SCERES vers l'atmosphère. Si la masse de TCE transférée vers l'atmosphère augmente rapidement au début de l'essai, celle du PCE ne prend de l'ampleur qu'une fois celle du TCE stabilisée (volatilisation sélective des composés dans le mélange).

#### *Quantification du flux de vapeurs par la méthode expérimentale de la chambre à flux de l'IFARE*

Le principe de cette quantification expérimentale a été décrit au chapitre 3 concernant le matériel et les méthodes utilisées lors de ce travail de thèse. L'incertitude sur cette évaluation du flux par méthode expérimentale est estimée à 15% pour le TCE et à 12% pour le PCE dans cette gamme de flux inférieur à 10 g/m<sup>2</sup> (Hiebel, 2002).

Plusieurs points ont été suivis tout au long de l'expérimentation afin de quantifier le flux de solvants à l'interface sol-air : le long de l'axe de l'écoulement, à des distances de 0; 1,5; 2,5; 3,5 et 5,5 m et, afin de tester la symétrie, deux points de mesure sont rajoutés transversalement à la source, à des distances de 1,5 et 3,5 m.

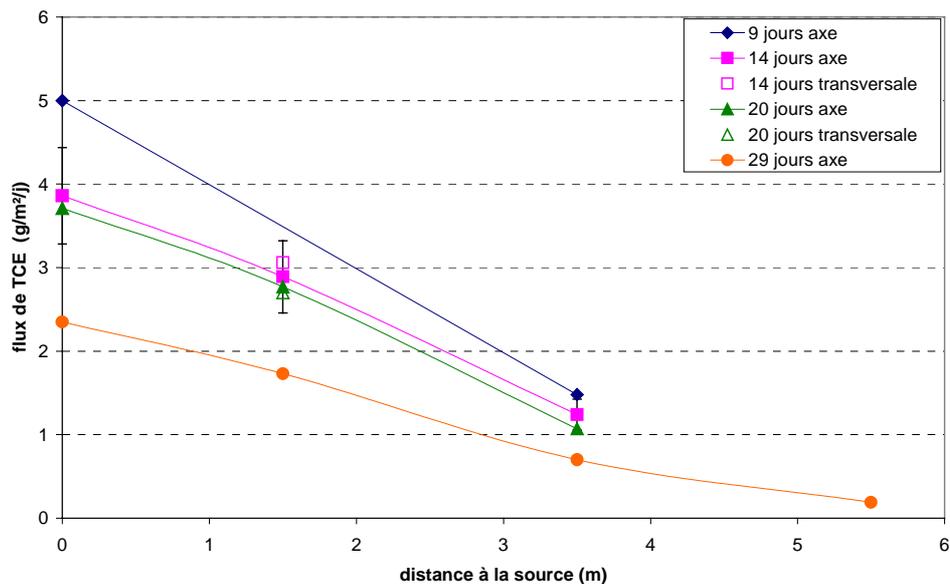


Figure 4.38 : Evolution du flux de TCE mesuré selon la distance à la source

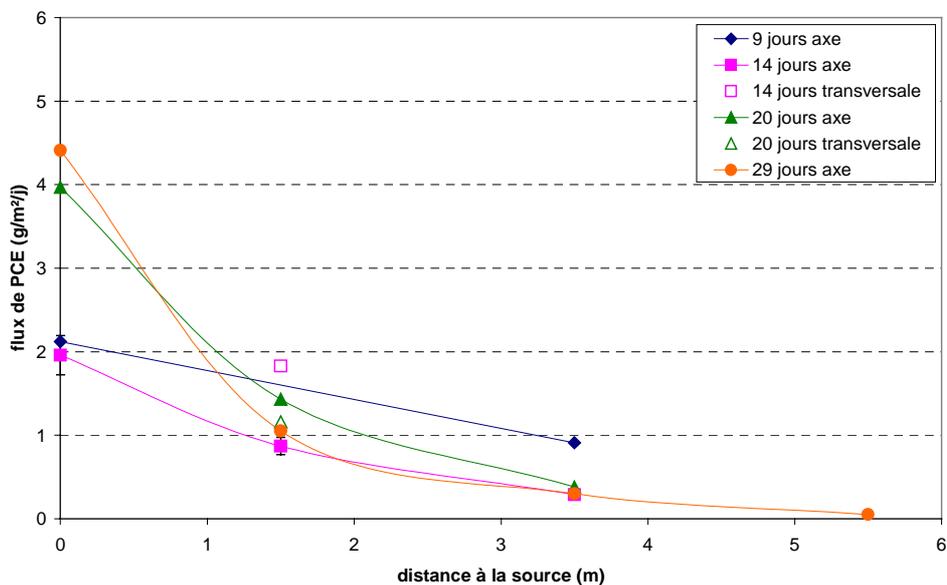


Figure 4.39 : Evolution du flux de PCE mesuré selon la distance à la source

Le flux de TCE mesuré au dessus de la source 9 jours après l'injection est de  $5 \text{ g/m}^2/\text{j}$ . 5 jours plus tard, il diminue jusqu'à  $3,8 \text{ g/m}^2/\text{j}$  et après 29 jours il n'est plus que de  $2,3 \text{ g/m}^2/\text{j}$ . Le flux de PCE mesuré au dessus de la source est de  $2,2 \text{ g/m}^2/\text{j}$  9 jours après l'injection du mélange puis passe à  $2 \text{ g/m}^2/\text{j}$  et repasse à  $4 \text{ g/m}^2/\text{j}$  à partir de 20 jours après le début de l'essai.

Les Figure 4.38 et Figure 4.39 nous indiquent que l'influence de l'appauvrissement du corps d'imprégnation en TCE se fait sentir jusqu'à au moins 1,5 m de rayon : les valeurs de flux diminuent au cours du temps, mais au delà, elles sont sensiblement les mêmes durant les 30 premiers jours de

l'expérimentation. Pour le PCE par contre la modification des conditions régnant dans le corps d'imprégnation ne se répercute pas très loin : à une distance de 1,5 m les valeurs de flux sont identiques quelque soit la date à laquelle la mesure est réalisée.

A 1,5 m par rapport au centre de la source, les flux de TCE et PCE représentent encore respectivement 66 et 29 % et à 3,5 m ils sont encore de 22% pour le TCE et 9% pour le PCE, par rapport aux valeurs mesurées au dessus de la source. Le flux de PCE diminue donc plus rapidement plus on s'éloigne de la source que le flux de TCE. Etant moins volatile et ayant une densité de vapeur plus importante il se dispersera moins rapidement dans la zone non saturée que le TCE.

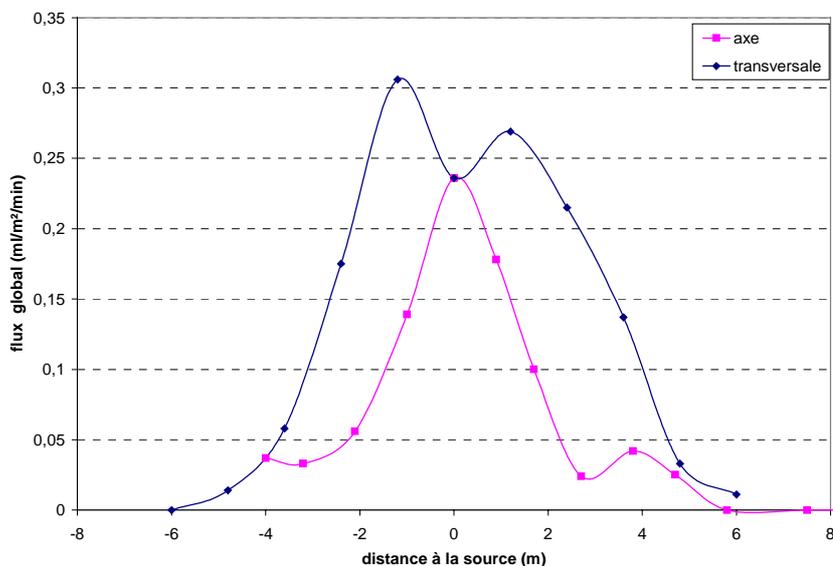
Ces figures nous montrent en outre que le flux semble homogène sur un même rayon autour de la source : les valeurs de flux mesuré pris à 1,5 m de distance par rapport au centre du corps d'imprégnation, sur l'axe d'écoulement et sur la transversale coïncident bien, l'hypothèse posée pour le calcul des flux, d'une répartition des vapeurs radiale symétrique, est donc adéquate.

### *Quantification du flux de vapeurs par la méthode de la chambre à accumulation de l'INERIS*

Les mesures par FID ont été effectuées selon un schéma d'échantillonnage régulier, dans un domaine d'environ 12 m x 12 m, en une centaine de points, ce qui correspond à une maille d'échantillonnage de l'ordre d'un mètre (Cf. essai TCE-PCE en zone saturée, § 3.1.6.).

La réponse de l'analyseur FID, étalonné avec du PCE, représente le flux total de TCE et PCE (supposés en quantités égales dans le mélange, mais non conforme à la réalité de l'expérimentation), une inconnue demeure donc sur la contribution exacte de chacun des deux produits à ce flux. Connaissant le ratio des réponses de l'analyseur à chacun des deux produits, connaissant aussi le flux global et sa répartition entre TCE et PCE (calculée à partir de nos mesures de gaz à 0,25 m de profondeur), l'INERIS pourra estimer le taux d'émission de TCE et de PCE en tout point d'échantillonnage. Cependant, ces valeurs, non représentées ici, devront être considérées avec précaution puisqu'elles seront issues de données reconstituées et non pas réellement mesurées.

Les résultats des mesures du flux global par FID confirment la capacité de cette technique d'analyse à détecter des flux gazeux très faibles (de l'ordre de  $10^{-2}$  ml/min/m<sup>2</sup>) mais également plus importants (de l'ordre de  $10^{-1}$  ml/min/m<sup>2</sup>), en obtenant une bonne cohérence entre les valeurs observées.



**Figure 4.40 : Flux volumique global relevé le long de l'axe d'écoulement et sur la transversale à la source**

Le flux volumique total mesuré (TCE + PCE) varie dans une plage allant de 0 à 3,1 ml/min/m<sup>2</sup>. Le flux total mesuré, relativement important de part et d'autre de la source, décroît régulièrement avec la

distance, jusqu'à 6 m, sans que l'on puisse percevoir dans quel sens s'écoule la nappe (pas de phénomène d'accumulation au niveau de l'aval de la source sur l'axe). A noter que le flux total sur la transversale est plus important à proximité de la source que le même flux mesuré dans le sens de l'écoulement : à 2 m de distance de la source, sur l'axe, le flux est de l'ordre de 0,1 ml/min/m<sup>2</sup> alors qu'il est supérieur à 0,2 sur la transversale, à la même distance. D'après ces résultats, et contrairement à l'hypothèse émise suite aux mesures de flux à l'aide du caisson de l'IFARE, il semblerait que le corps d'imprégnation puis le panache de vapeurs se soient mieux développés dans le sens transversal que longitudinal.

### *Comparaisons et discussion*

La comparaison entre les deux approches de l'IFARE (flux déterminé par mesure à l'aide de la chambre à flux et flux calculé en appliquant la loi de Fick) a été réalisée pour plusieurs points à différentes distances de la source et plusieurs dates. Sur les courbes des Figure 4.34 et Figure 4.36 (flux calculés aux différentes sections) nous avons placé les mesures réalisées à l'aide du caisson de l'IFARE, situé à 1,5 m de la source, sur l'axe d'écoulement. Les valeurs des flux mesurés sont en bon accord avec les flux calculés, avec une légère tendance à la surestimation et la différence moyenne entre flux mesurés et calculés est de 30% environ pour les deux composants. Les flux de TCE décroissent rapidement après avoir atteint leur maximum et les flux de PCE atteignent quant à eux leur maximum entre 20 et 50 jours, ceci du fait de l'évolution du rapport de masse de TCE et PCE dans la source. Lors de l'essai avec le TCE seul (Jellali, 2000), le flux calculé a également été comparé au flux mesuré, les écarts entre les deux valeurs étaient de l'ordre de 1 à 2 g/m<sup>2</sup>/j (jusqu'à 50% d'écart).

Le rapport entre les flux mesurés et calculés est présenté dans le Tableau 4.7. Nous notons de manière générale une assez bonne concordance entre les deux approches. Il y a cependant quelques points où le rapport entre la mesure et le calcul du flux est supérieur à 2, notamment à proximité de la zone de déversement, plus souvent pour le PCE que pour le TCE.

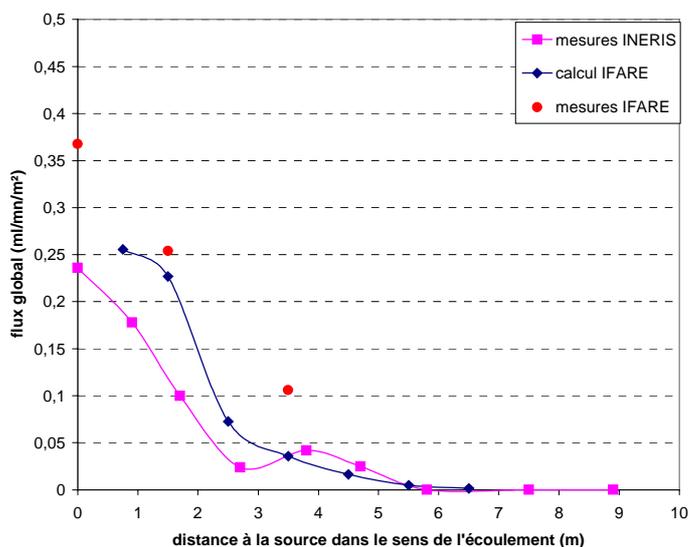
Le calcul du flux théorique fait intervenir les concentrations en mg/l à 0,25 et 0,50 m de profondeur. La source d'erreur possible sur ces termes peut provenir de la conversion des ppmv en mg/l faisant intervenir la constante de Henry. En effet, une modification de 1°C dans la température peut engendrer une erreur de 5,6% dans la détermination de la constante de Henry.

La mesure du flux par le caisson fait intervenir plusieurs aspects expérimentaux dont l'efficacité de l'adsorption sur les charbons actifs mais également de l'extraction de ces solvants délicate pour les faibles teneurs (L'incertitude maximale sur la mesure de nos gammes de concentrations est estimée à 15% pour le TCE et 12 % pour le PCE).

Distance à la source, sur l'axe	Temps (j)	Flux mesuré (g/m <sup>2</sup> /j)		Flux calculé (g/m <sup>2</sup> /j)		Rapport (mes / calc)	
		TCE	PCE	TCE	PCE	TCE	PCE
<b>0,75 m</b>	14	3,86	1,96	2,73	1,26	<b>1,4</b>	<b>1,6</b>
	20	3,71	3,97	2,05	1,36	<b>1,8</b>	<b>2,9</b>
	29	2,35	4,41	1,32	1,66	<b>1,8</b>	<b>2,7</b>
<b>1,5 m</b>	14	2,89	0,87	2,55	0,85	<b>1,1</b>	<b>1,0</b>
	21	2,77	1,43	2,17	0,99	<b>1,3</b>	<b>1,4</b>
	28	1,73	1,05	1,32	1,04	<b>1,3</b>	<b>1,0</b>
	35	0,66	1,39	0,56	0,85	<b>1,2</b>	<b>1,6</b>
	43	0,43	1,19	0,4	0,97	<b>1,1</b>	<b>1,2</b>
	49	0,22	0,38	0,17	0,87	<b>1,3</b>	<b>0,4</b>
<b>3,5 m</b>	14	1,24	0,29	0,42	0,1	<b>3,0</b>	<b>2,9</b>
	21	0,85	0,31	0,46	0,14	<b>1,8</b>	<b>2,2</b>
	28	0,7	0,31	0,39	0,16	<b>1,8</b>	<b>1,9</b>
<b>5,5 m</b>	28	0,19	0,05	0,2	0,05	<b>1,0</b>	<b>1,0</b>

**Tableau 4.7 : comparaison entre les deux approches de détermination du flux de vapeurs vers l'atmosphère**

Nous avons ensuite confronté ces deux approches dites de l'IFARE aux mesures réalisées par l'INERIS par la méthode FID, en comparant des points de mesure situés à différentes distances en aval du corps d'imprégnation sur l'axe de l'écoulement (Figure 4.41). Comme la méthode de l'INERIS donne un flux global de TCE et PCE, pour permettre la comparaison des différents jeux de données nous avons calculé un flux global de TCE/PCE pour les méthodes de l'IFARE, à partir de leurs flux respectifs en tenant compte de leur fraction molaire dans le mélange (63% et 37% pour le TCE et le PCE respectivement) (Cf. 4.2.3.2.).



**Figure 4.41 : Comparaison du flux global évalué par l'IFARE et l'INERIS**

Les valeurs du flux mesuré par l'INERIS sous-estiment de manière générale celles des flux mesurés et calculés par l'IFARE. Entre les mesures par la chambre à flux et par FID, le rapport est de l'ordre de 0,4 quelque soit la distance à la source. Par contre entre les mesures de l'INERIS et les calculs de l'IFARE la tendance est mieux suivie et les valeurs sont plus proches.

Le fait que la méthode FID mesure un flux global et non un flux individuel pour chaque composé a pu influencer les résultats. En effet, dans les hypothèses de travail de l'INERIS les deux solvants ont été injectés en quantités égales, alors que les courbes et points mesurés et calculés par l'IFARE ont tenu compte de la fraction molaire de chaque composé. Le TCE étant présent majoritairement et étant le plus volatil, il contribue fortement au flux global dans notre cas, contrairement aux hypothèses de la méthode FID.

#### 4.3.2.4. Conclusions

Le déversement d'un mélange de solvants chlorés constitué de 65% de TCE et 35% de PCE en zone non saturée de SCERES a montré que lors d'une telle contamination de l'aquifère, l'essentiel du mouvement du polluant se fait sous forme de vapeur (Côme et al., 2002; Bohy et al., 2003). En effet, sur un volume mis en place de 6,4 l, 89% de la masse de TCE et 85% de la masse de PCE sont transférés de la zone non saturée vers l'atmosphère au bout de 104 jours.

Les courbes de concentrations en vapeurs des deux solvants correspondent aux courbes prédites par la loi de Raoult, à savoir que tant que la fraction molaire du TCE est majoritaire dans le milieu, celui-ci se volatilise de manière préférentielle par rapport au PCE. Les flux de vapeurs de la zone non saturée vers l'atmosphère calculés à 1,5 m en aval de la source sont, par exemple, de 3,25 g/m<sup>2</sup>/j pour le TCE et de 1,3 g/m<sup>2</sup>/j pour le PCE après 10 jours, puis de 1 g/m<sup>2</sup>/j pour le TCE et de 1,7 g/m<sup>2</sup>/j pour le PCE après 30 jours.

La propagation des vapeurs de TCE et PCE dans la zone non saturée est due principalement à la diffusion, comme mis en évidence lors des essais sur le TCE seul, et est très influencée par l'advection et les fuites vers l'atmosphère (important gradient de concentration entre la surface et la profondeur).

En cas de propagation passive des vapeurs dans le milieu poreux, la frange capillaire marque une atténuation du transfert de la pollution vers la nappe, tout comme dans les essais réalisés avec le TCE seul. Dans la partie supérieure de la frange capillaire, des concentrations relativement importantes sont observées, dues probablement au partage entre l'eau et les gaz du sol fortement contaminés. Dans sa partie inférieure quasi saturée en eau, le déplacement de la pollution est très ralenti dans la phase aqueuse du fait de la lenteur du processus de diffusion, raison pour laquelle aucune contamination de nappe n'a été mesurée dans la section de mesure transversale à la source.

L'interception de traces dissoutes à 4 mètres en aval de la source montre ainsi deux paramètres importants dans la pollution de l'eau de la nappe à travers la dispersion des vapeurs dans la frange capillaire. D'une part le temps de contact ou de résidence : dans la section transversale à la source, l'eau de la nappe en écoulement n'est en contact qu'avec les seules vapeurs de la partie amont du bassin SCERES tandis que dans la section de mesure située à 4 mètres, presque tout le domaine contaminé par les vapeurs a été en contact avec l'eau de la nappe. D'autre part la dispersion verticale de la nappe : malgré le faible coefficient de dispersion verticale de SCERES, ce processus peut s'avérer important à chaque déplacement vers l'aval de la source de pollution. La pollution existante dans la frange capillaire a tendance à s'enfoncer dans la nappe en fonction de la distance parcourue.

La confrontation de nos mesures et calculs du flux de TCE et PCE sortant de SCERES aux mesures du flux global de l'INERIS est satisfaisante et constitue une validation de ces différentes méthodes de mesure et de calcul du flux, tout en confirmant cette fois encore la prépondérance de la diffusion par rapport aux autres mécanismes de transport de vapeurs de solvants chlorés dans un milieu poreux de type SCERES.

<b>Section 0,75 m</b>	<b>TCE</b>	<b>PCE</b>
Extension latérale du panache de vapeurs (largeur en m)	7	
Extension latérale du panache de traces dissoutes dans la frange capillaire (largeur en m)	5	
Extension latérale du panache de traces dissoutes dans la nappe (largeur en m)	1	
Concentration maximale mesurée dans la zone non saturée (mg/l)	300	93
Concentration maximale mesurée dans la frange capillaire (mg/l)	280	42
Concentration maximale mesurée dans la zone saturée (mg/l)	196	28
Flux de gaz vers l'atmosphère (g/m <sup>2</sup> /j)	3,5	1,7
<b>Section 4 m</b>		
Extension latérale du panache de vapeurs (largeur en m)	7	
Extension latérale du panache de traces dissoutes dans la nappe (largeur en m)	2	
Concentration maximale mesurée dans la zone non saturée (mg/l)	49	10
Concentration maximale mesurée dans la zone saturée (mg/l)	28	79
Flux de gaz vers l'atmosphère (g/m <sup>2</sup> /j)	0,3	0,08

**Tableau 4.8 : Essai 2 - principaux résultats**

#### 4.4. SIMULATION NUMERIQUE DU TRANSPORT DE TCE-PCE A PARTIR D'UNE ZONE SOURCE PLACEE EN ZONE NON SATUREE DE SCERES

Le second essai réalisé sur SCERES, pour lequel la source de pollution a été placée en zone non saturée, a été comparé avec la simulation du développement et de la propagation d'une source de TCE-PCE placée en zone non saturée de SCERES à l'aide du logiciel multiphasique-multicomposant SIMUSCOPP.

##### 4.4.1. Paramètres du modèle

La simulation du transport des vapeurs et traces dissoutes de TCE et PCE au moyen du modèle SIMUSCOPP, à partir d'une source de pollution située en zone non saturée de SCERES, avec prise en compte des éventuels échanges entre phases, est basée sur les courbes de pression capillaire en système diphasique gaz-eau ainsi que sur la perméabilité relative (en fonction des saturations) en système gaz-eau (Cf 3.5.2.).

Dans notre étude, les relations entre pression capillaire et saturation dans des systèmes phase organique-eau et gaz-phase organique sont obtenues à l'aide de la méthode paramétrique de Parker et al. (1987), basée sur les tensions de surface de l'eau et de la phase organique, sur les tensions interfaciales entre phase organique et eau et enfin sur les paramètres de Van Genuchten ( $\alpha$  et  $n$ ) déterminés pour chaque milieu poreux dans un système diphasique gaz-eau (Van Genuchten, 1980). Pour des saturations comprises entre  $S_{wr}$  et  $(1-S_{or})$ , nous avons eu recours au modèle de Mualem-Van Genuchten pour exprimer la perméabilité relative de la phase aqueuse. De la même manière nous avons utilisé ce modèle pour déterminer la perméabilité relative de la phase gazeuse pour des saturations en gaz comprises entre  $S_{gr}$  et  $(1-S_{wr}-S_{or})$ . Au delà de  $(1-S_{or})$  et  $(1-S_{wr}-S_{or})$ ,  $k_{rw}$  et  $k_{rg}$  sont calculés à l'aide du modèle numérique SIMUSCOPP par extrapolation linéaire jusqu'à ( $k_{rw}=1$ ) et ( $k_{rg}=1$ ) (Figure 4.42).

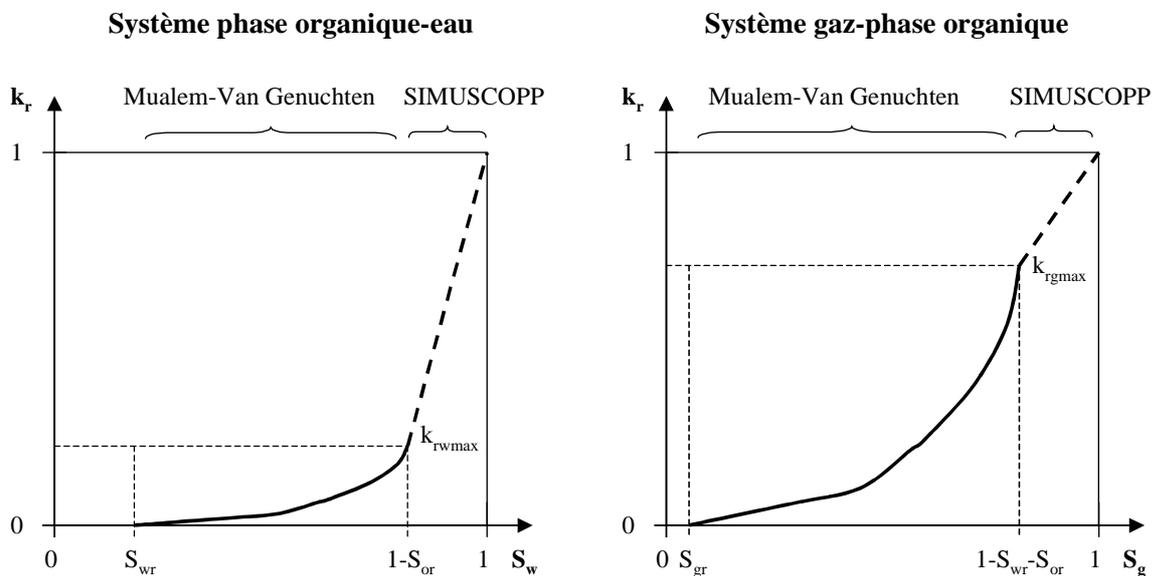
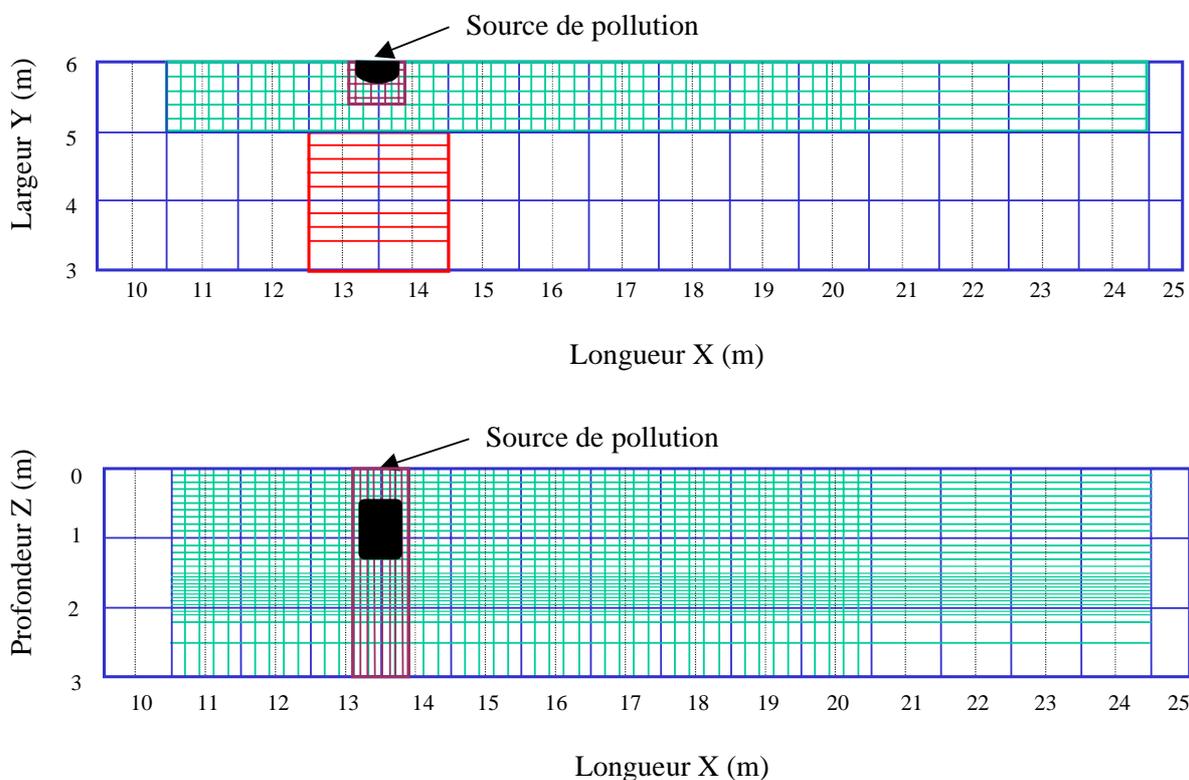


Figure 4.42 : Perméabilités relatives phase organique (NAPL)-eau et gaz-NAPL

##### 4.4.2. Maillage

Le maillage utilisé pour discrétiser l'aquifère SCERES est un maillage cartésien tridimensionnel, avec des affinements locaux réalisés en introduisant trois sous-maillages. Les études précédentes ayant

montré que la propagation des polluants se faisait de manière radiale symétrique, nous pouvons simuler la propagation des polluants uniquement sur la moitié du bassin SCERES, tout en conservant cet élément en mémoire lors de l'établissement des bilans de matière ou du calcul du flux de vapeur. Enfin, le mélange de TCE et PCE ayant été déversé dans la partie aval de SCERES, nous pourrions également nous limiter à cette zone pour la simulation de la propagation de la pollution. Le maillage ainsi créé est présenté dans la Figure 4.43.



**Figure 4.43 : Extrait de la discrétisation de SCERES utilisée dans la simulation numérique**

L'aquifère SCERES a été discrétisé dans la direction verticale selon 36 couches pour le maillage principal (Figure 4.43), selon les épaisseurs suivantes, en m : 1 x 0,5; 1 x 0,3; 1 x 0,1; 12 x 0,05; 15 x 0,1; puis 1 x 0,05; 1 x 0,1; 1 x 0,5; 1 x 1; 1 x 10 et enfin 1 x 200. Ces dernières couches représentant une épaisseur de 211,65 m ont été rajoutées en surface de l'aquifère afin de permettre l'évacuation des vapeurs vers l'atmosphère. Les trois sous-maillages sont ensuite découpés verticalement en 31 couches réparties de la manière suivante (en m) : 1 x 0,5; 1 x 0,3; 1 x 0,1; 12 x 0,05; 15 x 0,1 et 1 x 0,05. La zone comprise entre les profondeurs 1,50 et 2,10 m a été discrétisée de manière plus fine afin de représenter au plus juste les conditions régnant autour et dans la frange capillaire.

Dans la direction horizontale (Figure 4.43), l'aquifère a été discrétisé avec un maillage principal régulier constitué, à partir de l'amont du bassin, de une maille de 0,5 m, une maille de 4 m, 2 mailles de 2 m, 16 mailles de 1 m et une maille de 0,5 m dans le sens de l'écoulement (direction X) et de 6 mailles de 1 m dans la direction transversale (direction Y). Des sous-maillages ont ensuite été réalisés au niveau de la source de pollution et en aval de celle-ci afin de bien simuler la propagation des polluants dans le milieu souterrain. Le premier sous-maillage (subg1, en vert sur la figure), situé entre 3 m à l'amont et 11 m à l'aval de la source suivant l'axe de l'écoulement et sur 1 m dans la direction transversale, est constitué de 50 mailles de 20 cm puis de 4 mailles de 1 m dans la direction X et de 5 mailles de 20 cm dans la direction Y. Le second sous-maillage (subg2, en rouge sur la figure), situé sur la transversale à la source entre 1 et 3 m de l'axe de l'écoulement, comporte 2 mailles de 1 m dans la direction X ainsi que une maille de 40 cm puis 8 mailles de 20 cm dans la direction Y. Enfin, le troisième sous-maillage (subg3, en bordeaux sur la figure), compris dans le premier et centré sur la

source, est constitué de 8 mailles de 10 cm dans la direction X et de 6 mailles de 10 cm dans la direction Y.

Le nombre total de cellules du maillage est de 14952 mailles. Ce type de discrétisation permet d'une part d'affiner localement le maillage au niveau des zones de transfert afin de limiter les effets de la diffusion numérique et d'autre part de diminuer le nombre de mailles et par conséquent, le temps de calcul.

#### 4.4.3. Données physiques et thermodynamiques, conditions aux limites

Les propriétés du milieu poreux et du mélange de solvants chlorés ainsi que les conditions initiales et aux limites introduites dans SIMUSCOPP pour une température correspondant à 10°C, sont présentées dans le Tableau 4.9.

Compte tenu du gradient hydraulique donné de l'ordre de 0,9%, nous avons imposé une charge hydraulique égale à 1,1 m sur toutes les mailles de la limite amont du bassin et une charge égale à 0,88 m sur toutes celles de la limite aval. Une pression de 1 atm a été imposée sur toutes les mailles au niveau de la surface du sol. Le toit de la nappe est situé à une profondeur moyenne de 2 m et la source de pollution est créée en imposant une saturation résiduelle moyenne du mélange TCE-PCE de 3% sur les mailles d'une zone de dimension 0,5 x 0,5 x 1 m environ, donnant un volume total de polluant de 2,59 l. La fraction molaire des deux composés TCE et PCE est fixée à 0,63 et 0,37 respectivement, à l'instant  $t=0$ .

Deux interventions extérieures sont ajoutés à l'écoulement de la nappe SCERES. A  $t=34$ , est introduit un arrosage au droit de la source, d'une durée de 6,5 heures et d'un débit de 2,78 m<sup>3</sup>/j. Puis à  $t=54$  l'écoulement de la nappe de SCERES est arrêté jusqu'à  $t=61$ .

La source de pollution a été créée en plaçant des cellules d'une saturation résiduelle moyenne en TCE-PCE de 3% dans une zone de 0,5 x 0,5 x 0,9 m, à partir d'une profondeur de 0,40 m et jusqu'à 1,30 m, à 11 m du bac aval et 6 m des parois latérales, comme indiqué sur la Figure 4.43. Le volume de solvants correspondant est ainsi de 1,3 l sur la portion du bassin prise en compte pour la simulation, soit 2,6 l sur l'ensemble du bassin.

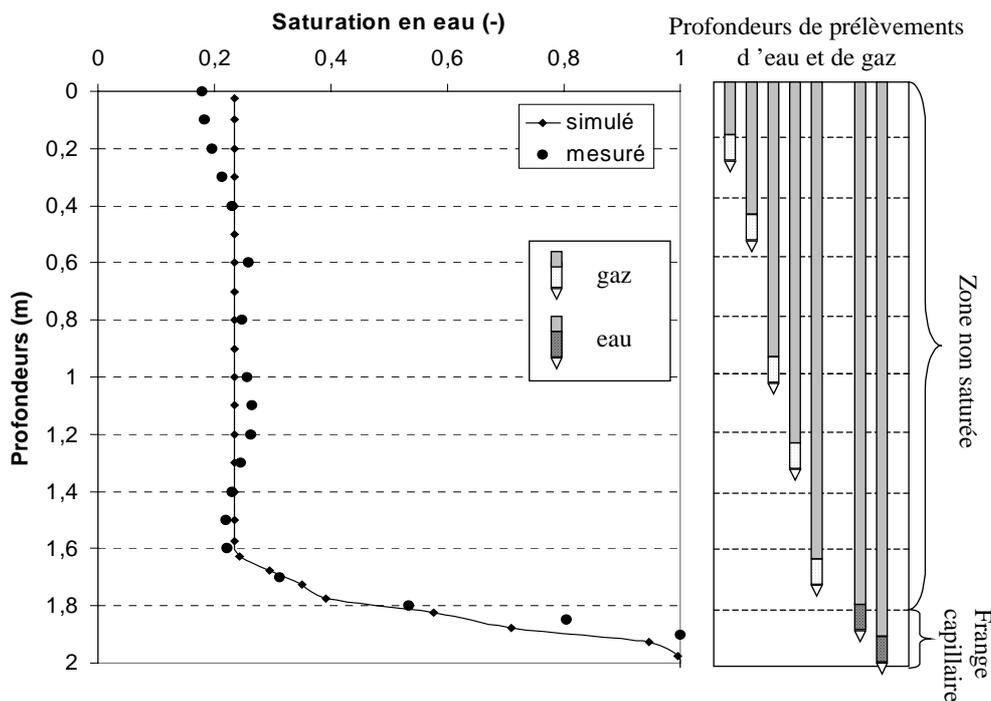
<b>Propriétés du milieu poreux et des NAPL</b>	<b>Unités</b>	<b>Valeurs</b>
Conductivité hydraulique dans la couche 1	m/s	$6 \times 10^{-3}$
Conductivité hydraulique dans les couches 2-30	m/s	$8 \times 10^{-4}$
Porosité	-	0,40
Tortuosité	-	1,8783
Compressibilité de la roche	bar <sup>-1</sup>	$1,45 \times 10^{-4}$
Dispersivité longitudinale	m	0,01
Dispersivité transversale	m	0,001
Saturation Irréductible en eau $S_{wr}$	-	0,235
Saturation résiduelle en NAPL en zone non saturée	-	0,03
Saturation résiduelle en NAPL en zone saturée	-	0,12
Saturation résiduelle en air	-	0
<b>Conditions aux limites et initiales</b>		
Pression de référence du gaz à la surface du sol	bar	1
Pente du toit de la nappe	-	0,0091
Charge hydraulique fixée à la limite amont	m	1,1
Charge hydraulique fixée à la limite aval	m	0,88
Température moyenne dans l'aquifère	°C	10
<b>Paramètres pour les relations constitutives</b>		
Perméabilité relative maximale de la phase aqueuse à saturation résiduelle en NAPL $K_{rwmax}$	-	0,49
Perméabilité relative maximale de la phase gazeuse à saturation résiduelle en NAPL $K_{rgmax}$	-	0,80
Paramètres de Van Genuchten : n	-	4,23
$\alpha$	cm <sup>-1</sup>	0,11
Pression capillaire maximale pour un système gaz/eau	bar	0,04
Pression capillaire minimale pour un système gaz/eau	bar	0

**Tableau 4.9 : Paramètres de la simulation numérique**

#### 4.4.4. Concentrations en TCE et PCE simulées

La représentation de l'évolution des concentrations en solvants dans la zone non saturée et la frange capillaire nécessite impérativement une définition adéquate du profil de saturation en eau, introduite dans SIMUSCOPP sous forme d'une table de pression capillaire en fonction de la saturation en gaz (Cf. 3.4.1.). La Figure 4.44 représente le profil de saturation en eau mesuré sur SCERES par TDR ainsi que le profil simulé, utilisé pour les calculs.

Les courbes de sortie du TCE et du PCE sont calculées pour de nombreuses localisations mais seuls quelques points représentatifs seront exposés ici.

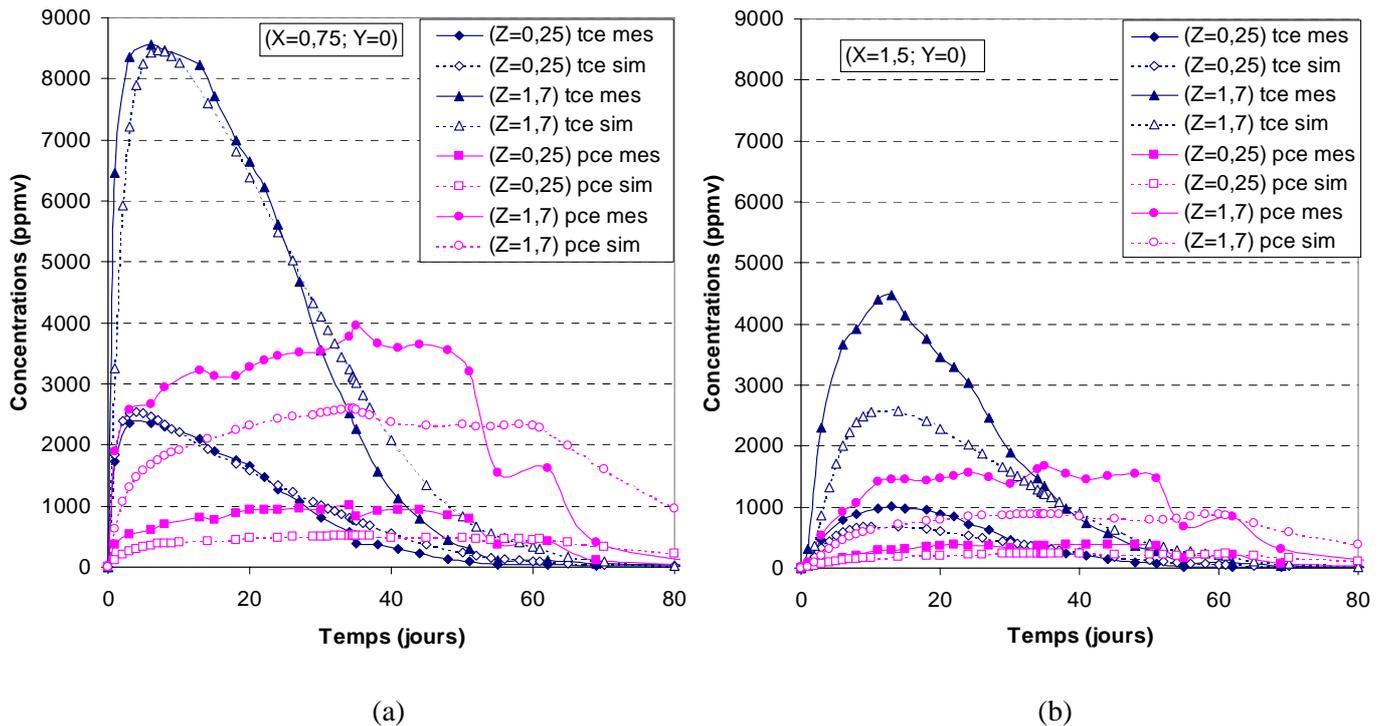


**Figure 4.44 : Profils de saturation en eau mesuré et simulé et profondeurs de prélèvements dans SCERES**

#### 4.4.4.1. Dans la zone non saturée

De manière générale, les courbes de concentration en TCE et PCE dans les gaz du sol sont bien approchées par la simulation sur tout le domaine, le phénomène de volatilisation préférentielle du TCE est très bien représenté par SIMUSCOPP. Cependant l'impact de l'arrêt de l'écoulement de la nappe se traduisant par une décroissance rapide des concentrations en PCE mesurées, n'est guère visible sur les courbes simulées. L'interprétation des résultats portera essentiellement sur les 50 premiers jours de l'essai.

Les concentrations simulées et mesurées à des profondeurs de 0,25 et 1,7 m, à 0,75 m (a) et 1,5 m (b) de la source sont présentées en Figure 4.45. La simulation représente bien l'allure des courbes de sortie mesurées mais, particulièrement pour le PCE à une profondeur de 1,7 m près de la source et pour le TCE à une distance de 1,5 m de la source, les concentrations simulées sous-estiment légèrement les concentrations mesurées. Cette sous-estimation pourrait notamment être due à une forte volatilisation des solvants dans la simulation lors des premiers jours de l'essai.



**Figure 4.45 : Concentrations simulées de TCE et PCE dans la zone non saturée à 0,75 (a) et 1,5 m (b) transversalement à la source, à 0,25 et 1,7 m de profondeur**

L'infiltration de la lame d'eau issue de l'arrosage ne semble pas avoir autant d'impact sur les courbes de sortie simulées dans la zone non saturée que sur celles mesurées. En effet, notamment pour le PCE, nous ne pouvons constater qu'une légère inflexion des courbes de concentration à proximité de la source (Figure 4.45). La même constatation a été faite lors de la simulation des essais réalisés avec le TCE seul (Benremita, 2002) : il semblerait 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 ne subiront qu'une très faible influence lors du passage du front d'eau à travers la partie inférieure de la zone non saturée.

Les profils de concentrations obtenus à proximité de la source et à une distance de 3,5 m sont présentés sur la Figure 4.46 après 14 et 29 jours. La bonne représentation des gradients de concentration dans la zone non saturée est principalement liée à une définition correcte du profil de saturation en eau. En effet, une sous-estimation de la saturation résiduelle en eau implique une forte volatilisation des solvants vers l'atmosphère et donc une sous-estimation des concentrations mesurées.

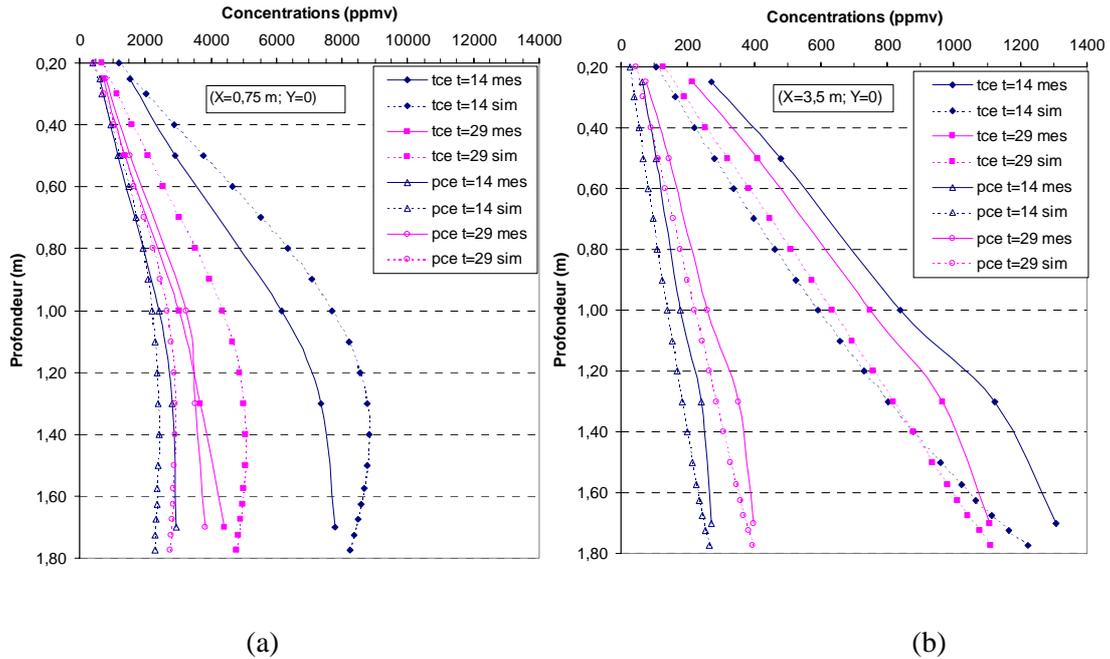


Figure 4.46 : Profils de concentrations en TCE et PCE simulés et mesurés à 0,75 m (a) et 3,5 m (b) de la source, après 14 et 29 jours

#### 4.4.4.2. Dans la frange capillaire

Les simulations des concentrations en TCE et PCE dans la frange capillaire sont comparées aux mesures, prises à des profondeurs de 1,85 m dans la Figure 4.47, pour deux distances transversales à la source jusqu'à 50 jours, le battement de nappe survenu à 50 jours ayant provoqué la désaturation des bougies poreuses. L'évolution des concentrations en solvants est bien représentée par la simulation avec une légère tendance à la surestimation.

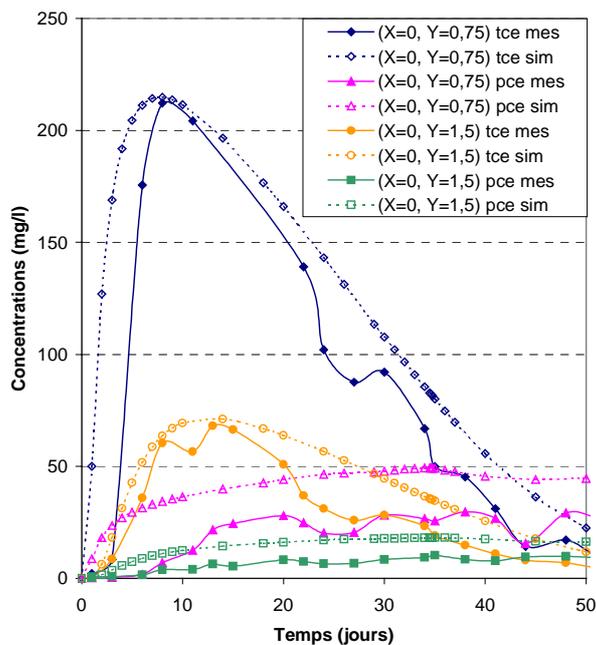
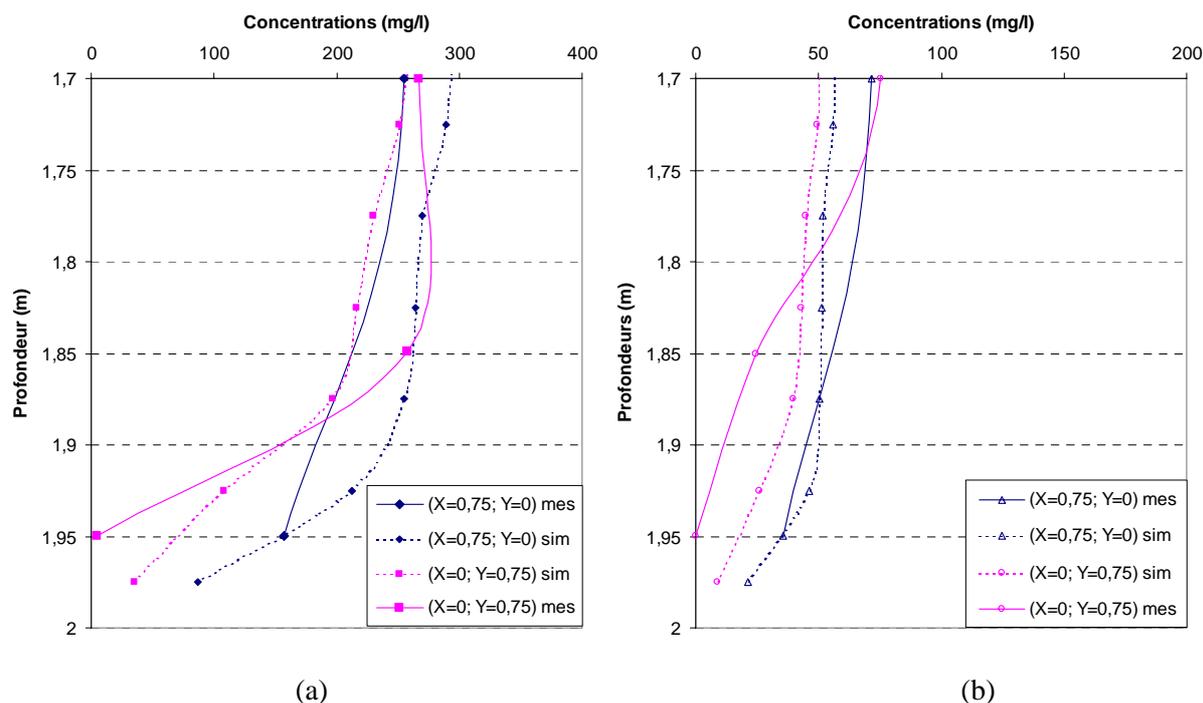


Figure 4.47 : Concentrations en TCE et PCE simulées et mesurées, à 1,85 m de profondeur, à 0,75 et 1,5 m de la source

Afin de décrire plus précisément les transferts de masse de la zone non saturée vers la fringe capillaire, nous avons représenté sur la Figure 4.48 les profils de concentrations en TCE et PCE à 0,75 m en aval et transversalement à la source, entre les profondeurs de 1,7 m et 2 m. Les concentrations en solvants dans la phase gazeuse, exprimées en ppmv ont donc été transformées en concentrations équivalentes dans la phase aqueuse (mg/l) en supposant un équilibre local entre les deux phases. Nous pouvons noter une bonne adéquation entre les mesures et la simulation, particulièrement en aval de la source. Cependant, transversalement à la source, les concentrations mesurées à une profondeur de 1,95 m sont quasiment nulles alors que les concentrations simulées enregistrent encore des valeurs significativement différentes de zéro. Ceci pourrait être expliqué par le fait que la saturation à 1,95 m était plus importante (maximum 5%) que la valeur moyenne utilisée dans la simulation, limitant ainsi la diffusion dans la phase aqueuse.



**Figure 4.48 : Profils de concentrations en TCE (a) et PCE (b) simulés et mesurés après 14 jours à 0,75 m en aval et transversalement à la source**

Une étude de sensibilité de certains paramètres a montré que des variations dans le profil de saturation pouvait sensiblement modifier les concentrations en solvants dans la fringe capillaire (Bohy et al, 2003). A 0,75 m transversalement à la source, les concentrations maximales passent de 200 mg/l à 100 mg/l par exemple si la saturation en eau à une profondeur de 1,85 m passe de 60 à 90%, la diffusion aqueuse étant beaucoup moins importante que la diffusion gazeuse. Par ailleurs, dans cette partie de l'aquifère, caractérisée par un gradient de saturation en eau très important, la plus petite erreur sur la localisation des points de prélèvements (due aux incertitudes sur la localisation des bougies poreuses ou au maillage lui-même) peut être la cause de différences notables entre mesure et simulation. Une erreur de 5 cm de localisation en profondeur peut provoquer une diminution des concentrations jusqu'à 100 mg/l dans la fringe capillaire car la saturation en eau évolue très rapidement dans cette zone.

La dispersivité est également un paramètre très sensible : une diminution de un ordre de grandeur implique une augmentation des concentrations simulées dans la fringe capillaire car le transport vertical des solvants dissous vers la zone saturée est limité.

Une modification du coefficient de diffusion gazeuse correspondant à une élévation de température de 5°C dans la zone non saturée, peut quant à elle provoquer une augmentation des concentrations de 100 mg/l pour le TCE ou de 10 mg/l pour le PCE dans la fringe capillaire. Les variations de la

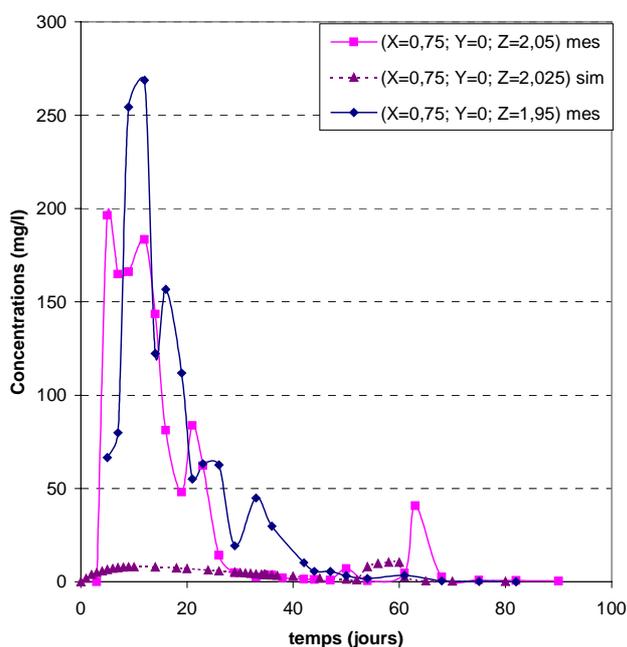
diffusivité aqueuse par contre ne provoquent pas de modifications significatives des concentrations aqueuses ou gazeuses.

Ainsi, comme la sur-estimation des valeurs mesurées dans la frange capillaire ne peut pas être attribuée uniquement aux paramètres considérés dans l'étude de sensibilité, nous pouvons l'expliquer par des pertes de masse survenues durant la prise de prélèvements de traces dissoutes, tout particulièrement pour les faibles concentrations.

#### 4.4.4.3. Dans la zone saturée

Sur la transversale au corps d'imprégnation, la simulation est conforme aux résultats issus des mesures c'est à dire qu'il y a quasi absence de contamination de la zone saturée.

Par contre, à une distance de 0,75 m en aval de la source, à une profondeur de 2,05 m les concentrations maximales mesurées en TCE sont de l'ordre de 200 mg/l alors que les valeurs simulées sont de l'ordre de quelques mg/l seulement (Figure 4.49), le même phénomène étant observé pour le PCE.



**Figure 4.49 : Concentrations en TCE simulée et mesurées en zone saturée, à 0,75 m en aval de la source**

Deux hypothèses sont émises : soit les solvants se sont introduits dans la frange capillaire à partir du corps d'imprégnation et ont atteint la nappe, soit le point de prélèvement n'est pas situé à 2,05 m comme prévu mais à une moindre profondeur, correspondant à la limite supérieure de la zone saturée.

Le fait de ne pas retrouver de valeurs de concentrations élevées en d'autres points de prélèvements peut nous laisser penser qu'il ne s'agit pas réellement d'une intrusion de solvant en phase dans la zone saturée mais plutôt d'une erreur sur le positionnement du point de prélèvement dans la nappe. En outre, les valeurs mesurées à 2,05 m de profondeur sont du même ordre de grandeur que celles relevées à 1,95 m de profondeur (Figure 4.49) : il semblerait donc que le point de prélèvement théoriquement situé dans la nappe soit en fait à la limite supérieure de la zone saturée.

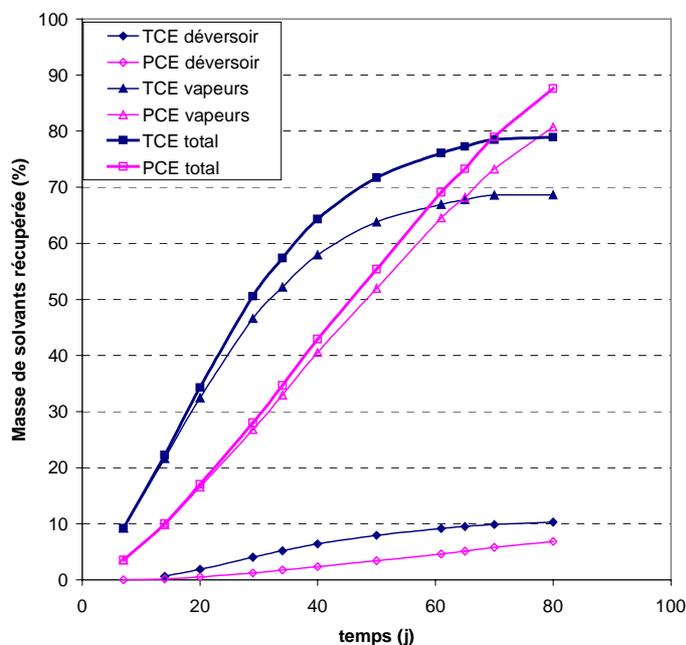
Tout en étant moins importante que dans la frange capillaire, l'influence du positionnement des points de mesure est également remarquable dans la zone saturée : une erreur sur la profondeur de 5 cm se traduira par une variation de 5 mg/l pour le TCE par exemple, non négligeable par rapport aux faibles valeurs (toujours inférieures à 10 mg/l) mesurées.

Enfin, conformément aux mesures, la simulation montre qu'à une distance de 4 m de la source les concentrations sont plus importantes qu'au droit de celle-ci. Cependant, tout comme à 0,75 m de la source, les concentrations mesurées (60 mg/l pour le TCE et 82 mg/l pour le PCE) sont nettement sous-estimées par la simulation sur l'axe de l'écoulement (28 mg/l pour le TCE et 10 mg/l pour le PCE) mais diminuent très rapidement avec l'éloignement latéral.

Ceci pourrait confirmer l'hypothèse de l'intrusion ponctuelle de solvant en phase dans la partie supérieure de la zone saturée, qui se concentrerait autour de l'axe de l'écoulement. En effet, l'étude de sensibilité a révélé que des variations du coefficient de dispersion (de un ordre de grandeur), du profil hydrique (de 4%) ou encore l'incertitude sur la localisation du point de prélèvement ne peuvent pas être à l'origine de concentrations aussi élevées.

#### 4.4.5. Masses transférées vers la nappe et l'atmosphère - Comparaison avec la méthode semi-expérimentale

La simulation de l'évolution du panache des vapeurs ainsi que celui des traces dissoutes va nous permettre d'établir un bilan de masse de l'essai, regroupant la masse de solvants transférée vers l'atmosphère via la zone non saturée ainsi que la masse de solvants ayant franchi la frange capillaire et étant récupérée au déversoir aval.



**Figure 4.50 : Pourcentage simulé de solvants transférés vers l'atmosphère et la nappe et pourcentage total**

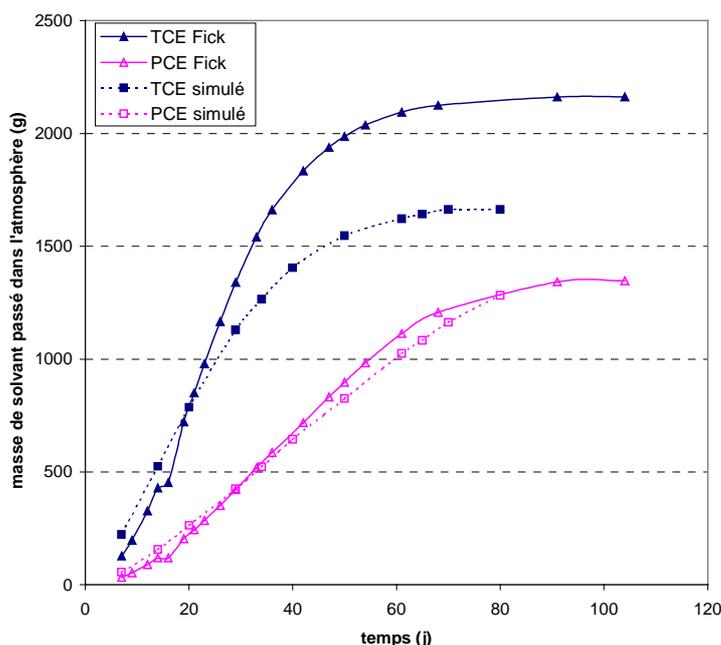
La masse de TCE et de PCE transférée vers la nappe comporte à la fois la masse provenant du transfert des vapeurs vers la phase aqueuse par simple contact avec le toit de la nappe et la masse de solvants entraînée vers la nappe lors de l'arrosage. Nous concentrerons notre étude du transfert de masse vers la nappe sur les 50 premiers jours de l'essai.

La masse de TCE et de PCE recueillie au déversoir (moins de 1%) est nettement inférieure à la masse estimée par la simulation : après 50 jours, environ 8% et 3% de la masse de TCE et de PCE initialement mise en place, sont passés dans la zone saturée (Figure 4.50). Ceci semble concordant avec la masse estimée lors de la simulation des essais avec le TCE seul, qui était de 9% (Benremita, 2002).

Le fait de retrouver plus de TCE que de PCE dissous peut être expliqué par la solubilité de ces composés (en effet, celle du TCE pur est plus importante que celle du PCE pur) et par la composition

même de la source ainsi que la dissolution préférentielle qui en découle (65 % de TCE et 35% de PCE). Comme les concentrations dans la nappe sont très faibles par rapport aux mesures, nous pouvons penser que l'essentiel de la masse de solvants provient de la frange capillaire, qui est, comme nous l'avons vu, fortement contaminée (surestimation des mesures). Effectivement, les zones fortement contributrices à ce transfert de masse dans SIMUSCOPP sont situées autour de l'axe de l'écoulement (2 m d'extension), correspondant au panache de vapeurs fortement contaminé, à la limite supérieure de la zone saturée. Ni l'arrosage ni l'arrêt de l'écoulement de la nappe ne semblent avoir d'impact notable sur ces courbes de pourcentage de masse transférée vers la nappe.

L'estimation, à l'aide de SIMUSCOPP, de la masse de TCE et de PCE transférée vers l'atmosphère jusqu'à la fin de l'essai, est comparée avec le calcul issu de la méthode semi-expérimentale basée sur la loi de Fick en Figure 4.51. Ces résultats figurent d'ailleurs également sur la Figure 4.50 sous forme de pourcentage de la masse injectée.



**Figure 4.51 : Masse de solvants transférée vers l'atmosphère**

Dans les premiers jours de l'essai, la masse de solvants calculée par SIMUSCOPP est très proche de la masse calculée par la méthode semi-expérimentale basée sur la loi de Fick (Cf. 4.3.2.3.), montrant ainsi que le terme diffusif du transport de vapeurs semble constituer la part principale du flux total en comparaison avec le flux convectif jusqu'à 34 jours environ. Ceci reste valable au-delà pour le PCE dont la masse transférée vers l'atmosphère estimée à 80% par SIMUSCOPP à 80 jours rejoint la masse calculée par la méthode semi-expérimentale. Pour le TCE après 34 jours, la simulation sous estime le calcul de la masse s'échappant vers l'atmosphère basé sur la loi de Fick. Les concentrations dans les gaz du sol étaient sous-estimées par la simulation à partir d'une distance de 1,5 m de la source (de 20% à une profondeur de 0,25 m) : la masse évacuée vers l'atmosphère est donc également inférieure à celle calculée par la méthode semi-expérimentale, qui se base sur les concentrations mesurées dans les gaz du sol.

Le bilan de masse total établi par SIMUSCOPP est constitué de la masse de solvants passée dans la zone saturée ainsi que de la masse de solvants transférée vers l'atmosphère (Figure 4.50). Après 80 jours, 79% de la masse de TCE et 87% de la masse de PCE initialement injectées dans la source ont quitté la zone non saturée.

#### 4.4.6. Conclusions

Dans ce second essai sur le bassin expérimental SCERES, nous avons étudié la migration des vapeurs de TCE et de PCE à partir d'une source (constituée de 65% de TCE et 35% de PCE) située en zone non saturée ainsi que leur transfert vers l'atmosphère ou la nappe. Cet essai a également fait l'objet d'une modélisation mathématique à l'aide du modèle multiphasique, multicomposant SIMUSCOPP, que nous avons ensuite confronté aux résultats expérimentaux basés sur les échantillonnages de gaz dans la zone non saturée et de traces dissoutes dans la frange capillaire et la zone saturée, ainsi que sur les mesures du flux de solvants à la surface du sol (Côme et al., 2002; Bohy et al., 2003).

Des mesures régulières de la concentration en gaz à 5 profondeurs et différentes distances de la source nous ont permis de calculer, grâce à l'application de la loi de Fick, le flux de vapeurs s'échappant de la zone non saturée vers l'atmosphère puis de les comparer aux résultats de la simulation. Cette confrontation a confirmé que l'évolution temporelle des flux de vapeurs suivait la loi de Raoult en fonction du rapport TCE-PCE dans la source de pollution. De plus, les courbes de flux établies pour différentes distances à la source coïncident de manière satisfaisante avec les flux mesurés à l'aide de la chambre à flux de l'IFARE ou de la chambre à accumulation de l'INERIS.

La masse de vapeurs s'échappant de SCERES calculée par SIMUSCOPP est proche du bilan calculé analytiquement, notamment pour le PCE, indiquant que le flux diffusif semble être le principal processus de transport de vapeurs de solvants chlorés dans la zone non saturée vers l'atmosphère par rapport au flux convectif.

La simulation de la propagation des vapeurs par SIMUSCOPP a en outre mis en exergue quelques limitations de la modélisation, notamment la surestimation des concentrations à proximité de la source et leur sous-estimation loin de la source, influençant de ce fait le transfert de masse de la zone non saturée vers l'atmosphère mais également vers la nappe.

Enfin, nous avons noté qu'une prise en compte adéquate du profil de saturation en eau dans la zone non saturée était un point déterminant pour la réussite de la modélisation et permettait une meilleure représentation des profils de concentrations dans la zone non saturée.

---

## Chapitre 5. CARACTERISATION DE ZONES SOURCES DE TCE A L'AIDE DE TRACEURS BISOLUBLES

---

### 5.1. ETAPES PREPARATOIRES A LA MISE EN ŒUVRE DES TRACEURS BISOLUBLES SUR SCERES

#### 5.1.1. Avant-Propos

Les travaux réalisés sur les traceurs bisolubles font suite à une première étude menée par Anjou Recherche et IFP pour le compte de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie en 1999 (Appay et al., 1999). Cette étude vise à démontrer en laboratoire la faisabilité de la technique des traceurs bisolubles développée aux USA (Jin et al., 1995 et 1997).

Les traceurs testés sont deux alcools : l'Isopropanol (ipa) et le 4-Méthyl 2-Pentanol (4m2p) qui ont un coefficient de partage de 0 et 4 respectivement avec le PCE.

Les critères de choix ayant permis de retenir ces deux traceurs sont les suivants :

- partage important mais réversible du 4m2p entre le PCE ou le TCE et l'eau
- solubilité nulle ou quasi nulle de l'ipa dans le PCE ou le TCE
- facteur de retard satisfaisant pour le couple 4m2p/ipa appliqué au PCE ou au TCE
- possibilité d'analyse fine des traceurs en chromatographie en phase gazeuse (CPG)
- toxicité limitée et manipulation peu dangereuse
- prix peu élevé

Ce rapport conclut que la technique du traceur bisoluble paraît "prometteuse pour confirmer et localiser la présence de polluants chlorés dans les nappes phréatiques. Mais l'imprécision obtenue lors du calcul théorique de la saturation résiduelle en PCE montre quand même les limites d'une détermination précise de la quantité de solvants en phase liquide.(...) Néanmoins, on peut espérer une restitution d'un ordre de grandeur, ce qui est déjà un progrès notable par rapport à la méconnaissance totale des volumes en place." Les auteurs proposent également de "réaliser une phase pilote dans un bassin expérimental contrôlé qui constituera un test grandeur nature dans un milieu dont l'homogénéité est garantie et où la source de solvants résiduels est localisée, soit une réelle validation de ces méthodes."

Au vu de ces résultats et dans le cadre de la convention inter-agences n°99/928/07/589 portant sur l'Etude du comportement des solvants chlorés dans le milieu souterrain, nous avons choisi d'étudier l'aptitude de cette méthode à localiser et quantifier une pollution par TCE de faible saturation, sur le bassin expérimental SCERES, à l'aide des traceurs isopropanol et 4-méthyl 2-pentanol.

#### 5.1.2. Détermination des coefficients de partage

Nous avons, dans un premier temps, déterminé les coefficients de partage des alcools ipa et 4m2p avec le TCE en réacteur fermé (Cf. 3.2.1.), en faisant varier la durée d'agitation, la concentration des traceurs ainsi que la température.

Nous avons testé l'influence du temps de contact entre les deux phases sur la valeur du coefficient de partage, en optant, dans les mêmes conditions de concentration et de température, pour des temps d'agitation de 15 min, 1, 2, 3 et 5 heures. Chaque configuration a été testée sur 3 échantillons. Pour ces

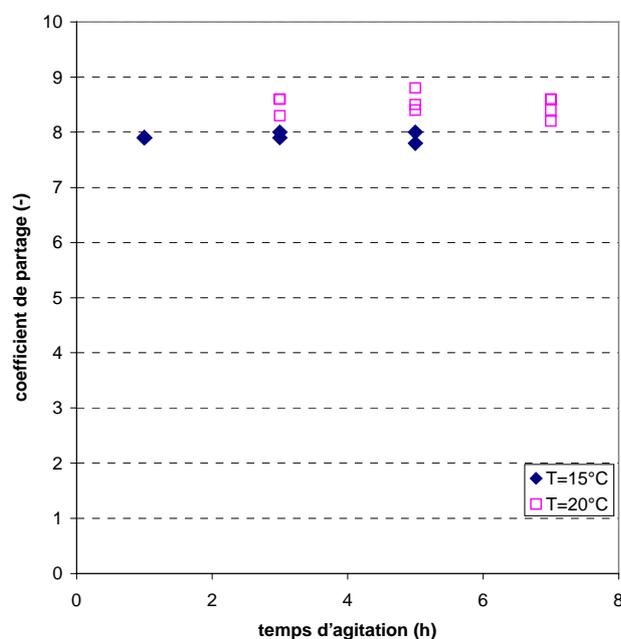
différentes durées d'agitation le coefficient de partage reste le même, l'équilibre est donc atteint dès 15 minutes dans ces conditions d'agitation.

Nous avons également réalisé des essais avec des concentrations initiales variant entre 400 et 800 mg/l, à température constante. Pour toute la gamme de concentrations, le coefficient de partage du 4m2p est de 7,9 et celui de l'ipa est de 0,1. Le coefficient de partage n'est donc pas ici, dans cette gamme de concentrations, influencé par la concentration du traceur, comme obtenu par Wise et al. (1999).

Enfin, l'effet de la température a été testé en effectuant des essais pour une même concentration en alcools à 15, 20 et 25°C. Les résultats obtenus montrent que le coefficient de partage du traceur réactif varie de manière significative avec la température (Figure 5.1). Les valeurs moyennes de ce coefficient aux différentes températures sont rapportées dans le Tableau 5.1 :

Température	Kp ipa	Kp 4m2p	incertitudes
15°C	0,12	7,9	0,2%
20°C	0,09	8,5	0,2%
25°C	0,13	10,7	0,2%

**Tableau 5.1 : coefficients de partage de l'ipa et du 4m2p avec le TCE**



**Figure 5.1 : coefficients de partage du 4m2p en fonction de la durée d'agitation**

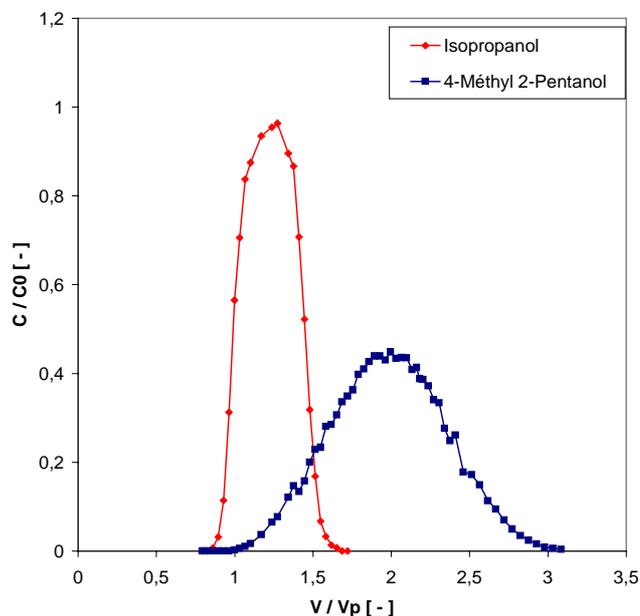
Avant d'aborder une approche sur le site expérimental SCERES, il est indispensable de valider la méthode du traceur bisoluble pour la localisation du solvant TCE à l'aide des alcools ipa et 4m2p sur un modèle de laboratoire de type colonne de dimension plus importante que celle utilisée à l'IFP, c'est à dire d'un diamètre intérieur de 9 cm et d'une hauteur de 100 cm (décrite en section 3.2.2.).

### 5.1.3. Essai préliminaire sur colonne de milieu poreux

Nous avons vérifié dans un premier temps par comparaison avec un traçage de référence (injection d'une solution de NaCl) que les deux alcools ne sont pas retenus sur le sable H2F de SCERES.

Le TCE en phase pure d'un volume de 170 ml, est mis en place au sommet de la colonne. Il s'est ensuite réparti sur toute la hauteur de la colonne de manière homogène, créant ainsi une saturation

résiduelle moyenne de 6,7%. L'analyse des courbes de sortie des deux traceurs montre bien le phénomène de partage du traceur réactif entre la phase aqueuse et la phase organique (Figure 5.2) : la sortie du 4m2p est retardée par rapport à celle de l'ipa. La saturation estimée par la méthode du traceur bisoluble est de 5,8% et le volume de TCE estimé de 188 ml soit une différence de 10% avec le volume introduit dans la colonne.



**Figure 5.2 : Essai préliminaire : courbes de sortie des traceurs ipa et 4m2p**

Cet essai (Baruthio, 2000) nous a permis de vérifier la validité du choix des traceurs pour la localisation et la quantification d'une source de TCE. Cependant, la colonne de sable représente un cas idéal : le milieu est confiné aux limites latérales de la colonne, le TCE est réparti à saturation résiduelle de manière homogène sur toute la colonne, toute la solution de traceurs passe par, et seulement par, la section polluée... L'utilisation de cette méthode sur un site réel implique des difficultés toutes autres comme l'hétérogénéité du milieu poreux, l'hétérogénéité de la zone source, les flux contournants, la dégradation des traceurs...

Une expérimentation sur SCERES (échelle 1) devrait nous permettre dans un premier temps de vérifier l'applicabilité du traçage sur site réel, tout en mettant en évidence ses éventuelles limites puisque de nombreux paramètres physiques sont contrôlables, contrairement au site réel.

## 5.2. LOCALISATION D'UNE SOURCE DE TCE SUR SCERES A L'AIDE DES TRACEURS IPA ET 4M2P

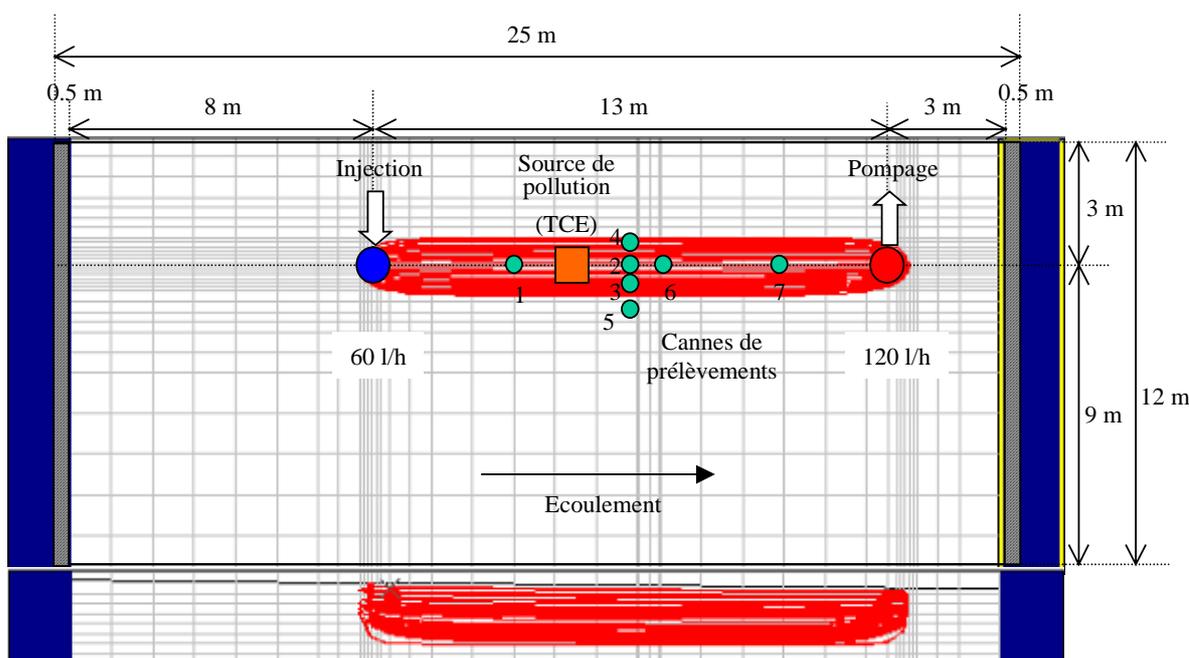
Il a été convenu, en accord avec l'Agence de l'Eau Rhin-Meuse, de réaliser sur SCERES un essai exploratoire de traçage d'une source de TCE de petite taille et de saturation résiduelle de l'ordre de quelques pourcents, localisée entre deux puits d'injection et de récupération de la solution de traceurs, espacés de 13 m afin de se rapprocher au maximum de cas réels de pollution, c'est à dire sans surdimensionnement de la pollution par rapport aux puits d'injection/extraction (Bohy et al., 2001).

Mais avant de passer au traçage proprement dit, nous avons simulé l'écoulement entre le dipôle injection/pompage afin de pouvoir dimensionner l'essai et de rajouter des points de contrôle complémentaires permettant de suivre la propagation des traceurs.

### 5.2.1. Equipement du bassin et dimensionnement de l'essai

Le dimensionnement de l'essai de traçage sur SCERES est réalisé à l'aide du logiciel MODFLOW-MT3D, permettant de calculer les débits d'injection et de pompage offrant une zone d'influence de l'écoulement de la solution de traceur bisoluble limitée à moins de 1m d'extension latérale. En effet, si la zone traversée par le traceur était trop large par rapport à la zone polluée, les courbes de sortie du traceur idéal ipa et du traceur réactif 4m2p seraient peu distinctes et les concentrations diluées, le coefficient de retard serait très faible et il serait impossible de déterminer la saturation et le volume du polluant en place. La section de l'aquifère simulé est de 25 m de long, de 12 m de large et de 3 m d'épaisseur (Figure 5.3). Nous avons défini 42 mailles en x, 32 mailles en y et 8 couches en z. La couche drainante et la zone saturée du milieu principal H2F (entre les profondeurs 1,25 et 3 m) sont divisées en 7 sous-couches de 25 cm chacune, auxquelles est ajoutée une couche de 55 cm d'épaisseur contenant la partie supérieure de la zone saturée ainsi que la frange capillaire.

L'aquifère est supposé horizontal et un gradient hydraulique de 0,92% est utilisé pour les simulations. La porosité des couches 1 à 6 est de 0,4, celle des deux couches plus profondes de 0,38. La conductivité hydraulique verticale et horizontale est fixée à  $4,10^{-4}$  m/s dans les couches 1 et 2, à  $8,10^{-4}$  m/s dans les couches 3 à 6, à  $6,10^{-3}$  m/s dans les couches 7 et 8 et enfin à 100 m/s dans les puits d'injection et de pompage (situés à cheval sur les couches 1 à 5).



**Figure 5.3 : Lignes de courant simulées entre puits d'injection et de pompage et équipement du bassin SCERES**

La simulation consiste à injecter dans un premier temps, durant 15 h, la solution de traceurs dans le puits d'injection puis dans un deuxième temps de l'eau pendant 300 h environ. Les débits d'injection et de pompage permettant de récupérer 99% du produit injecté sans dépasser une extension latérale de 1 m sont ainsi respectivement de 60 l/h et 120 l/h. La simulation de l'écoulement des traceurs nous indique également qu'une partie des particules provenant du puits d'injection n'est pas immédiatement dirigée vers le puits de pompage mais repart d'abord vers l'amont pour ensuite revenir vers l'aval. Il en est ainsi de même au puits de pompage : les particules dépassent le puits puis reviennent en arrière. Ceci provoque une arrivée plus tardive de ces particules, traduite par une courbe de sortie bi ou multimodale. Enfin, la simulation montre que certaines particules tracées passent à la limite de la

couche drainante et peuvent ainsi être amenées plus rapidement au puits de pompage, créant, là encore l'apparition d'une courbe bi-modale.

7 cannes de prélèvement d'eau supplémentaires sont installées sur SCERES entre le puits d'injection et le puits de pompage, comme indiqué sur la Figure 5.3, à différentes distances de la source et plusieurs profondeurs.

Le Tableau 5.2 présente la position des cannes par rapport au point d'injection (origine) et à l'axe de l'écoulement (ox) ainsi qu'en profondeur par rapport au bord supérieur du bassin.

Point	Position X (m)	Position Y (m)	Position Z (m)
injection	0,0	0,0	0,7 -1,3
Canne 1	4,0	0,0	1,45
Canne 2	6,5	0,0	1,45
Canne 3	6,5	0,2	1,45
Canne 4	6,5	-0,4	1,45
Canne 5	6,5	0,6	1,45
Canne 6	7,0	0,0	1,90
Canne 7	10,0	0,0	1,90
Pompage	13,0	0,0	0,5 -1,5

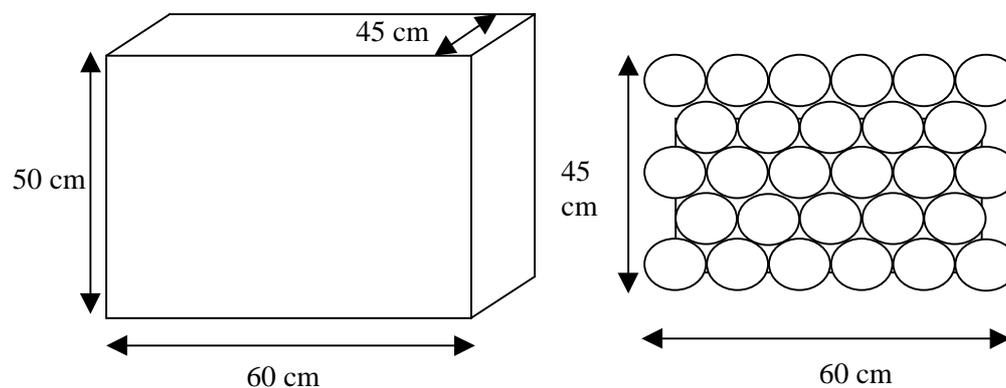
**Tableau 5.2 : Position des points de prélèvements**

### 5.2.2. Mise en place de la source et injection des traceurs

Avant de réaliser l'essai de traçage proprement dit, nous avons testé l'efficacité du dipôle à l'aide d'une solution tracée à l'aide de NaCl.

La source de pollution de forme parallélépipédique (sorte d'écran perpendiculaire au passage des traceurs; Figure 5.4) est réalisée par l'injection de 60 ml de TCE dans 27 cannes d'injection (soit 1,62 l) disposées en quinconce par séries de 5 ou 6 sur un axe, espacées d'une dizaine de centimètres (Cf. 4.2.3.1), afin d'obtenir une imprégnation homogène sur une longueur de 60 cm, une largeur de 45 cm et une hauteur de 50 cm environ (volume total de 135 l).

En supposant que le TCE soit réparti de manière homogène dans ce parallélépipède, la saturation résiduelle moyenne en TCE,  $S_{mr}$ , serait de 3 %.



**Figure 5.4 : Corps d'imprégnation et zones d'influence des cannes d'injection**

Ce corps d'imprégnation est mis en place sur SCERES le 14/10/00 à 5 m du puits d'injection, à 30 cm sous le niveau piézométrique soit entre 1,30 m et 1,90 m de profondeur. Afin de permettre aux traceurs d'arriver à 1 mètre environ de cette source et de réduire les effets de dissolution du polluant par de l'eau ne contenant pas d'alcools, le TCE est mis en place 64 heures après le début de l'injection des

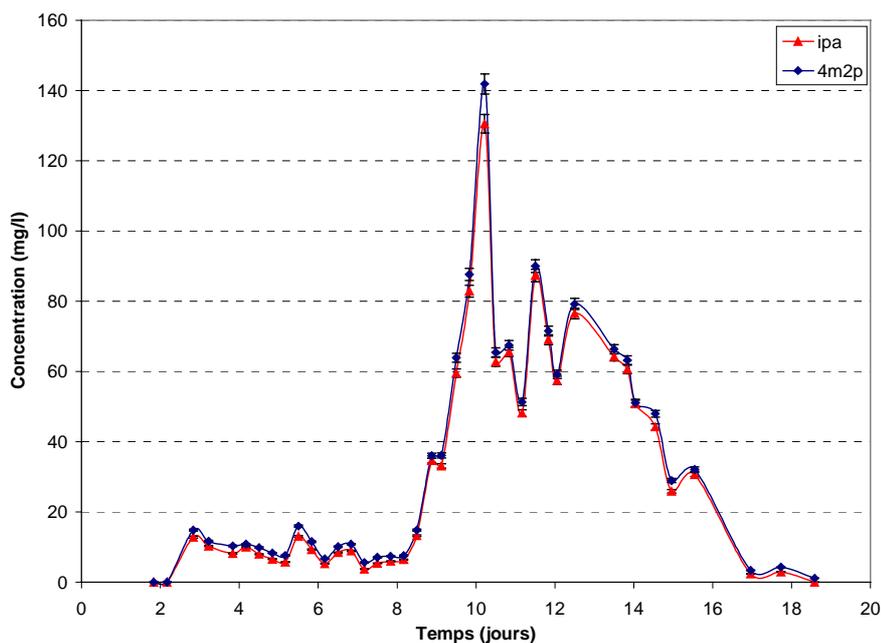
traceurs. L'injection des traceurs a débuté le 11/10/00 pendant une durée de 15 heures. Le volume injecté est de 900 l, représentant une masse d'ipa de 1572 g et une masse de 4m2p de 1600 g. La concentration initiale des traceurs était d'environ 1456 mg/l pour l'ipa et de 1525 mg/l pour le 4m2p.

Lors de l'enfoncement des cannes d'injection du solvant à la profondeur voulue, les orifices de 0,4 mm de diamètre permettant la libération du TCE ont été obstrués par des fines présentes dans le milieu poreux à partir d'une certaine profondeur, nous avons donc eu recours à des pointes percées d'orifices de 1,5 mm de diamètre. Le débit d'injection du TCE est ainsi passé de 6 ml/min à 30 ml/min. Or nous avons observé lors des essais de dimensionnement de ce dispositif d'injection, qu'en cas de débit élevé, le TCE se répartissait latéralement plutôt que verticalement. L'extension latérale réelle de la source est en effet de l'ordre de 120 cm, sur 80 cm verticalement (comme nous l'ont confirmé des prélèvements en divers points), mais à l'intérieur de ce "bloc", la répartition du TCE semble être hétérogène, la saturation résiduelle moyenne de la source passant à une valeur de l'ordre de 0,35%.

### 5.2.3. Résultats

La canne de contrôle située en amont de la pollution permet de vérifier d'une part le bon déroulement de l'injection des traceurs et d'autre part l'absence de dissociation des deux traceurs ipa et 4m2p. L'absence de retard en ce point indique que les traceurs ne sont pas adsorbés sur la matrice poreuse (confirmation de l'expérience en colonne) et que le comportement dispersif du traceur réactif est le même que celui du traceur idéal. Le « non retard » du 4m2p indique également l'absence d'une phase gazeuse piégée dans l'aquifère, qui aurait pu servir de source de rétention (Nelson et Brusseau, 1996). Le bilan de masse à la fin de l'essai est de 93% pour l'ipa et de 96% pour le 4m2p au puits de pompage. L'incertitude sur ces valeurs est de l'ordre de 2%. Le fait de ne pas retrouver toute la masse du traceur idéal pourrait être dû en partie à sa forte dégradabilité.

Les courbes de sortie relevées au puits de pompage (Figure 5.5) sont multimodales : nous pouvons voir l'influence de 3 zones à vitesses différentes : la couche drainante véhicule les particules d'alcools jusqu'au puits de pompage dès le troisième jour après l'injection. La partie anciennement saturée de l'aquifère apporte ensuite la part principale après une dizaine de jours et enfin, la zone supérieure, saturée depuis quelques mois seulement, amène les particules 12 jours environ après l'injection. A noter également un probable effet de contournement des puits, amenant des particules qui proviennent directement du puits d'injection et un peu plus tard, celles qui ont tout d'abord contourné les puits d'injection et de pompage, comme constaté lors de la simulation.



**Figure 5.5 : Evolution des concentrations en traceurs au puits de pompage**

Les deux traceurs sont toujours associés, ce qui confirme leur comportement advectif et dispersif similaire. Cependant, le faible retard correspondant à l'échange du traceur réactif avec la phase organique n'est pas perceptible sur ces courbes de sortie. Les résultats du traçage sont replacés dans un intervalle de valeurs calculé d'après la précision des analyses par CPG qui est de 2% pour la gamme de concentrations observées.

Le Tableau 5.3 présente ces résultats pour les différentes cannes ayant enregistré un certain retard entre le temps de séjour moyen du traceur réactif et celui du traceur idéal ainsi que pour le puits de pompage.

	<b>R</b>	<b>S<sub>n</sub> (%)</b>	<b>V<sub>n</sub> (l)</b>
<b>Canne 2</b>	1,009-1,012	0,12-0,15	1,34-1,64
<b>Canne 3</b>	1,004-1,005	0,06-0,06	0,65-0,67
<b>Canne 7</b>	1,004-1,005	0,05-0,06	0,99-1,35
<b>Pompage</b>	0,991-0,996	-	-

**Tableau 5.3: Résultats du test de traçage d'une source de TCE sur SCERES**

Nous constatons que dans les cannes 2 (à 1,5 m de la source) et 7 (5 m), le volume de polluant est assez bien estimé (1,62 l) mais par contre la saturation résiduelle est bien inférieure à la saturation supposée (0,35 %). Au puits de pompage aucun retard n'est observé, il n'est donc pas possible d'évaluer la saturation résiduelle ou le volume de solvant en place par la méthode retenue.

Afin d'appréhender la saturation résiduelle de manière plus fine, nous proposons de retrancher aux temps de séjour moyen de chaque traceur le temps de séjour moyen entre le puits d'injection et la canne 1 (à 4 m du puits d'injection), ce qui revient à restreindre notre étude à la partie en aval de la pollution uniquement, où les traceurs ont été effectivement en contact avec le polluant.

Les temps moyens de sortie des traceurs deviendront donc :  $t'_{i,c} = t_{i,c} - t_{i,1}$  et  $t'_{r,c} = t_{r,c} - t_{r,1}$

Où  $t_{i,1}$  et  $t_{r,1}$  sont les temps de séjour moyen des traceurs idéal et réactif, établis à la canne 1  
 $t_{i,c}$  et  $t_{r,c}$  sont les temps de séjour moyen des traceurs idéal et réactif, établis à la canne c  
 et  $t'_{i,c}$  et  $t'_{r,c}$  sont les temps de séjour moyen corrigés des traceurs, établis à la canne c

Le Tableau 5.4 présente les résultats de cette correction appliquée aux cannes 2, 3, 7 et au puits de pompage :

	<b>R</b>	<b>S<sub>n</sub> (%)</b>	<b>V<sub>n</sub> (l)</b>
<b>Canne 2</b>	1,027-1,033	0,36-0,41	1,38-1,68
<b>Canne 3</b>	1,004-1,005	0,15-0,16	0,66-0,71
<b>Canne 7</b>	1,007-1,009	0,09-0,12	1,09-1,46
<b>Pompage</b>	0,985-0,990	-	-

**Tableau 5.4 : Résultats du traçage sur SCERES en conditions "corrigées"**

Au puits de pompage il reste toujours impossible de déterminer la saturation ou le volume de polluant. Les particules non chargées sont trop nombreuses par rapport aux particules chargées en alcools masquant ainsi le retard qui aurait pu affecter le traceur réactif.

La variabilité de la distribution de la quantité de TCE injectée dans le corps d'imprégnation où la saturation moyenne est de 0,35% apparaît dans les résultats du Tableau 5.4.

Il convient de noter la représentativité apparente de la canne 2 avec, pour la saturation résiduelle en solvant, un écart moyen de 10% et pour le volume injecté un écart moyen de 6%.

Ce point proche de la source de pollution et dans l'axe de l'écoulement semble être assez représentatif des conditions du site. Par contre, dès que l'on s'éloigne de l'axe d'écoulement, les concentrations en traceurs sont de plus en plus perturbées, probablement diminuées par l'arrivée de particules d'eau non tracée.

Pour la canne 7, également située sur l'axe, le volume de TCE est estimé avec un écart moyen de 21% mais la saturation n'a plus aucun lien avec la valeur moyenne de 0,35%.

#### 5.2.4. Discussion

Dans cet essai exploratoire sur SCERES, l'absence d'un retard au puits de pompage peut être due

- au fait qu'une partie des alcools arrivant au puits de pompage n'a jamais été en contact avec le TCE : arrivée de particules provenant de la couche drainante, particules passées sous le corps d'imprégnation, contournement de la source...;
- au fait que la saturation, qui est déjà faible à l'échelle locale de la source, est très faible à l'échelle du volume de pores traversé par les traceurs;
- à l'étendue du volume concerné par rapport au volume pollué, beaucoup plus importante au puits de pompage que dans les cannes (de l'ordre de 10 fois plus élevé),
- à l'allure de la courbe multimodale obtenue au puits de pompage : en effet, le temps moyen de sortie des traceurs sera beaucoup moins aisé à déterminer que sur une courbe monomodale.

Avant de réaliser un nouvel essai de traçage sur SCERES, nous avons jugé nécessaire de mener de plus amples investigations sur colonne de laboratoire, portant sur l'influence de la répartition du solvant dans le milieu poreux, de la vitesse d'écoulement et de la saturation résiduelle en TCE dans le milieu poreux sur la réponse du traçage.

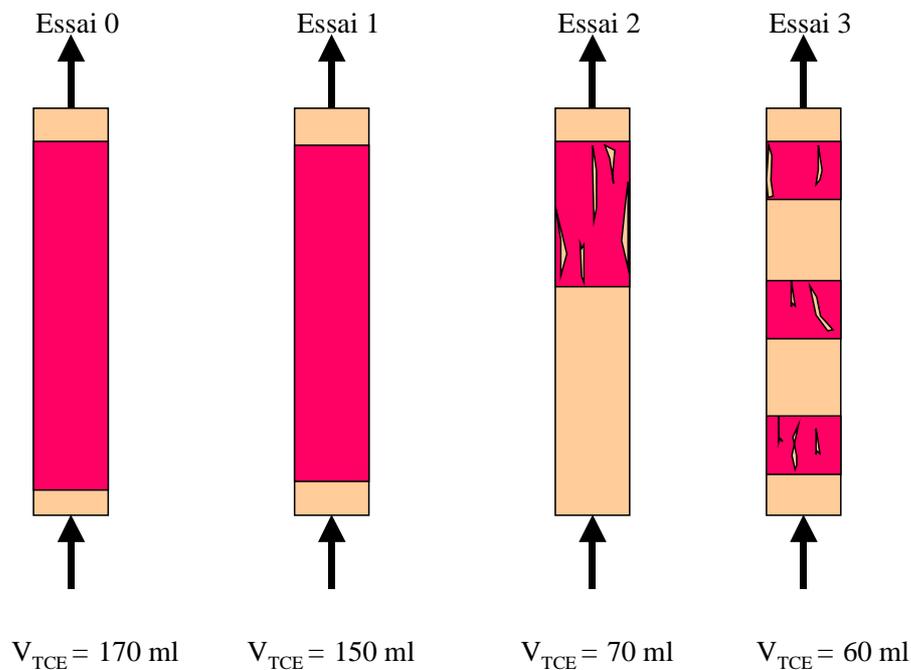
### 5.3. ESSAIS COMPLEMENTAIRES SUR COLONNES DE MILIEU POREUX

#### 5.3.1. Traçages d'une source de TCE à différentes saturations résiduelles

Ces essais complémentaires sont réalisés sur une colonne de laboratoire remplie de sable H2F prélevé sur SCERES. Les caractéristiques et le mode de remplissage de ces colonnes ont été décrits en section 3.2.2. Après saturation en eau de la colonne, le TCE mis en place sous eau au sommet de la colonne pour les trois premiers essais et en différentes profondeurs pour le dernier essai, à l'aide d'une canule de diamètre 4 mm remontée après chaque injection locale.

#### 5.3.2. Caractéristiques des essais

3 nouveaux essais ont ainsi été menés, en faisant varier le volume de TCE, la vitesse d'écoulement ainsi que le mode de répartition du polluant dans la colonne. A ces trois essais nous avons comparé l'essai préliminaire (essai 0), dans le cas duquel toute la colonne était saturée en TCE. Les caractéristiques de ces 4 essais sont reprises dans la Figure 5.6 et le Tableau 5.5.



**Figure 5.6 : configurations des 4 essais en colonne**

Chaque colonne contient un volume défini de TCE (estimé à 1% près), qui mène à des saturations résiduelles en solvant différentes d'un essai à l'autre.

Pour l'essai 0 : le TCE s'est réparti sur toute la hauteur de la colonne; pour l'essai 1 sur 0,9  $V_p$ ; pour l'essai 2 sur 0,3  $V_p$  et pour l'essai 3 en 3 fois 0,1  $V_p$ . La technique du traceur bisoluble étant une méthode intégrant le signal sortant de la colonne, nous nous baserons sur la saturation résiduelle moyenne ou globale de la colonne en TCE pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Celle-ci est calculée en considérant que toute la colonne est contaminée (incertitude 1%), quelque soit la répartition réelle du TCE (Tableau 5.5).

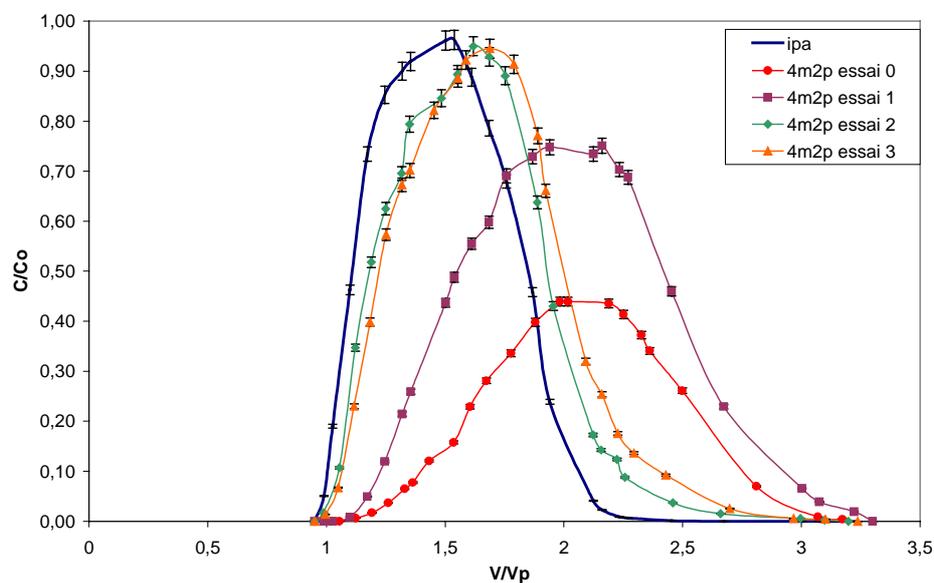
	essai 0	essai 1	essai 2	essai 3
observations	TCE sur 1Vp	TCE sur 0,9 Vp	TCE sur 0,3 Vp	TCE en 3 x 0,1 Vp
température	25°C	15°C	15°C	15°C
Débit d'injection (ml/mn)	17,5	17,5	16,6	17,7
Durée d'injection (mn)	62	114	114	114
Vitesse d'écoulement (m/j)	9,9	9,9	9,4	10
Coef. de partage ipa	0,10	0,10	0,10	0,10
Coef. de partage 4m2p	10,20	8,00	8,00	8,00
Volume de TCE (ml)	170	150	70	60
Saturation résiduelle (%)	6,69	5,91	2,76	2,36
Coefficient de retard (-)	1,73	1,50	1,23	1,19
% masse ipa récupérée	105	100	96	99
% masse 4m2p récupérée	99	105	98	99

**Tableau 5.5 : Caractéristiques des essais de traçage sur colonne**

### 5.3.3. Analyse

Le temps de séjour du traceur idéal ipa est du même ordre de grandeur que le rapport entre le volume de la colonne accessible à l'eau (volume de pores) et le débit, ce qui indique l'absence de chemins préférentiels.

Pour tous ces essais le bilan de masse est satisfaisant : la masse de traceur idéal ipa injectée a été récupérée en sortie de colonne entre 96 et 105% et celle du traceur réactif 4m2p a été récupérée entre 98 et 105%. Nous ne constatons donc ici aucune dégradation du traceur idéal.



**Figure 5.7 : Essais complémentaires : courbes de sortie des traceurs ipa et 4m2p**

La différence ( $\Delta t$ ) entre le temps de sortie de l'isopropanol et du 4-méthyl 2-pentanol est à la fois influencée par le volume de TCE (entre essai 0 et essai 1 par exemple) et par sa répartition (Tableau 5.6). Une variation de 20 ml de TCE entraîne une diminution de cette différence de 40 minutes par exemple (essai 0 et essai 1). Entre les essais 2 et 3, pour un volume de NAPL quasi identique mais une répartition très différente, cet écart passe de 22 à 18 minutes : plus la pollution est hétérogène, dans le milieu poreux, moins l'écart entre les deux traceurs ipa et 4m2p est important.

	<b>Essai 0</b>	<b>essai 1</b>	<b>essai 2</b>	<b>essai 3</b>
$\Delta t$ (min)	109,00	68,91	22,78	18,17

**Tableau 5.6 : Différence entre temps de sortie des traceurs idéal et réactif**

Nous constatons que la saturation résiduelle en TCE estimée par la méthode du traceur bisoluble sous-estime la saturation théorique dès que la totalité de la colonne n'est plus contaminée, allant de 10% pour le premier essai à 32% pour le troisième (Tableau 5.7)

<b>essai 0</b>			<b>Essai 1</b>			<b>essai 2</b>			<b>essai 3</b>		
Théor.	Exp.	%									
6,69	6,86	2.5	5,91	5,33	-10	2,76	2,09	-24	2,36	1,62	-32

**Tableau 5.7 : Saturations théoriques et expérimentales**

Pour les essais 0 et 1 où la colonne est saturée à plus de 90%, le volume de TCE estimé par le traçage est légèrement supérieur au volume mis en place au sommet de la colonne (jusqu'à 10%). Pour les essais 2 et 3 par contre, où le TCE n'est pas réparti sur plus de 30% du volume de pores de la colonne, le volume est sous-estimé de l'ordre de 33% (Tableau 5.8).

<b>essai 0</b>			<b>Essai 1</b>			<b>essai 2</b>			<b>essai 3</b>		
Théor.	Exp.	%	Théor.	Exp.	%	Théor.	Exp.	%	Théor.	Exp.	%
170,00	187,01	10	150,00	150,74	0	70,00	47,27	-32	60,00	40,20	-33

**Tableau 5.8 : Volumes théoriques et expérimentaux**

Le débit d'injection et le coefficient de partage de chaque traceur étant constants entre les essais 1 et 3, l'origine de la sous-estimation du volume ne peut provenir que des temps moyens de sortie des traceurs. Il semblerait que moins l'écart entre le temps de séjour du traceur idéal et celui du traceur réactif est élevé, moins l'estimation du volume de TCE en place soit exacte : entre les essais 1 et 3, l'erreur sur l'estimation du volume passe de 0 à 33%. Entre les essais 2 et 3, la répartition du TCE dans la colonne ne joue plus puisque pour un volume quasiment identique mis en place et une répartition différente, les mêmes valeurs sont retrouvées.

Moins le volume de TCE est important dans la colonne, plus le coefficient de retard expérimental diminue : entre les essais 0 et 2 par exemple, le coefficient de retard passe de 1,75 à 1,19 (Tableau 5.9). De même, plus la configuration est hétérogène, moins le retard est important (essais 2 et 3). Ici encore nous constatons que les valeurs du coefficient de retard expérimentales sous-estiment les valeurs théoriques.

<b>essai 0</b>			<b>essai 1</b>			<b>essai 2</b>			<b>essai 3</b>		
Théor.	Exp.	%	Théor.	Exp.	%	Théor.	Exp.	%	Théor.	Exp.	%
1,73	1,75	1	1,50	1,45	-3	1,23	1,17	-5	1,19	1,13	-5

**Tableau 5.9 : Retards théoriques et expérimentaux**

Le temps de contact des traceurs avec la source de pollution est fonction de la hauteur de la colonne imprégnée de TCE, de la section traversée par le flux de traceurs, de la porosité du milieu et du débit d'injection des traceurs.

	essai 0		essai 1		essai 2		Essai 3	
	ipa	4m2p	ipa	4m2p	ipa	4m2p	ipa	4m2p
temps séjour $t_s$ (min)	145	254	153	222	134	157	138	156
temps contact $t_c$ (min)	68	68	61	61	19	19	21	21
$t_c/t_s$	0,47	0,27	0,40	0,28	0,15	0,12	0,15	0,13

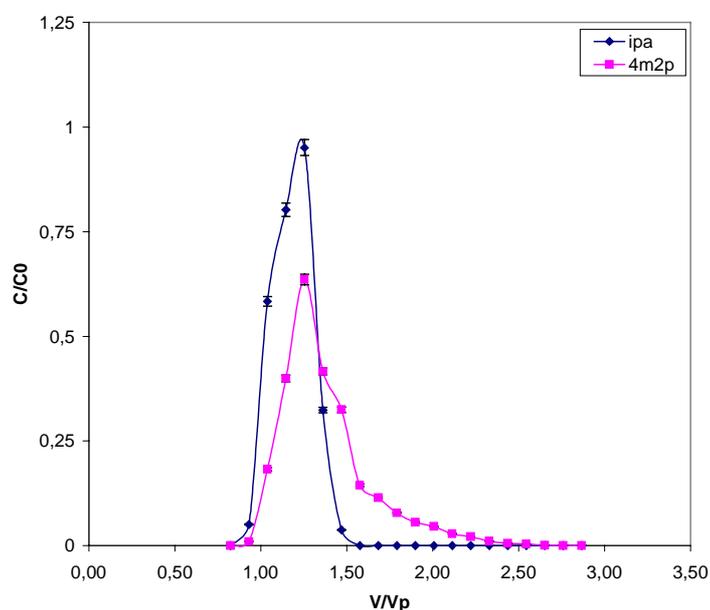
**Tableau 5.10 : temps de séjour et de contact des deux traceurs**

Dans les deux premiers essais, le temps de contact du traceur réactif 4m2p avec le TCE représente environ le tiers du temps de séjour du traceur dans le milieu poreux (Tableau 5.10). Dans ces deux cas, les paramètres  $S_{nr}$ ,  $V_n$  et  $R$  sont estimés à moins de 10 % près.

Pour les essais 2 et 3, le rapport entre le temps de contact et le temps de séjour n'est plus que de 1/8 pour le traceur réactif. Dans ces cas la saturation résiduelle et le volume sont estimés à -30% environ et le coefficient de retard à -5%.

L'optimisation de la méthode du traceur bisoluble passerait donc par une reconfiguration de l'essai de manière à ce que les traceurs soient en contact avec le TCE sur plus du tiers de leur temps de séjour dans le milieu poreux, ce qui n'est pas toujours faisable sur un site réel. Par contre, la vitesse de l'écoulement des traceurs à travers la source de pollution pourrait quant à elle être modifiée.

Nous nous proposons donc de tester l'influence d'une telle variation de la vitesse lors d'un traçage d'une source de 70 ml de TCE à l'aide des traceurs ipa et 4m2p, en adoptant une vitesse d'écoulement de l'ordre de 5 m/j (Figure 5.8), soit la moitié de la vitesse initiale.



**Figure 5.8 : Essai  $v=5$  m/j : courbes de sortie des traceurs ipa et 4m2p**

Le bilan de masse de cet essai est de 101 % pour l'ipa et de 97% pour le 4m2p.

Le volume de TCE en place dans la colonne est estimé à 18% près, la saturation résiduelle à 16% près et le coefficient de retard à 3% près (Tableau 5.11). La diminution de la vitesse d'écoulement des traceurs permet donc d'améliorer les résultats du traçage. En effet, pour un volume quasiment

identique de TCE mis en place dans la colonne pour les essais 2 et 3, le volume et la saturation ne sont estimés que à 30% près environ.

	V TCE (ml)	vit. réelle (m/j)	% masse ipa	% masse 4m2p		Vn (ml)	Sn (%)	R
essai 0	170	9,9	105	99	en place	170,00	6,69	1,73
					estimé	187,01	6,86	1,75
					Ecart relatif (%)	10,01	2,54	101,16
essai 1	150	9,9	100	105	en place	150,00	5,91	1,50
					estimé	150,74	5,33	1,45
					Ecart relatif (%)	0,49	-9,81	96,67
essai 2	70	9,4	96	98	en place	70,00	2,76	1,23
					estimé	47,27	2,09	1,17
					Ecart relatif (%)	-32,47	-24,28	95,12
essai 3	60	10	99	99	en place	60,00	2,36	1,19
					estimé	40,20	1,62	1,13
					Ecart relatif (%)	-33,00	-31,36	94,96
essai 4	70	4,9	101	97	en place	70,00	2,76	1,23
					estimé	57,19	2,31	1,19
					Ecart relatif (%)	-18,30	-16,30	96,75
<b>Incertitudes</b>	2%	4%	3%	12%		8%	5%	7%

**Tableau 5.11 : Récapitulatif des résultats des essais complémentaires avec ipa et 4m2p**

Nous constatons cependant que, malgré la saturation résiduelle en TCE relativement élevée par rapport aux valeurs moyennes mesurées sur site, la sous-estimation reste importante, même lorsque la vitesse de l'écoulement est diminuée (Tableau 5.11). Or l'un des principaux objectifs de cette étude est de parvenir à localiser et quantifier des sources de pollution de saturations résiduelles de l'ordre de 1% à l'aide de la méthode du traceur bisoluble.

Plusieurs auteurs ont proposé d'avoir recours à un réactif chimique ayant un coefficient de partage très élevé lorsque la source de pollution à repérer était susceptible d'être à très faible saturation résiduelle dans le milieu poreux. Il nous semble donc intéressant de réaliser à présent des essais d'applicabilité de la méthode du traceur bisoluble sur des colonnes de milieu poreux à très faible saturation résiduelle en TCE, en utilisant cette fois-ci un traceur réactif ayant un très fort coefficient de partage avec le TCE. Nous testerons également l'influence de la vitesse de l'écoulement sur les résultats du traçage des nouveaux traceurs retenus.

#### 5.3.4. Traçage de zones sources à l'aide des traceurs isopropanol et octanol

L'objectif de ces nouveaux essais de propagation du traceur bisoluble est de tester sur colonne de milieu poreux les performances d'un traceur bisoluble à très fort coefficient de partage pour quantifier le volume et la saturation d'une source résiduelle en TCE à très faible saturation (inférieure à 1%, cas le plus fréquemment rencontré sur sites réels). La réalisation de ces essais préliminaires de laboratoire s'avère indispensable avant toute intervention sur SCERES ou sur site réel.

Meinardus et al. (2002) ont cité le 1-octanol comme étant un composé susceptible de fournir un fort coefficient de partage pour le TCE ou le PCE. Ces auteurs annoncent un coefficient de partage de l'ordre de 420 du 1-octanol pour un mélange de 4 produits TCE, TCA, PCE et graisse. Cet alcool est donc retenu comme nouveau traceur bisoluble dans ces essais complémentaires proposés. Nous devons cependant également garder à l'esprit que cet alcool a une faible solubilité et est aisément dégradé dans un milieu de type aquifère.

La réalisation de ces essais nécessite une phase préparatoire incontournable comprenant la détermination de la solubilité de l'octanol en réacteur fermé, la détermination des coefficients de partage du TCE avec l'octanol en réacteur fermé ainsi qu'un test de rétention sur le milieu poreux de SCERES.

#### 5.3.4.1. Détermination de la solubilité de l'octanol

La solubilité de l'octanol déterminée par (Barton, 1984) est de 540 mg/l. Cependant, lors des études antérieures sur le TCE, il a été constaté une grande variabilité dans les valeurs de solubilité déterminées par différents organismes. Nous avons donc vérifié cette valeur en réalisant des essais en réacteur fermé.

Après une agitation de 24 heures et une phase de repos de plusieurs heures (pour permettre la séparation de la phase aqueuse et de l'octanol non dissous), la solubilité de l'octanol dans l'eau est de 614 mg/l (+/- 7%) à 20°C. Il a été déterminé de la même façon la solubilité de 5 ml d'octanol dans une solution de 250 ml d'eau et 5 ml d'isopropanol. Celle-ci est de 522 mg/l (+/- 5%) à 20°C. L'octanol est donc un peu moins soluble en présence du traceur idéal isopropanol que seul dans la phase aqueuse, compte tenu du phénomène de partage.

#### 5.3.4.2. Détermination des coefficients de partage octanol/TCE

Les coefficients de partage des traceurs ipa et octanol avec le TCE sont déterminés en réacteurs fermés, à l'équilibre, pour différentes températures.

Le coefficient de partage de l'octanol avec le TCE a pu être déterminé au bout de 2h d'agitation : l'équilibre est atteint au bout de ce temps, les valeurs obtenues après 5 et 24h d'agitation étant sensiblement les mêmes. Les différentes valeurs de ce coefficient mesurées à 14 et 20°C sont rapportées dans le Tableau 5.12 :

$C_{ipa}$ (mg/l)	$C_{octanol}$ (mg/l)	T°C (°C)	Nombre échantillons	temps agitation (h)	$K_{ipa}$	$K_{octanol}$	incertitudes
632	410	20°C	3	0,5	0,16	53,00	
632	410	20°C	3	1	0,02	82,00	
474	410	20°C	9	2	0,01	205,00	6%
632	410	20°C	5	5	0,01	199,00	9%
632	410	20°C	3	24	0,01	203,00	7%
474	410	14°C	12	2	0,05	185,00	13%
474	410	14°C	12	5	0,001	208,00	12%

**Tableau 5.12 : Valeurs des coefficients de partage de ipa et octanol avec le TCE**

Le coefficient de partage de l'octanol avec le TCE est de l'ordre de 200 et ne varie pas de façon significative avec la température comme observé pour le 4-méthyl 2-pentanol utilisé précédemment.

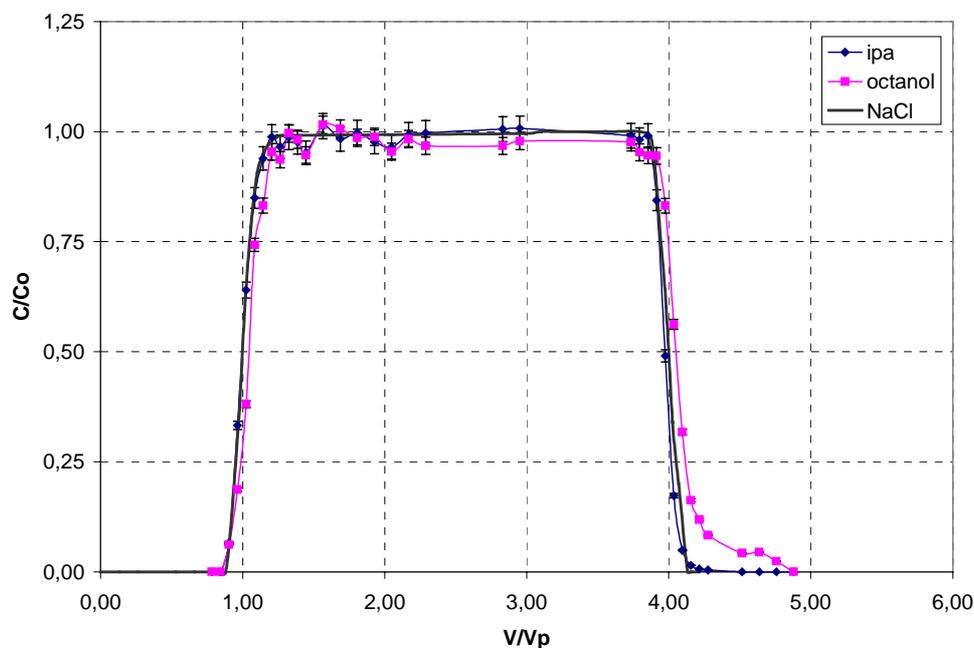
Vu les résultats obtenus pour le TCE, le coefficient de partage de l'ipa et de l'octanol avec le PCE a également été déterminé à 20°C, après une agitation de 5h. Il est de 0,5 (+/- 4%) pour l'ipa et de 151 (+/- 4%) pour l'octanol. Ce couple de traceur pourrait donc également être utilisé pour localiser et quantifier une source de PCE.

#### 5.3.4.3. Test de rétention de l'octanol sur le milieu poreux de SCERES

Avant de passer aux essais de traceur bisoluble en colonne, il est indispensable de vérifier qu'il n'y a pas de rétention de l'octanol sur le milieu poreux utilisé et que cette rétention ne nuit pas à l'interprétation des échanges entre ce traceur réactif et le TCE.

Une solution aqueuse contenant les deux traceurs ipa, octanol ainsi que NaCl est injectée durant l'équivalent de 3 volumes de pores à un débit de 5,3 ml/min (vitesse réelle de 3 m/j) dans la colonne exempte de pollution (Cf. 3.2.2.), suivie d'une injection d'eau pendant plusieurs volumes de pores. Les concentrations initiales de ces trois traceurs dans la solution sont de : 453 mg/l pour ipa, 382 mg/l pour octanol et 1000 mg/l pour NaCl.

Les courbes de sortie de ces traceurs ainsi que les incertitudes sur la mesure des concentrations, sont représentées sur la Figure 5.9 :



**Figure 5.9 : courbes de sortie des trois traceurs NaCl, ipa et octanol, colonne de milieu poreux exempte de pollution**

Le bilan de masse est de 100% (+/- 2.8%) pour ipa et NaCl et de 97% (+/-2%) pour l'octanol. Le comportement de l'ipa est similaire à celui du traceur parfait NaCl, aucun retard n'est observable sur sa courbe de sortie. Par contre, la courbe de l'octanol est légèrement retardée par rapport à celles des traceurs idéaux ipa et NaCl. A noter également un effet de queue de courbe assez important pour l'octanol avec des concentrations inférieures à 10 mg/l dû à la désorption limitée de ce traceur. Le coefficient de retard de l'octanol est de 1,04 mais il peut être considéré ici comme négligeable et les essais de traçage d'une source de TCE à faible saturation résiduelle en colonne peuvent être entrepris.

#### 5.3.4.4. *Traçages de sources de TCE en colonne de milieu poreux*

Initialement, deux essais ont été prévus : pour une saturation résiduelle de solvant de 0,5% et une concentration de traceurs de l'ordre de 400 mg/l, la vitesse d'écoulement est placée à 3 m/j puis à 6 m/j afin de pouvoir aborder l'étude de l'équilibre des échanges entre le traceur réactif et la phase organique.

Le TCE est injecté à 25 cm du sommet de la colonne à l'aide d'une seringue connectée à une canule plongeant à cette profondeur et permettant de mettre le solvant en place sans contact avec l'air. Pour mieux visualiser la migration du TCE, le solvant est coloré à l'aide de rouge organol. Nous avons ainsi mis en place 9,5 ml de TCE dans la colonne, ce qui représente une saturation résiduelle de 0,36%.

Une fois le TCE en place et stabilisé dans le milieu poreux, la colonne est refermée et la solution de traceurs idéal et réactif est injectée par le bas de la colonne, à débit constant et pendant une durée déterminée. L'injection de la solution contenant les traceurs est suivie par un lessivage à l'eau. Des prélèvements de solution et des mesures du débit d'injection sont effectués à l'entrée et à la sortie de la

colonne, avant et pendant toute la durée de l'essai. Nous avons évalué à 1,7 ml le volume maximum de TCE solubilisé durant les essais.

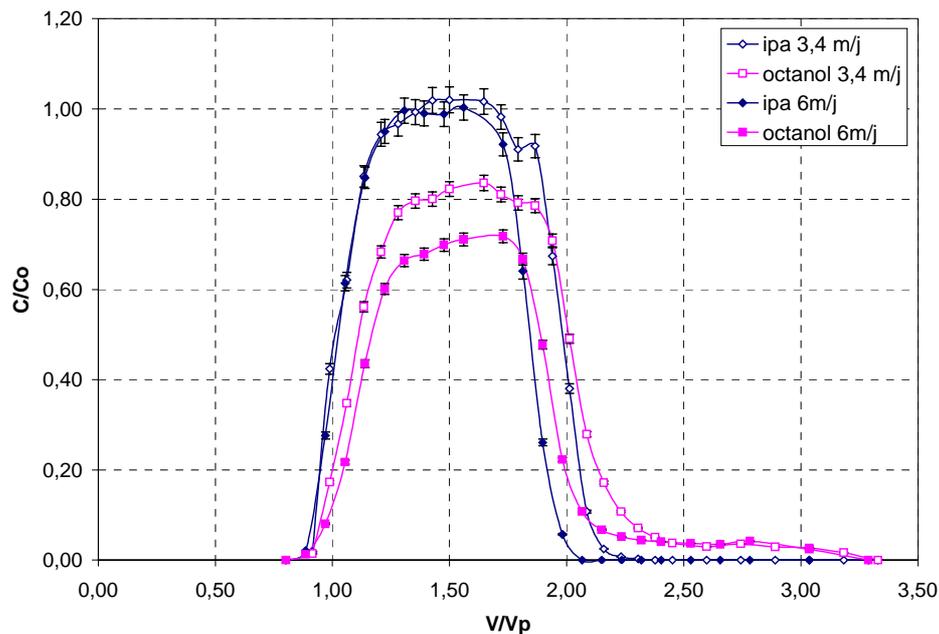
Les caractéristiques et résultats de ces deux essais sont repris dans le Tableau 5.13. Les incertitudes sont valables pour tous les essais complémentaires sur le traceur bisoluble.

	essai a			essai b			incertitudes
température (°C)	20			20			5,0%
volume de TCE mis en place (ml)	9,5			9,5			2,4%
vitesse réelle (m/j)	3,4			6			4,0%
débit d'écoulement (ml/min)	5,3			10,7			4,0%
durée d'injection des traceurs (min)	390 (0,8Vp)			190 (0,8Vp)			<1%
concentration initiale ipa (mg/l)	387,4			356,8			2,8%
concentration initiale octanol (mg/l)	384,3			358,7			2,0%
coefficient de partage ipa	0,1			0,1			2,0%
coefficient de partage octanol	200			200			9,0%
	injectée	récupérée	(%)	injectée	récupérée	(%)	
masse ipa (mg)	904,5	893,9	99	787,7	790,0	100	2,8%
masse octanol (mg)	909,2	780,9	86	775,1	628,8	81	12,0%
	mis en place	estimé	écart relatif(%)	mis en place	estimé	écart relatif (%)	
Vn (ml)	9,50	1,48	-84	9,50	1,45	-85	15%
Sn (%)	0,36	0,05	-85	0,36	0,09	-75	12%
R	1,71	1,11	-35	1,71	1,18	-31	21%

**Tableau 5.13 : caractéristiques et résultats des essais de traçage a et b, à 3,4 et 6 m/j**

Deux types d'incertitudes peuvent être distingués pour tous les essais : les incertitudes liées à l'appareillage et celles liées à la méthode elle-même. Dans les premières sont comprises d'une part les incertitudes sur la température, les volumes mis en place, les vitesses et débits d'écoulement, les durées d'injection et d'autre part les incertitudes, liées à l'analyse par CPG, sur les concentrations en traceurs et coefficients de partage.

La seconde "famille" d'incertitudes est celle liée à la méthode du traceur bisoluble et aux traceurs utilisés, qui se répercute sur les volumes, saturations et retards estimés par le traçage. La plus grande incertitude réside dans le temps moyen de sortie du traceur réactif : l'octanol. En effet, le phénomène de queue de courbe prolongé rend difficile la détermination exacte du centre de masse de la courbe de sortie de ce traceur. Les incertitudes finales sur les volumes, saturations et retards sont en conséquence importantes puisque dans le calcul de chacun de ces paramètres, outre les incertitudes sur le débit d'écoulement et le coefficient de partage, entre en compte ce temps moyen de sortie, entaché d'une grande incertitude.



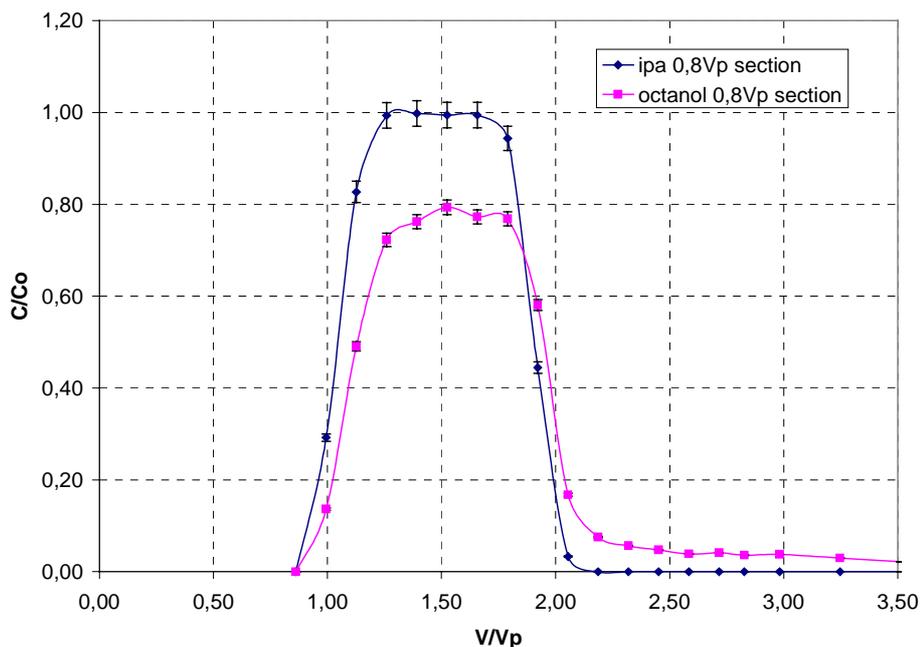
**Figure 5.10 : Courbes de sortie des traceurs ipa et octanol - essais a et b**

La variation de la vitesse d'écoulement appliquée ici ne semble pas avoir d'influence sur les résultats du traçage proprement dits. Les courbes des deux traceurs, dans chacun des essais, sont nettement séparées : le retard de l'octanol est net, même pour la faible saturation en TCE du milieu (0,36%). Cet alcool convient donc bien pour ce test de traçage. Les courbes des traceurs passent par une sorte de palier, dû à la longueur de l'injection, cependant, l'octanol n'arrive pas à atteindre sa concentration initiale, alors que l'ipa l'atteint rapidement. Il semblerait que plus la vitesse d'écoulement est importante, moins les concentrations en octanol sont élevées en sortie de la colonne par rapport à sa concentration initiale, que l'équilibre de partage entre le TCE et l'octanol ne soit pas atteint (temps requis pour obtenir l'équilibre est de 2h).

Les écarts relatifs entre volume de polluant en place et volume estimé par la méthode du traceur bisoluble sont d'environ 80% dans les deux cas de figure. Malgré le net retard observé entre la courbe de sortie de l'octanol et celle de l'isopropanol, les saturations estimées ne représentent que 15% et 25% environ des saturations théoriques.

Une des difficultés à calculer le volume de polluant en place réside dans le fait que la queue de la courbe de l'octanol est très longue. Le produit est restitué très lentement en fin d'expérimentation, à des concentrations souvent de l'ordre de 5 mg/l portant donc une forte incertitude (30% dans cette gamme de concentrations). Il est aussi plus délicat de déterminer le temps moyen de sortie du traceur réactif dans un tel cas de figure..

Lors de ces deux essais, l'injection du solvant a été réalisée de manière ponctuelle et aléatoire au centre de la colonne. Le fait qu'une partie des traceurs soit arrivée à l'exutoire sans passer par le TCE pourrait influencer les résultats du traçage. Nous avons donc réalisé un troisième traçage (Tableau 5.14, essai c), dans les mêmes conditions, pour lequel le TCE est toujours mis en place avec le couple seringue + canule, mais en 5 points sur une même section. Les résultats de cet essai sont résumés dans le Tableau 5.14.

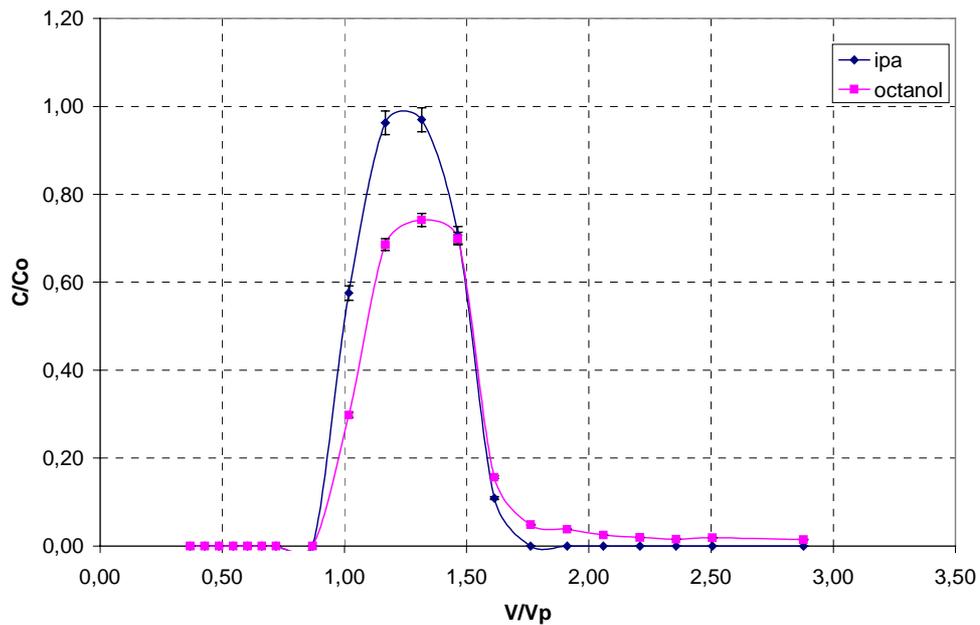


**Figure 5.11 : Courbes de sortie des traceurs ipa et octanol lors du traçage de 9,5 ml de TCE réparti sur toute la section de la colonne (essai c)**

Nous constatons que le mode de répartition du TCE sur la section de la colonne n'affecte pas les résultats du traçage (Figure 5.11). En effet, malgré le net retard observé sur la courbe de l'octanol, le volume et la saturation restent sous-estimés. Par ailleurs, les concentrations maximales en octanol sont toujours à 80% des concentrations initiales alors que pour l'ipa elles arrivent à 100%. Le bilan de masse du traceur idéal est de 100% (+/-2,8%) et le bilan du traceur réactif de 87% (+/-12%).

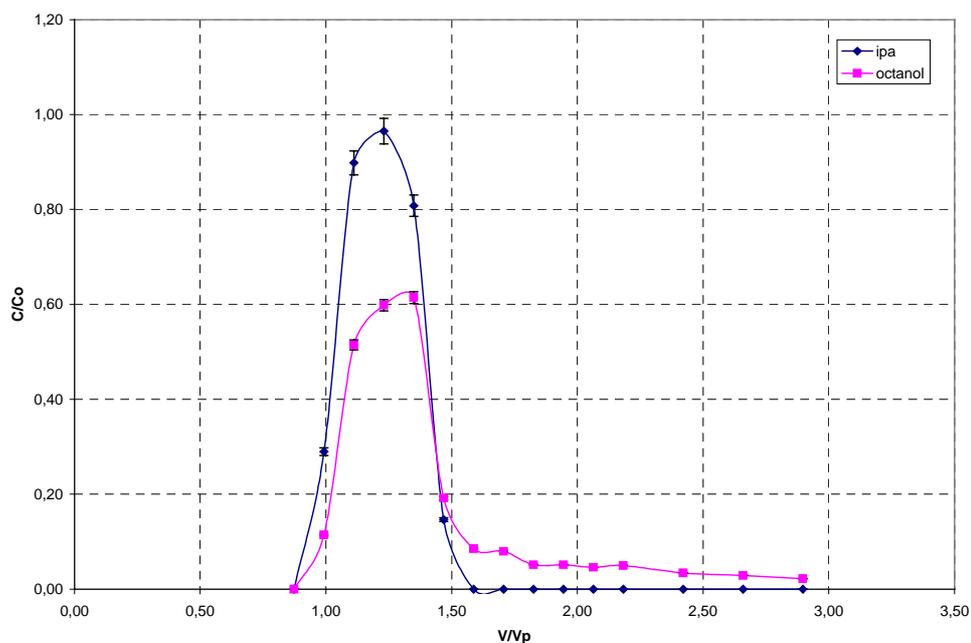
La théorie propose d'injecter les traceurs sous forme d'un pulse sans indiquer la durée ou le volume idéal. Ainsi, le fait que la durée d'injection des traceurs soit de l'ordre de 1 volume de pores peut-il influencer les résultats du traçage ? Dans notre cas la zone source est très peu étendue, il n'est donc pas nécessaire ou recommandé d'injecter la solution contenant les alcools pendant une durée importante. Nous avons sur ces hypothèses, réalisé un quatrième traçage (Tableau 5.14, essai d), en injectant les traceurs pendant 0.4 volume de pores soit environ 100 minutes (Figure 5.12).

Comme pour les autres essais, les courbes de sortie des deux traceurs sont bien décalées, celle de l'ipa atteint la valeur de concentration initiale mais celle de l'octanol ne représente que 75% environ de la concentration injectée. Cependant, la diminution de la durée du pulse d'injection n'a pas contribué à améliorer les résultats du traçage : le volume de polluant est estimé avec un écart relatif de 83% par rapport au volume théorique et la saturation avec un écart de 90% par rapport à la saturation théorique. Toute la masse de l'ipa est récupérée en sortie de colonne par contre seuls 79% de l'octanol sont restitués lors de l'arrêt de l'essai.



**Figure 5.12 : Courbes de sortie des traceurs ipa et octanol lors du traçage de 9,5 ml de TCE, réduction de la durée d'injection des traceurs (essai d)**

La faible saturation en TCE pourrait être un facteur limitant de l'applicabilité de la méthode nous avons donc tenté de l'appliquer à une source de TCE plus importante, d'une saturation de 1,1% (Tableau 5.14, essai e). Cette fois le TCE est mis en place par excavation du sable en milieu saturé, puis le solvant est déposé sous eau et le sable excavé remplacé. Après 3 jours de stabilisation du solvant, la solution de traceurs est injectée pendant 0,4Vp (Figure 5.13). La vitesse d'écoulement de 6 m/j est conservée.



**Figure 5.13 : Courbes de sortie des traceurs ipa et octanol lors du traçage de 30 ml de TCE (essai e)**

Ayant une saturation résiduelle du solvant plus importante, l'écart entre les courbes de sortie de l'ipa et l'octanol devrait être plus important que dans les essais précédents. Mais plutôt que de se décaler vers la droite, la courbe a tendance à s'étaler sur une durée plus importante, avec une traîne très longue. La concentration maximale en octanol n'arrive ici que à 60% environ de la concentration initialement injectée dans la colonne. 99% et 81 % de la masse d'ipa et d'octanol injectée sont restituées en fin d'essai.

Pour cet essai, le volume et la saturation représentent 10% de leur équivalent théorique au moment où l'essai a été arrêté, les concentrations devenant trop faibles pour être mesurées par le chromatographe.

	essai c			essai d			essai e		
température (°C)	20			20			20		
volume de TCE mis en place (ml)	9,5			9,5			30		
vitesse réelle (m/j)	6			6			6		
débit d'écoulement (ml/min)	11,5			10,7			10,7		
durée d'injection des traceurs (min)	195 (0,8Vp)			100 (0,4Vp)			100 (0,4Vp)		
concentration initiale ipa (mg/l)	346,2			357,0			344,5		
concentration initiale octanol (mg/l)	383,8			322,0			270,9		
coefficient de partage ipa	0,1			0,1			0,1		
coefficient de partage octanol	200			200			200		
	injectée	récupérée	(%)	injectée	récupérée	(%)	injectée	récupérée	(%)
masse ipa (g)	769,6	771,9	100	364,1	367,4	101	365,1	360,4	99
masse octanol (g)	853,3	738,7	87	328,4	258,6	79	287,2	232,3	81
	mis en place	estimé	écart relatif (%)	mis en place	estimé	écart relatif (%)	mis en place	estimé	écart relatif (%)
Vn (ml)	9,50	1,91	-80	9,50	1,59	-83	30,00	2,75	-91
Sn (%)	0,36	0,07	-80	0,36	0,04	-90	1,12	0,10	-91
R	1,71	1,14	-33	1,71	1,07	-37	3,27	1,20	-63

**Tableau 5.14 : Caractéristiques et résultats des essais c, d et e**

L'échec de l'application du couple de traceurs ipa-octanol à la quantification d'une pollution à faible saturation résiduelle est liée, outre le fait que la méthode atteigne sa limite, à deux principales difficultés.

D'une part, la difficulté à quantifier les concentrations du traceur réactif en queue de courbe rend malaisée la détermination du centre de masse de cette courbe ou du temps moyen de sortie de ce traceur. Ce phénomène de traînée importante peut être lié à l'octanol lui-même puisque lors du traçage sans pollution une pseudo-traînée est observée, mais également à la répartition non uniforme de la pollution dans le milieu poreux ou encore à la présence de solvant en phase dans le milieu poreux. Du fait de cette queue de courbe prolongée, l'analyse des moments temporels et les estimations du volume de TCE sont compliquées par l'incertitude sur les faibles concentrations mesurées dans cette zone mais aussi éventuellement sur l'extrapolation des données au-delà de cette zone.

La seconde difficulté réside dans le fait que les conditions d'équilibre de partage ne semblent pas être atteintes en colonne : le temps minimum de 2h nécessaire à l'équilibre observé en batch n'est pas atteint lors des essais, ce qui se traduit par un partage incomplet entre l'octanol et le TCE. Le fort coefficient de partage recommandé dans le cas où les saturations à détecter sont très faibles, entraîne par ailleurs une augmentation des contraintes de transfert de masse qui va limiter l'interprétation des données. En effet, plus le traceur réactif a d'affinités avec le solvant, plus la désorption risque d'être limitée par rapport à des traceurs à coefficient de partage moins important.

L'atteinte de l'équilibre de partage semblant être le facteur déterminant de ces tests, nous avons entrepris de réaliser un traçage en colonne en choisissant une vitesse d'écoulement très faible, de l'ordre de 0,25 m/j, afin de permettre aux traceurs réactifs 4m2p et octanol d'atteindre l'équilibre de partage avec le TCE.

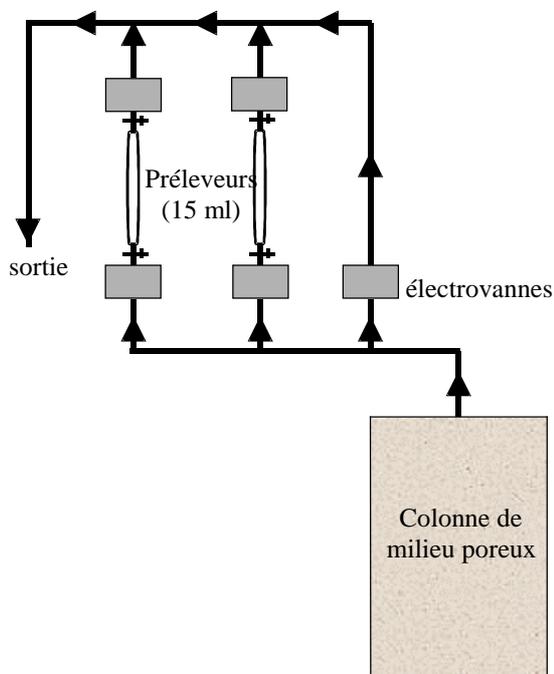
### 5.3.4.5. *Traçage d'une zone source à l'aide de ipa, 4m2p et octanol, à très faible vitesse d'écoulement*

La mise en œuvre de ce traçage à très faible vitesse d'écoulement a nécessité quelques modifications de notre dispositif expérimental. La vitesse d'écoulement adoptée de 0,25 m/j correspondant à un débit de l'ordre de 0,45 ml/min, nous avons adopté l'utilisation d'une pompe à piston de haute précision Pharmacia Biotech P-500, à gamme de débit s'échelonnant entre 1 et 499 ml/h.

D'autre part, l'essai devant durer de deux à trois semaines, nous avons mis au point au laboratoire un système de prélèvement semi-automatisé des échantillons d'eau en sortie de colonne. Le schéma de principe de ce dispositif est repris dans la Figure 5.14.

L'eau chargée de TCE et de traceurs sortant de la colonne est dirigée toutes les 9h30 vers l'un des couples électrovanne+préleveur. L'ouverture et la fermeture des électrovannes est quant à elle pilotée par un programmeur multivoies, programmable pour une semaine.

Les électrovannes sont ouvertes 3 heures avant chaque prélèvement afin de conditionner le préleveur avec l'eau sortant de la colonne. La prise de prélèvement proprement dite dure ensuite près de 35 min. Nous avons vérifié que la perte de masse était négligeable pendant cette durée.



**Figure 5.14 : Schéma de principe du dispositif semi-automatisé de prélèvement d'eau**

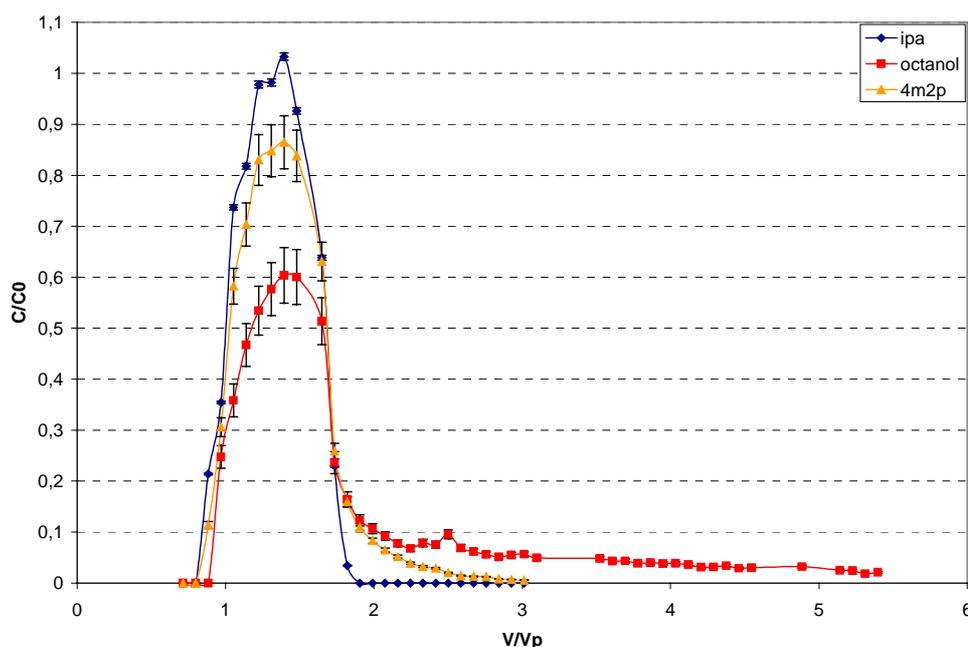
Un volume de 30 ml de TCE est placé dans le milieu poreux, créant ainsi une saturation moyenne de la colonne de l'ordre de 1%. La solution contenant les traceurs ipa, 4m2p et octanol est ensuite injectée par le bas de la colonne à un débit de 0,43 ml/min pendant une durée équivalente à 0,8 Vp. La durée totale de l'expérimentation est de l'ordre de 5,5 Vp soit 25 jours.

Afin de vérifier si l'équilibre de partage est également atteint pour le 4-méthyl 2-pentanol à cette très faible vitesse d'écoulement, nous avons injecté les deux traceurs réactifs conjointement au traceur idéal (la majorité des essais de caractérisation de zones sources à l'aide de traceurs bisolubles cités dans la littérature faisant appel à toute une suite de traceurs, Cf. 2.3.). Le coefficient de partage de l'octanol passe à 120 en présence de 4m2p et ipa alors que les coefficients de partage de ces derniers restent constants (pour des concentrations en traceurs de l'ordre de 300 mg/l). Les principales caractéristiques de cet essai (appelé essai f) sont résumées dans le Tableau 5.15.

	essai f	incertitudes	
température (°C)	20	5%	
volume de TCE mis en place (ml)	30	2%	
vitesse réelle (m/j)	0,25	4%	
débit d'écoulement (ml/min)	0,43	4%	
durée d'injection des traceurs (min)	4726 (0,8Vp)	<1%	
concentration initiale ipa (mg/l)	356,4	<1%	
concentration initiale octanol (mg/l)	260	9%	
concentration initiale 4m2p (mg/l)	381,5	6%	
coefficient de partage ipa	0,1	2%	
coefficient de partage octanol	200	Mélange binaire d'alcools	9%
coefficient de partage octanol	120	Mélange ternaire d'alcools	9%
coefficient de partage 4m2p	8,5	2%	

**Tableau 5.15 : Paramètres pris en compte dans l'essai de traçage à très faible vitesse**

L'évolution de la concentration relative des trois traceurs ipa, 4m2p et octanol est présentée sur la Figure 5.15.



**Figure 5.15 : Courbes de sortie des traceurs ipa, 4m2p et octanol de l'essai f ( $v=0,25$  m/j)**

L'effet de traîne observé lors des essais précédents pour l'octanol est très prononcé : les concentrations ne diminuent en moyenne que de 1 mg/l en trois jours à partir de 4 Vp, entraînant de fortes incertitudes sur les dernières valeurs de concentration. A noter que les incertitudes sur les valeurs de concentrations sont très faibles pour le traceur idéal mais de plus de 5% pour les traceurs réactifs (liées à la méthode d'analyse par CPG).

Le bilan de masse des traceurs est de 92% pour l'ipa (+/- 0,7%), de 89% (+/-6%) pour 4m2p et de 83% (+/-9%) pour l'octanol.

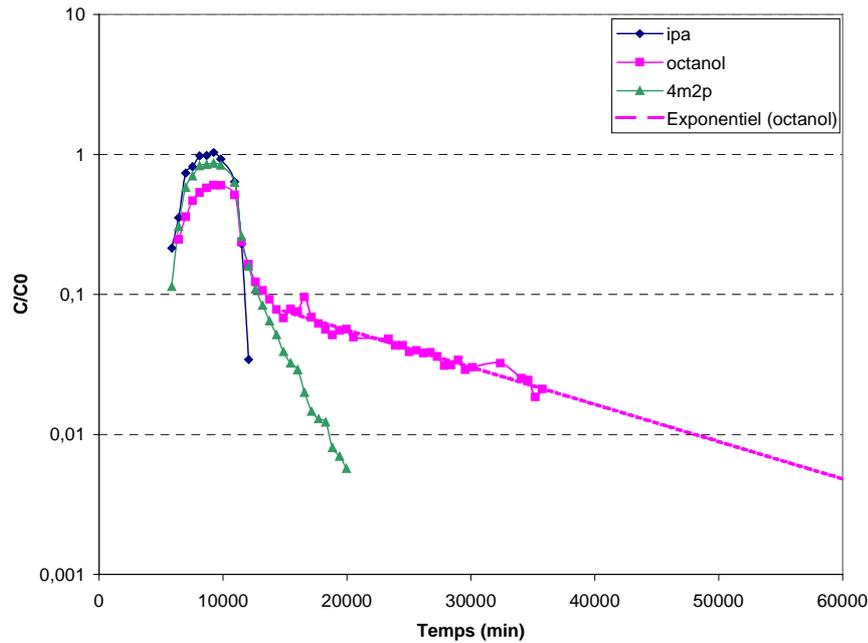
		<b>Vn (ml)</b>	<b>Sn (%)</b>	<b>R</b>
<b>4m2p</b>	en place/théorique	30	1	1,09
	estimé	32,2	1,2	1,09
	écart relatif (%)	7,5	9,5	0
<b>Incertitudes</b>		8%	5%	7%
<b>Octanol</b>	en place/théorique	30	1	2,28
	estimé	14	0,5	1,61
	écart relatif (%)	-53	-50	-29
<b>Incertitudes</b>		15%	12%	21%

**Tableau 5.16 : Principaux résultats de l'essai f (v=0,25 m/j)**

La diminution de la vitesse d'écoulement a favorisé le contact entre les traceurs et le TCE entraînant ainsi une meilleure estimation du volume et de la saturation du polluant dans la colonne. Le volume de TCE estimé à l'aide du 4m2p est ainsi de 32,2 ml (Tableau 5.16) et de 14 ml à l'aide de l'octanol. L'écart relatif entre volume et saturation estimés à l'aide du 4m2p n'est que de 8% environ mais reste de l'ordre de 50% pour l'estimation avec l'octanol. Le volume calculé sur la base de la courbe de sortie de l'octanol sous-estime encore fortement le volume mis en place en partie du fait des très faibles concentrations mesurées en queue de courbe, proches du seuil de détection du chromatographe. En effet, après 5,5 Vp (25 jours) l'essai est arrêté mais la concentration en octanol n'est toujours pas nulle, introduisant de grandes incertitudes quant à la détermination du centre de masse de la courbe.

Afin d'éviter les erreurs liées à la troncature de la courbe de sortie de l'octanol nous pouvons envisager une extrapolation de la courbe de désorption par une fonction exponentielle (Figure 5.16) jusqu'à atteindre une valeur de concentration très faible (0,005 mg/l à 9 Vp) (Annable et al., 2000; Brooks et al., 2002). En appliquant cette fonction exponentielle le bilan de masse de l'octanol est de 90% et le volume de TCE estimé passerait à 25,7 ml et la saturation résiduelle à 0,9%. L'utilisation de ces deux traceurs réactifs couplés permettrait ainsi d'obtenir deux valeurs limites englobant le volume réel de TCE en place avec un écart relatif de l'ordre de +/- 15%.

Nous restons cependant très prudents avec l'utilisation de cette technique d'extrapolation des données car les hypothèses de base y sont très fortes. D'une part la désorption de l'octanol ne suit pas forcément une cinétique de premier ordre et d'autre part, cette fonction ne tient pas compte d'une éventuelle dégradation du traceur.



**Figure 5.16 : Essai f - extrapolation de la courbe de sortie de l'octanol**

Le fait de ne pas retrouver la masse totale de traceurs injectée peut être expliqué par la dégradation des traceurs à longue chaîne carbonée comme l'ipa et l'octanol pendant la durée de l'essai (Brooks et al., 2002; Meinardus et al., 2002) et par le transfert de masse limité entre le TCE en phase et la solution de traceurs en écoulement. Nous avons en effet observé, lors de la mise en place de ces faibles volumes de TCE dans la colonne, une difficulté du solvant à pénétrer dans le milieu poreux et une tendance à persister sous forme de gouttelettes. L'importance même du partage entre l'octanol et le TCE pourra être la cause d'un étalement de la restitution de l'octanol et la présence de gouttelettes de solvant en phase dans le milieu poreux pourra provoquer une restitution non instantanée voire non réversible du traceur. Lorsque le traceur réactif arrive en contact avec le solvant à saturation résiduelle, un gradient de concentration conduit le traceur dans le solvant. Ce gradient de concentration s'inverse ensuite lorsque le pulse de traceurs est suivi d'eau non tracée, ce qui provoque le transfert du traceur vers l'eau. En présence de gouttelettes de solvant en phase, il y aura toujours un gradient de concentration conduisant le traceur vers l'intérieur de la phase, ce qui pourra significativement retarder le retour d'une partie de la masse du traceur vers l'eau en écoulement. (Brooks et al., 2002; Willson et al., 2000)

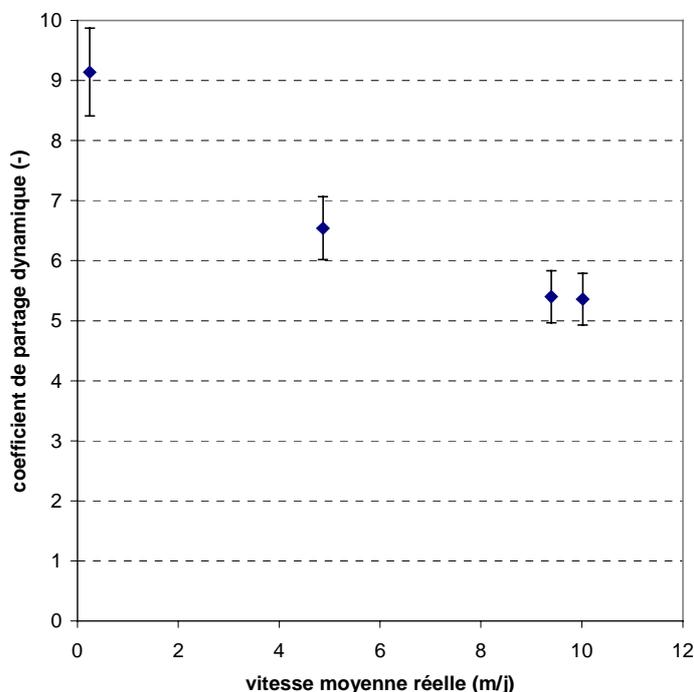
### 5.3.5. Cinétique de partage

La cinétique de partage entre traceurs réactifs et solvant peut être appréhendée en calculant des coefficients de partage dits dynamiques, évalués lors d'essais en colonne (Dwarakanath et al., 1999; Bohy et Schäfer, 2003). Cette seconde manière de mesurer les coefficients de partage traceurs-NAPL consiste à réaliser un test de traçage en colonne, avec un volume connu de NAPL. La réponse des traceurs peut être utilisée pour calculer le coefficient de partage dynamique, déduit de la relation (45.) :

$$K_{n,w}^{dyn} = \frac{Q(t_r - t_i)}{V_n} \quad (69.)$$

où  $Q$  est le débit d'écoulement [ $L^3T^{-1}$ ]  
 $t_i$  et  $t_r$  sont les temps moyens de séjours expérimentaux des traceurs idéal et réactif [T]  
 et  $V_n$  est le volume de polluant mis en place [ $L^3$ ]

Sur la base de nos essais en colonne nous avons donc calculé le coefficient de partage dynamique des traceurs réactifs 4m2p et octanol selon la formule (69.), que nous avons représenté sur les Figure 5.17 et Figure 5.18 en fonction de la vitesse réelle moyenne d'écoulement.

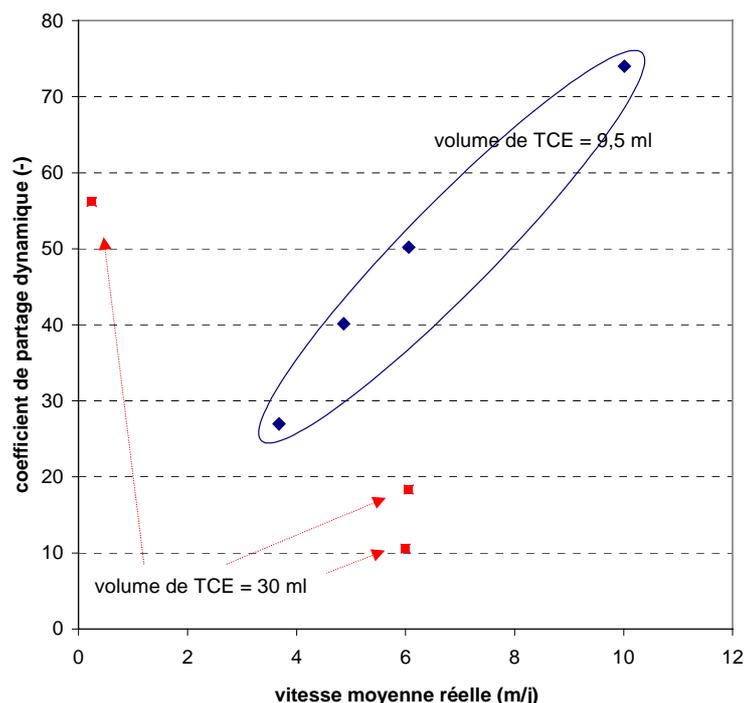


**Figure 5.17 : Coefficient de partage dynamique du 4m2p en fonction de la vitesse réelle moyenne**

Les coefficients de partage dynamiques du 4m2p décroissent lorsque la vitesse d'écoulement augmente (Figure 5.17). Pour les vitesses de 5 et 10 m/j, les coefficients de partage dynamiques sont inférieurs au coefficient de partage mesuré par la méthode statique du batch (de 8 pour le 4m2p à 15°C), ce qui peut être une indication de nonéquilibre lors de ces essais en colonne. A une vitesse d'écoulement de 0,2 m/j par contre, les conditions dans la colonne permettent d'atteindre l'équilibre de partage : le coefficient de partage dynamique (incertitude de 8%) est proche du coefficient de partage statique.

Pour les essais avec l'octanol, l'augmentation de la vitesse apporte plutôt une amélioration des résultats du traçage des "petites" sources de TCE (9,5 ml), contrairement aux résultats obtenus avec le 4m2p : le volume est estimé avec une erreur relative de 75% lorsque la vitesse est élevée et une erreur de 84% lorsque la vitesse est de 3,4 m/j (Figure 5.18). Les coefficients de partage dynamiques augmentent en effet de manière quasi-linéaire lorsque la vitesse augmente, pour cette gamme de saturation résiduelle inférieure à 1%.

Les essais réalisés ensuite avec des volumes de 30 ml de TCE ne sont pas en accord avec ces résultats mais rejoignent ceux trouvés pour le 4m2p (volumes de 30 à 70 ml). La réduction très importante de la vitesse (de 6 à 0,2 m/j) permet d'estimer le volume avec un écart relatif de 50% avec l'octanol alors qu'il atteignait 90% dans les tentatives précédentes !



**Figure 5.18 : Coefficient de partage dynamique de l'octanol en fonction de la vitesse réelle moyenne**

Les coefficients de partage dynamiques de ce traceur semblent donc obéir à deux cinétiques : l'une fonction de la vitesse de transport du traceur et la seconde fonction du volume de polluant en place. Il semblerait qu'en présence d'une faible quantité de TCE, le partage du traceur entre l'eau et le polluant soit favorisé lorsque la vitesse d'écoulement est importante. Tandis que lorsque la saturation résiduelle est supérieure à 1%, plus la vitesse est importante, moins les coefficients de partage dynamiques sont élevés : les traceurs n'ont pas le temps de s'équilibrer entre l'eau en écoulement et le TCE (comportement similaire au 4m2p).

Pour l'octanol, les coefficients de partage dynamiques sont systématiquement inférieurs à ceux mesurés en batch, le maximum atteint étant de 75. Les courbes de sortie indiquant une adsorption de l'octanol sur le milieu poreux et une désorption limitée, une partie du traceur n'a donc pas pu se partager avec le TCE.

La détermination des coefficients de partage dynamiques, en colonne de milieu poreux de grande dimension, nous a permis de mettre en évidence une cinétique de partage liée à la vitesse d'écoulement du traceur ainsi qu'au volume de polluant présent dans la colonne, impossible à obtenir lors d'essais en réacteurs fermés. Ce type d'essai en colonne pourrait à présent être développé pour une plus large gamme de vitesses d'écoulement et concentrations en traceurs ipa et 4m2p mais également d'autres types de milieux poreux afin de disposer d'une documentation complète sur le comportement de ces traceurs avec le TCE.

## 5.4. CONCLUSIONS

Les travaux menés en laboratoire et sur SCERES concernant le traceur bisoluble nous ont permis de valider le choix des traceurs isopropanol et 4-méthyl 2-pentanol pour localiser et quantifier des pollutions de nappe par TCE. En effet, ces alcools ne sont pas retenus sur le milieu poreux et ont un coefficient de partage avec le TCE adapté à leur fonction de traceur idéal et réactif (0 et 8)

respectivement, l'équilibre de partage étant atteint au bout de 15 minutes en batch. Les essais menés sur colonne pour différentes configurations de pollutions semblent indiquer que les résultats du traçage ne sont pas liés à la répartition plus ou moins hétérogène du polluant dans le milieu poreux, à sa saturation résiduelle dans la colonne ou à la durée d'injection des traceurs.

Afin d'améliorer la détection de très faibles saturations de TCE en place (inférieures à 0,5%), nous avons également testé l'utilisation du traceur octanol, ayant un coefficient de partage de l'ordre de 200 avec le TCE, obtenu au bout de 2h d'agitation en batch. Malgré une meilleure estimation de faibles volumes de TCE en place, le traceur octanol a présenté plusieurs inconvénients liés à sa solubilité limitée dans l'eau, sa rétention sur le milieu poreux utilisé, sa restitution très lente (longue traînée de fin de courbe) et enfin sa probable dégradation. Les essais avec ce traceur nous ont toutefois permis de mettre en évidence une cinétique de partage entre traceurs et polluants liée à la vitesse d'écoulement des traceurs dans le milieu poreux. Les résultats du traçage de sources de TCE sont améliorés lorsque la vitesse d'écoulement des traceurs passe à 0,1 m/j.

La cinétique de partage des traceurs a pu être étudiée en calculant, sur la base des temps moyens de sortie des traceurs pour ces différents essais en colonne, des coefficients de partage dynamiques. Ces coefficients, mis en relation avec la vitesse d'écoulement, montrent une nette tendance à la décroissance avec l'augmentation de la vitesse. Pour une vitesse de 0,1 m/j, le coefficient de partage dynamique du 4m2p rejoint le coefficient de partage déterminé en batch, tandis que celui de l'octanol reste inférieur au coefficient déterminé en batch.

Divers facteurs pouvant influencer la réponse des traçages ont par ailleurs été mis en évidence : la queue de courbe importante de l'octanol due à une désorption limitée, sa sorption sur le milieu poreux qui pourrait entraîner une augmentation "erronée" du retard mais aussi sa dégradation. Enfin, parmi tous les aspects à prendre en compte pour la réussite d'un traçage, figure l'obtention de l'équilibre local de partage, qui, s'il n'est pas atteint, complique l'analyse des données des traceurs et soumet le résultat du traçage à de larges erreurs et incertitudes.

L'application du traceur bisoluble à la quantification d'une pollution sur site passe donc d'une part par l'obtention de l'équilibre de partage des traceurs et d'autre part par le dimensionnement hydraulique de l'essai. Il est ainsi recommandé de déterminer une éventuelle cinétique de partage des traceurs au cas par cas, en laboratoire, avant de mener les investigations sur le site et d'en tirer ensuite la vitesse d'écoulement à adopter entre les puits d'injection et de pompage.

Sur la base de ces essais en colonne est entrepris un nouvel essai sur le bassin expérimental SCERES afin de vérifier l'applicabilité des résultats de laboratoire à une échelle supérieure en 3D et de définir plus précisément les limites d'un tel traçage avant l'application éventuelle à un site réel. Cet essai consiste à détecter une source de TCE en zone saturée à l'aide des traceurs ipa, 4m2p et octanol. Quatre paramètres ont été modifiés par rapport à l'essai mené précédemment sur SCERES :

- La vitesse d'écoulement est de l'ordre de 0,4 m/j afin de permettre aux traceurs de mieux se partager avec la phase organique. Le traceur idéal mettra ainsi 43 jours pour parcourir les 13 m séparant le puits d'injection du puits de pompage. Vu la durée de l'essai, il y aura cependant un risque de voir les masses d'ipa et d'octanol non restituées dans leur totalité.
- Le logiciel MODFLOW a été mis à contribution afin de déterminer les caractéristiques du pompage et de l'injection. Le débit d'injection a ainsi été fixé à 20 l/h et le débit de pompage à 35 l/h afin de ne pas dépasser une extension latérale de 1 m et une extension verticale de 1,5 m et d'éviter le phénomène de contournement des puits.
- L'arrivée dans le puits de pompage d'eau non chargée en traceurs due à la couche drainante est limitée par obstruction de sa partie inférieure sur quelques centimètres.
- Le volume de TCE injecté pour obtenir une saturation résiduelle de l'ordre de 0,5% sur le volume plus élargi pris en compte par le traçage, est évalué à 6,3 l, ce qui représente une augmentation d'un facteur 5 par rapport à l'essai exploratoire.

Les résultats de cet essai ne sont pas développés ici mais intégrés dans le mémoire de DEA de Lotfi Dridi (juillet 2003). Cet essai sur SCERES nous a permis de valider la méthode du traceur bisoluble pour une source de TCE de faible saturation et dans des conditions de faible vitesse d'écoulement, pour les traceurs ipa et 4m2p. Il nous a également confirmé que l'octanol, en raison notamment de sa forte dégradabilité, n'était pas recommandé pour ce type de traçage de longue durée.



---

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

---

Ces travaux de thèse, réunissant des expérimentations en laboratoire et sur le bassin expérimental SCERES ainsi que la modélisation numérique, apportent des connaissances utiles pour une prévention contre la pollution de la nappe par mélange de solvants chlorés et des réflexions préliminaires quant à l'aptitude de la technique du traceur bisoluble à déterminer l'étendue et l'importance d'une pollution par de tels composés, donnée nécessaire avant toute remédiation adaptée et efficace.

### *Comportement d'un mélange TCE-PCE en zone saturée et non saturée d'un aquifère alluvial*

Le transport d'un mélange de solvants en zone saturée ou non saturée de l'aquifère est gouverné par les mêmes processus que le transport du TCE seul, processus détaillés dans la thèse de S. Jellali (2000), à ceci près que les concentrations en solvants obéissent à la loi de Raoult, en fonction de la fraction molaire de chacun dans le mélange.

En effet, en zone saturée comme en zone non saturée, la dissolution ou la volatilisation du TCE et du PCE se fait de manière préférentielle, en fonction de leur fraction molaire dans le mélange et de leurs caractéristiques respectives. Le TCE, à forte solubilité et pression de vapeur aura tendance à quitter le corps d'imprégnation avant le PCE, dont la solubilité et la pression de vapeur sont plus faibles. Et ceci d'autant plus aisément qu'il sera majoritaire dans la source, comme dans notre cas (65% TCE, 35% PCE). Ce n'est qu'une fois que les concentrations du premier composé diminueront que celles du second atteindront leur maximum.

Lorsque la source de pollution se situe en zone saturée de l'aquifère, un transfert de masse a lieu vers la zone non saturée, à travers la frange capillaire (Bohy et al., 2001). Cependant, celle-ci a un rôle fortement atténuateur : les concentrations élevées relevées dans les traces dissoutes sont fortement diminuées lors de leur passage dans cette zone de transition. Ce transfert de masse se traduit par un flux de solvants vers l'atmosphère qui est certes faible, mais reste mesurable à la surface du sol. L'INERIS est ainsi parvenu à mesurer ces flux et les résultats comparés à nos calculs basés sur la loi de diffusion de Fick ont permis de valider le dispositif de mesure et d'analyse de l'INERIS et de mettre en évidence que ce flux était essentiellement d'origine diffusive. A l'image des concentrations en zone saturée, les flux de TCE mesurés en début d'expérimentation sont importants alors que ceux du PCE restent faibles puis dès que le flux de TCE diminue, celui du PCE augmente.

Ce mécanisme de diffusion en zone non saturée et vers l'atmosphère à partir des traces dissoutes est intéressant en ceci qu'il constitue une atténuation de la pollution de la nappe et qu'il permet de repérer une source de pollution située en zone saturée à faible profondeur, à partir de mesures en surface.

Dans une telle configuration de pollution, un battement de nappe contribue également à l'atténuation de la pollution des eaux souterraines : le panache de traces dissoutes ainsi que le corps d'imprégnation sont aérés et les solvants très volatils s'échappent plus facilement vers la zone non saturée. Cependant, si le niveau piézométrique revient à son niveau initial alors que toute la source n'a pas été vaporisée, il risque d'y avoir de fortes concentrations en PCE. Le TCE ayant disparu de la source, le PCE va pouvoir atteindre des concentrations importantes, à hauteur de sa solubilité. La pollution de la nappe aura donc de ce fait été réduite en terme de durée mais pas forcément en terme de concentration en produit toxique mesurée dans l'eau.

Lorsque les solvants TCE et PCE ne sont présents que dans la zone non saturée, leur propagation dans le milieu s'effectue essentiellement par diffusion (comme pour le TCE seul, voir Jellali, 2000) à partir de la zone source (Bohy et al., 2003). La confrontation de notre méthode de calcul du flux quittant SCERES, basée sur la loi de diffusion de Fick, avec les mesures du flux réalisées par l'INERIS et à l'aide de la chambre à flux de l'IFARE ainsi qu'avec la modélisation, nous confirme que la diffusion

est le mécanisme prépondérant d'évacuation des vapeurs de solvants vers l'atmosphère. Nous avons également relevé la présence de concentrations plus fortes en TCE et PCE en profondeur par rapport à la surface, pouvant indiquer, pour ces composés très denses, que l'advection peut être non négligeable et provoquer de forts gradients de concentration entre les horizons de profondeur et de surface et ainsi être à l'origine de flux très élevés vers la surface, donc d'une évacuation très importante des vapeurs de solvants. Ce même phénomène avait été observé lors des expérimentations sur le TCE seul. Ce processus d'advection est cependant à double tranchant : atténuation de la pollution en zone non saturée mais également contamination de l'eau souterraine par contact avec la phase aqueuse dans la frange capillaire, notamment par PCE qui a une constante de Henry plus élevée que celle du TCE (meilleure aptitude à passer de la phase gazeuse à la phase aqueuse). Le transfert de masse à travers la frange capillaire est toutefois limité : les coefficients de diffusion des composés TCE et PCE étant beaucoup moins importants dans la phase aqueuse que dans la phase gazeuse. La frange capillaire agit ici également comme un tampon, retardant et minimisant le passage de la pollution vers la zone saturée : les concentrations mesurées dans la zone saturée sont fortement diminuées par rapport à celles mesurées juste au dessus de la frange capillaire. Ce même transfert de masse de la zone non saturée vers la nappe peut cependant constituer un risque de pollution de l'eau souterraine lors d'un battement de nappe avec dissolution des vapeurs fortement concentrées ou lors d'épisodes pluvieux : les précipitations qui s'infiltrent vont pouvoir se charger en vapeurs de solvants et atteindre aisément la zone saturée. Cette pollution de la nappe par infiltration d'eau de surface sera d'autant plus grave que les concentrations en vapeurs seront encore élevées, soit dans les premières semaines suivant le déversement de polluants dans le milieu poreux. Il convient dans de tels cas, de prendre des mesures afin de limiter l'infiltration des eaux de pluie. Un bachâge ou une imperméabilisation de la surface pourrait être une solution mais n'oublions pas que ce type de pollution par solvants chlorés est en grande partie atténuée grâce à la volatilisation des solvants. Plutôt qu'une couverture imperméable à la surface du sol, il serait donc intéressant d'avoir recours à une couverture en hauteur afin de permettre une circulation de l'air à la surface du sol (mais pas toujours aisé à réaliser sur site réel) ou encore à l'enherbement. La végétation intercepterait une partie des précipitations avant leur infiltration ou capterait une partie de l'eau infiltrée par le biais de son système racinaire, avant qu'elle n'atteigne la nappe.

Tout comme dans le cas d'une pollution située en zone saturée, la cartographie des flux de gaz en surface permet de retrouver le centre de la pollution et de déterminer le sens d'écoulement de la nappe dans certains cas, ce qui peut s'avérer intéressant pour mener à bien des techniques de remédiation, sans avoir à faire quantité de prélèvements d'eau ou de forages sur les sites exempts de constructions (bâtiments, routes...).

La gestion de ce type de pollution par mélange de solvants chlorés doit impérativement prendre en compte, outre les mécanismes régissant leur propagation, le fait que les polluants obéissent à la loi de Raoult : il ne s'agit pas simplement d'éliminer un des composés pour penser que le second le sera également. Epuiser la source de TCE revient dans notre cas à accélérer le développement du panache de pollution par PCE qui, lui, est beaucoup plus durable, notamment en zone saturée.

#### *Simulation de la propagation et de l'évolution d'une source de TCE-PCE située en zone non saturée*

La simulation numérique du développement et de l'évolution d'une source de TCE-PCE placée en zone non saturée de l'aquifère SCERES reconstitue de manière satisfaisante le panache de pollution ainsi que les flux massiques observés jusqu'à l'arrosage (Côme et al., 2002; Bohy et al., 2003). L'impact de l'arrosage n'ayant pas été reproduit de manière satisfaisante, nous avons limité notre interprétation aux 30 premiers jours de l'essai.

La propagation du panache de vapeurs est représentée de manière satisfaisante malgré une légère surestimation des concentrations au niveau de la source de pollution et leur sous-estimation à quelque distance. La volatilisation préférentielle du TCE est bien prise en compte avec émergence des concentrations en PCE une fois que celles du TCE sont en régression. Les flux de vapeurs et bilans de masse calculés par SIMUSCOPP sont en bon accord avec ceux calculés par application de la loi de Fick, validant ainsi que le flux diffusif est le principal processus de transport des vapeurs de solvants

chlorés, pris individuellement ou dans un mélange. De plus, ceci confirme que l'évolution temporelle des flux de vapeurs suit la loi de Raoult, en fonction du rapport TCE-PCE dans la source de pollution, à l'image de l'évolution des concentrations en zone non saturée ou saturée.

Cette simulation nous permet également de considérer que l'équilibre de partage ou équilibre local est une hypothèse adéquate pour décrire le transfert de masse gaz-eau dans l'aquifère. En effet, les concentrations simulées dans la phase aqueuse de la frange capillaire sont très proches des concentrations mesurées dans cette zone.

Une étude de sensibilité nous indique qu'une très faible erreur sur la localisation du point de prélèvement (expérimentation ou maillage) peut être la cause de différences notables entre mesure et simulation. La dispersivité transversale est également un paramètre pouvant aisément influencer les valeurs de concentrations dans la frange capillaire puisque le transport vertical des solvants dissous vers la zone saturée est limité. Les variations de diffusivité gazeuse (en fonction de la température par exemple) provoquent également une modification significative des concentrations. Enfin, nous avons noté qu'une prise en compte adéquate du profil de saturation en eau dans la zone non saturée et la frange capillaire tout particulièrement est un point déterminant pour la réussite de la modélisation et permet une meilleure représentation des profils de concentrations dans la zone non saturée.

#### *Caractérisation d'une source de TCE par la méthode du traceur bisoluble*

Les travaux de laboratoire et sur SCERES nous ont permis de confirmer la validité du choix des traceurs isopropanol et 4-méthyl 2-pentanol pour localiser et quantifier des pollutions de nappe de faibles saturations en TCE (inférieures à 0,5%). En effet, ces alcools ne sont pas retenus sur le milieu poreux et ont un coefficient de partage avec le TCE adapté à leur fonction de traceur idéal et réactif (0 et 8) respectivement, l'équilibre de partage étant atteint au bout de 15 minutes en batch (Bohy et al., 2001). Ces travaux nous ont permis de mettre en évidence que les résultats du traçage étaient indépendants de la répartition du polluant dans la colonne, de sa saturation résiduelle moyenne ou encore de la durée d'injection des traceurs.

Comme indiqué dans la littérature, des traceurs à fort coefficient de partage avec le polluant doivent permettre de détecter de très faibles saturations en solvants. Malgré une meilleure estimation de faibles volumes de TCE en place, le traceur octanol a présenté plusieurs inconvénients : sa solubilité dans l'eau est faible, il est retenu et dégradé en partie dans le milieu poreux utilisé puis restitué très lentement (longue traînée de fin de courbe) et enfin, l'équilibre de partage n'est obtenu qu'au bout de 2 heures d'agitation en batch. Les essais avec ce traceur nous ont toutefois permis de mettre en évidence une cinétique de partage entre traceurs et polluants : les coefficients de partage diminuent lorsque la vitesse augmente (Bohy et Schäfer, 2003). L'équilibre semble aisément atteint pour l'ipa et le 4m2p mais beaucoup plus difficile à obtenir pour l'octanol lors des essais en colonne.

Outre les aspects de dimensionnement hydraulique (hauteur d'injection/pompage des traceurs afin de ne pas capter trop d'eau non tracée), la validité d'un tel test de traçage repose donc essentiellement sur le partage des traceurs avec le polluant d'où la nécessité de s'assurer de l'obtention de l'équilibre ou d'en maîtriser la cinétique.

Enfin, même si le volume exact de polluant n'était pas retrouvé, l'implantation de quelques cannes de prélèvement entre les puits d'injection et de pompage permettrait de savoir où est localisée la pollution puisque en certains points les traceurs n'ayant pas rencontré de TCE à saturation résiduelle, aucun retard n'apparaîtrait entre leurs courbes de sortie.

Ces recherches sur le transport et les transferts de solvants chlorés nous ont donc permis d'approfondir la connaissance des mécanismes fondamentaux de transferts de polluants, de contribuer à la validation d'une part d'une technique de repérage de l'étendue d'une pollution et d'autre part d'un modèle numérique, en vue de l'évaluation des effets de certaines interventions sur le terrain (remédiation, pompage...) mais également de pouvoir expliquer aux citoyens la pertinence des actions curatives et préventives menées et leurs incidences financières. En effet, l'enjeu du développement durable, intégré dans la Directive Cadre Européenne sur l'Eau d'Octobre 2000, exige de prévenir ces pollutions plutôt que de dépolluer. Cette prévention des pollutions, afin d'éviter la contamination des sols et des aquifères, pourrait notamment passer par une application de la réglementation des périmètres de

protection des captages d'eau potable, la restriction de l'usage de certaines substances à risques, la régulation des manipulations et modes de transport de produits dangereux ou encore l'interdiction de la fabrication de certains produits toxiques (d'après Kobus, 1996).

### *Perspectives*

Les réflexions issues de ce travail de thèse nous mènent aux perspectives suivantes : deux autres essais de caractérisation de zones sources pourraient être menés sur SCERES, afin de déterminer d'une part l'influence de la présence d'une couverture imperméable ou d'un milieu à faible perméabilité en surface de SCERES et d'autre part l'impact de la présence d'hétérogénéités locales ou en blocs sur la propagation et l'évolution des panaches de pollution par solvants chlorés dans l'aquifère.

A ces essais sur site pourraient être associées des études numériques abordant deux grands thèmes. Dans un premier temps, la simulation de l'évolution de la pollution par TCE et PCE en zone non saturée de SCERES nécessite des études complémentaires quant à l'influence des précipitations sur les concentrations en vapeurs. Dans un second temps, après validation de SIMUSCOPP sur le milieu poreux homogène, il serait intéressant de modéliser l'évolution d'une source de solvants en présence d'une couche de plus faible perméabilité en surface de SCERES ou d'hétérogénéités, afin de parvenir à prédire le transport de contaminants de manière fiable, et pour SIMUSCOPP, de devenir un véritable outil d'aide à la décision.

Enfin, outre la poursuite des travaux de publication des résultats relatifs à l'étude de la méthode du traceur bisoluble, des recherches complémentaires quant à la détermination de la cinétique de partage entre traceurs et polluant pourront être envisagées. Puis, sur la base de ces résultats ainsi que des essais de traceur bisoluble en colonne et sur SCERES, nous pourrions mettre en évidence les conditions dans lesquelles une quantification de zone source sera réalisable sur site réel ainsi que ses limites.

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

**Allen-King M.R., Mackay L.D. and Trudell M.R., 1997.** Organic carbon dominated trichlorethene sorption in a clay-rich glacial deposit. *Groundwater*, 35(1): 285-308.

**Allison S.B., Pope G.A. and Sepehrnoori K., 1991 :** Analysis of field tracers for reservoir description. *J. Pet. Sci. Eng.*, 5 : 173.

**Ambroise B., 1999.** La dynamique du cycle de l'eau dans un bassin versant - processus, facteurs, modèles. Gestion et protection de la ressource en eau. Editions \*H\*G\*A\*, Bucarest, 200 pp.

**Anderson M.R., Johnson R.L. and Pankow J.F., 1992.** Dissolution of dense chlorinated solvents into ground water : 1- dissolution from a well-defined residual source. *Groundwater*, 30(2): 250-256.

**Annable M.D., Rao P.S.C., Hatfield K. and Graham W.D., 1995 :** Use of partitioning tracers for measuring NAPL distribution in a contaminated aquifer : preliminary results from a field-scale test. Proc.2<sup>nd</sup> Annual Tracers Workshop, Univ. Of Texas, Austin, TX.

**Annable M.D., Jawitz J.W., Rao P.S.C., Dai D.P., Kim H. and Wood A.L., 1998a :** Field evaluation of interfacial and partitioning tracers for characterization of effective NAPL-water contact areas. *Ground Water*, 36(3): 495-502.

**Annable M.D., Rao P.S.C., Hatfield K., Graham W.D., Wood A.L. and Enfield C.G., 1998b.** Partitioning tracers for measuring residual NAPL : field scale test results. *Journal of environmental engineering*, 124(6): 498-503.

**Appay J.L., Baratto G., Le Thiez P. and Huard T., 1999.** Solvants Chlorés dans les Eaux Souterraines. Rapport final Anjou Recherche, IFP, 55 pp.

**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, Strasbourg, 219 pp.

**Astier L., 1997.** Comportement des solvants chlorés en aquifère alluvial : détermination des paramètres en vue de la mise en place d'une pollution sur site contrôlé. Mémoire de diplôme d'Ingénieur en génie civil, ENSAIS, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 66 pp.

**Baehr A.L. and Bruell C.J., 1990.** Application of the Stefan-Maxwell equations to determine limitations of Fick's law when modeling organic vapor transport in sand columns. *Water Resources Research*, 26(6): 1155-1163.

**Baehr A.L., Stackelberg P.E. and Baker R.J., 1999.** Evaluation of the atmosphere as a source of volatile organic compounds in shallow groundwater. *Water Resources Research*, 35(1): 127-136.

**Ball W.P. and Roberts P.V., 1991a.** Long term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium. *Environmental Science and Technology*, 25(7): 1223-1235.

**Ball W.P. and Roberts P.V., 1991b.** Long term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environmental Science and Technology*, 25(7): 1237-1249.

**Ball W.P., Liu C., Xia G. and Young D.F., 1997.** A diffusion-based interpretation of tetrachloroethene and trichloroethene concentration profiles in a groundwater aquitard. *Water Resources Research*, 33(12): 2741-2757.

- Banerjee S., 1984.** Solubility of organic mixtures in water. *Environmental Science and Technology*, 18(8): 587-591.
- Barber C., Davis G.B., Briegel D. and 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*, 5: 155-169.
- Baruthio M., 2000.** Pollution de nappes phréatiques par les solvants chlorés : étude de faisabilité de la méthode du traceur bisoluble. Mémoire de DUT, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 26 pp.
- Benremita H., 2002.** Approche expérimentale et simulation numérique du transfert de solvants chlorés en aquifère alluvial contrôlé. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 281 pp.
- Berthault D., 1999.** Contamination par solvants chlorés d'un aquifère alluvial sur site contrôlé : transfert de vapeurs et impacts sur la nappe. Mémoire de DEA et diplôme d'Ingénieur de Mécanique et Ingénierie, option Sciences de l'Eau, ENGEES, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 100 pp.
- Bettahar M., Schäfer G. and Baviere M., 1999.** An optimized surfactant formulation for the remediation of diesel oil polluted sandy aquifers. *Environmental Science and Technology*, 33(8): 1269-1273.
- Bishop P.K., Burston M.W., Lerner D.N. and Eastwood P.R., 1990.** Soil gas surveying of chlorinated solvents in relation to groundwater pollution studies. *Quarterly Journal of Engineering Geology*, London, 23: 255-265.
- Blanchard M., 1999.** Rôle des vapeurs de trichloréthylène dans la pollution d'un aquifère alluvial : Expérimentation sur site contrôlé et simulation numérique. Mémoire de diplôme d'ingénieur, ENGEES, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 100 pp.
- Bohy M., 1999.** Amélioration et test d'une Méthode de Drainage Interne Automatisée (MEDIA) pour la caractérisation hydrodynamique de monolithes de sol. Mémoire de DEA "Systèmes Spatiaux et Environnement" option dynamique et fonctionnement des milieux naturels et risques associés, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 69p.
- Bohy M., Sanchez-Perez J.M., Auzet A.V. and Ambroise B., 2000.** Caractérisation hydrodynamique des sols par une nouvelle méthode de drainage interne automatisée (MEDIA). *Bulletin du Groupe Francophone Humidité et transferts en milieux poreux* (45), pp.28-33. ISSN : 0245-9493.
- Bohy M., Benremita H., Pollet I., Schäfer G., Razakarisoa O., Merheb F. and Müntzer P., 2001.** Etude du comportement des solvants chlorés dans le milieu souterrain - Deuxième rapport intermédiaire. Convention de Recherche IFARE-Agence de l'Eau Rhin-Meuse- Agence de l'Eau Seine- Normandie n° 99/928/07/589, 91 pp.
- Bohy M. and Schäfer G., soumis juillet 2003.** Caractérisation de zones sources de DNAPL à l'aide de traceurs bisolubles : mise en évidence d'une cinétique de partage. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences, Géosciences*.
- Bohy M., Schäfer G. and Razakarisoa O., soumis avril 2003.** Transport of a mixture of chlorinated solvent vapors in the vadose zone of a sandy aquifer. *Vadose Zone Journal*. USA.
- Boving T.B. and Brusseau M.L., 2000.** Solubilization and removal of residual TCE from porous media : comparison of several solubilization agents. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42: 51-67.
- Brisco B., Pultz T.J., Brown R.J., Topp G.C., Hares M.A. and Zebchuk W.D., 1992.** Soil moisture measurement using Portable Dielectric Probes and Time Domain Reflectometry. *Water Resources Research*, 28(5): 1339-1346.
- Broholm K. and Feenstra S., 1995.** Laboratory measurements of the aqueous solubility of mixtures of chlorinated solvents. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 14(1): 9-15.

- Broholm K. and 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: 563-568.
- Broholm K., Feenstra S. and Cherry J.A., 1999.** Solvent release into a sandy aquifer. 1. Overview of source distribution and dissolution behavior. *Environmental Science and Technology*, 33: 681-690.
- Brooks M.C., Annable M.D., Rao P.S.C., Hatfield K., Jawitz J.W., Wise W.R., Wood A.L. and Enfield C.G., 2002.** Controlled release, blind tests of DNAPL characterization using partitioning tracers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59: 187-210.
- Brown C., Delshad M., Dwarakanath V., McKinney D.C. and Pope G.A., 1996 :** Proceedings of the I&EC Special Symposium American Chemical Society, Birmingham, AL, September 9-12, 1996.
- Brown C., Pope G.A., Abriola L.M. and Sepehrnoori K., 1994 :** Simulation of surfactant enhanced aquifer remediation. *Water Resour. Res.*, 30(11) : 2959.
- 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*, 28(1): 33-45.
- Brusseau M.L., Larsen T. and Christensen T.H., 1991.** Rate limited sorption and non equilibrium transport of organic chemicals in low carbon aquifer materials. *Water Resources Research*, 27(6): 1137-1145.
- Brusseau M.L., Xie L.H. and Li L., 1999.** Biodegradation during contaminant transport in porous media: 1. mathematical analysis of controlling factors. *Journal of Contaminant Hydrology*, 37(3-4): 269-293.
- Castany G., 1998.** Hydrogéologie - Principes et Méthodes. Dunod, Paris, 238 pp.
- Chella R., Lasseux D. and Quintard M., 1998.** Multiphase, multicomponent fluid flow in homogeneous and heterogeneous porous media. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, 53(3): 335-346.
- Chen L. and Knox R.C., 1997.** Using vertical circulation wells for partitioning tracer tests and remediation of DNAPLs. *Groundwater monitoring and remediation*, 17(3): 161-168.
- Chenaf D. and Amara N., 2001.** Time Domain Reflectometry for the characterization of diesel contaminated soils., TDR 2001- Second International symposium and workshop on Time Domain Reflectometry for innovative geotechnical applications., 15 pp.
- Chiang W.H. and Kinzelbach W., 1996.** PMWIN: Processing MODFLOW for Windows™- a simulation system for modeling groundwater flow and pollution. Scientific Software Group, Washington DC, 2026-3041.
- Chiang W.H. and Kinzelbach W., 1998.** Processing Modflow : A Simulation System for Modelling Groundwater Flow and Pollution, Hamburg-Zürich, 325 pp.
- Cho H.J. and Jaffe P.R., 1990.** The volatilization of organic compounds in unsaturated porous media during infiltration. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6: 387-410.
- Cho H.J., Jaffé P.R. and Smith J.A., 1993.** Simulating the volatilization of solvents in unsaturated soils during laboratory and field infiltration experiments. *Water Resources Research*, 29(10): 3329-3342.
- Choi H. and Corapcioglu M.Y., 1997.** Effect of colloids on volatile contaminant transport and air-water partitioning in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 33(11): 2447-2457.
- Chown J.C., Kueper B.H. and McWhorter D.B., 1997.** The use of upward hydraulic gradients to arrest downward DNAPL migration in rock fractures. *Groundwater*, 35(3): 483-491.
- Christensen T.H., Bjerg P.L., Banwart S.A., Jakobsen R., Heron G. and Albrechtsen H.T., 2000.** Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant*

Hydrology, 45: 165-241.

**Clement T.P., Johnson C.D., Sun Y., Klecka G.M. and Bartlett C., 2000.** Natural attenuation of chlorinated ethene compounds: model development and field scale application at the Dover site. *Journal of Contaminant Hydrology*, 42: 113-140.

**Cohen R.M., Mercer J.W. and Matthews J., 1993.** DNAPL Site Evaluation. CRC Press (Florida, USA), 200 pp.

**Côme J.M, Bohy M. and Schäfer G., 2002.** Estimation des flux de vapeurs dans la zone non saturée et à l'interface sol-air. Confrontation des données mesurées sur un bassin expérimental avec différentes solutions analytiques et numériques. Actes du colloque ADEME, Première rencontre nationale de la recherche sur les sites et sols pollués. 12 et 13 décembre 2002.

**Cooke C.E., 1971 :** Method of determining fluid saturations in reservoirs. US. Patent No. 3.590.923.

**Culver T.B., Shoemaker C.A. and Lion L.W., 1990.** Impact of vapor sorption on the subsurface transport of volatile organic compounds: a numerical model and analysis. *Water Resources Research*, 27(9): 2259-2270.

**De Marsily G., 1981.** Hydrogéologie quantitative. Masson, Paris, 215 pp.

**De Marsily G., 1996.** Hydrogéologie. Comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transfert des polluants. Ecole des Mines de Paris - ENGEES, 243 pp.

**Deeds N.E., McKinney D.C. and Pope G.A., 2000.** Laboratory characterization of non-aqueous phase liquid tracer interaction in support of a vadose zone partitioning interwell tracer test. *Journal of Contaminant Hydrology*, 41: 193-204.

**Deeds N.E., Pope G.A. and McKinney D.C., 1999a :** Vadose zone characterization at a contaminated field site using partitioning interwell tracer technology. *Environ. Sci. Technol.*, (in press).

**Deeds N.E., Pope G.A., McKinney D.C. and Whitley G.A., 1999b :** Difluoromethane as a partitioning tracer to estimate vadose water saturations. *J. Environ. Eng.*, 125(7): 630.

**Dridi L., 2003.** Caractérisation par la technique du traceur bisoluble des sources de pollution par les solvants chlorés en aquifère alluvial. Mémoire de DEA "Mécanique et Ingénierie" option Sciences de l'Eau, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 59 pp.

**Doherty J., Brebber L. and Whyte P., 1994.** PEST: Model independent parameter estimation user's manual. Watermark Computing, Australia.

**Donaldson J.H., Istok J.D. and O'Reilly K.T., 1998.** Dissolved gas transport in the presence of a trapped gas phase: experimental evaluation of a 2-D kinetic model. *Groundwater*, 36(1): 133-142.

**Dwarakanath V., Deeds N. and Pope G.A., 1999.** Analysis of Partitioning Interwell Tracer Tests. *Environmental Science and Technology*(33): 3829-3836.

**El Sha'R W.A. and Abriola L.M., 1997.** Experimental assessment of gas transport mechanisms in natural porous media: parameter evaluation. *Water Resources Research*, 33(4): 505-516.

**Falta R. W., Javandel I., Pruess K. and Witherspoon P. A., 1989.** Density-driven flow of gas in the saturated zone due to the evaporation of volatile organic compounds. *Water Resources Research*, 25(10): 2159-2169.

**Falta R.W., Lee C.M., Brame S.E., Roeder E., Coates J.T., Wright C., Wood A.L. and Enfield C.G., 1999.** Field test of high molecular weight alcohol flushing for subsurface non-aqueous phase liquid remediation. *Water Resources Research*, 35: 2095-2108.

**Fayer M.J. and Simmons C.S., 1995.** Modified soil water retention functions for all matric suctions. *Water Resources Research*, 31(5): 1233-1238.

- Feenstra S., 1992.** Evaluation of multi-component DNAPL sources by monitoring of dissolved-phase concentrations. Proceedings of " Subsurface Contamination by Immiscible Fluids ", Weyer (Ed.), Balkema, Rotterdam: 65-72.
- Fiori A. and Dagan G., 1999.** Concentration fluctuations in transport by groundwater: comparison between theory and field experiments. *Water Resources Research*, 35(1): 105-112.
- Fortin J., Jury W.A. and Anderson M.A., 1997.** Enhanced removal of trapped non-aqueous phase liquids from saturated soils using surfactant solutions. *Journal of Contaminant Hydrology*, 24: 247-267.
- Freeze R.A. and Cherry J.A., 1979.** *Groundwater*. Prentice-Hall Inc., New Jersey, 604 pp.
- Fried J.J., 1975.** *Groundwater pollution. Theory, methodology, modelling and practical rules*. Elsevier Scientific Publ. Co., Oxford, New-York.
- Frind E.O., Molson J.W. and Schirmer M., 1999.** Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: the Borden emplaced source. *Water Resources Research*, 35(3): 683-694.
- Geller J.T. and Hunt J.R., 1993.** Mass transfer from nonaqueous phase organic liquids in water saturated porous media. *Water Resources Research*, 29(4): 833-845.
- Gierke J.S., Hutzler N.J. and Crittenden J.C., 1990.** Modeling the movement of VOC in columns of unsaturated soil. *Water Resources Research*, 26(7): 1529-1547.
- Gioia F., Murena P. and Santoro A., 1998.** Transient evaporation of multicomponent liquid mixtures of organic volatiles through a covering porous layer. *Journal of Hazardous Materials*, 59(2-3): 131-144.
- Gönüllü M.T., 1996.** Modelling dissolution of an organic mixture in the subsurface. *Water Resources Research*, 30(3): 649-653.
- Goss K.U., 1992.** Effects of temperature and relative humidity on the sorption of organic vapors on quartz sand. *Environmental Science and Technology*, 26(11): 2287-2294.
- Gotpagar J.K., Grulke E.A. and Bhattacharyya D., 1998.** Reductive dehalogenation of TCE: kinetic models and experimental verification. *Journal of Hazardous Material*(62): 243-264.
- Grathwohl P. and Reinhard M., 1993.** Desorption of trichlorethylene in aquifer material: rate limitation at the grain scale. *Environmental Science and Technology*, 27: 2360-2366.
- Grathwohl P., 1998.** Slow contaminant release: the necessity for enhanced natural attenuation, *Groundwater Quality : Remediation and Protection*. IAHS, Tübingen, Germany: 265-271.
- Grathwohl P., Pyka W. and Merkel P., 1994.** Desorption of organic pollutants (PAHs) from contaminated aquifer material. *Transport and reactive processes in aquifers*, Dracos and Stauffer eds, Balkema, Rotterdam.
- Griffoll J. and Cohen Y., 1994.** Chemical volatilization from the soil matrix: transport through the air and water phases. *Journal of Hazardous Materials*, 37: 445-457.
- Harbaugh A.W. and McDonald M.G., 1996a.** User's documentation for MODFLOW-96: an update to the US Geological Survey modular finite-difference groundwater flow model. US Geological Survey Open-file Report 96-485, 56 pp.
- Harbaugh A.W. and McDonald M.G., 1996b.** Programmer's documentation for MODFLOW-96: an update to the US Geological Survey modular finite-difference groundwater flow model. US Geological Survey Open-file Report 96-486, 220 pp.
- Heitz S., 2002.** Approche expérimentale en laboratoire de pollution d'un aquifère alluvial par solvants chlorés : rétention du mélange (TCE-PCE) lors du transport par l'eau. Mémoire de Licence Professionnelle "Eau et Environnement" option agriculture durable, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 52 pp.

- Heron G., Christensen T.H. and Enfield C.G., 1998a.** Henry's law constant for TCE between 10 and 95°C. *Environmental Science and Technology*, 32: 1433-1437.
- Heron G., Van Zutphen M., Christensen T.H. and Enfield C.G., 1998b.** Soil heating for enhanced remediation of chlorinated solvents : a laboratory study on resistive heating and vapor extraction in a silty, low permeable soil contaminated with TCE. *Environmental Science and Technology*, 32(10): 1474-1481.
- Hiebel C., 2002.** Etude du comportement d'un mélange de solvants chlorés en zone non saturée d'un aquifère alluvial - Expérience sur site contrôlé. Mémoire de Maîtrise, IUP Génie de l'Environnement, Université de Metz, 57 pp.
- Hill M.C., 1992.** A computer program MODFLOWP for estimating parameters of a transient, three dimensional, groundwater flow model using nonlinear regression. US Geological Survey Open-file Report 91-484.
- Hoffman F., Ronen D., Rosin H. and Milanovich F., 1996.** Novel use of a fiber-optic-based on-line TCE sensor in a column retardation experiment. *Talanta*, 43: 681-689.
- Hofstee C., Dane J.H. and Hill W.E., 1997.** Three-fluid retention in porous media involving water, PCE and air. *Journal of Contaminant Hydrology*, 25: 235-247.
- Hunkeler D., Hoehn E., Hohener P. and Zeyer J., 1997.** 222-Rn as a partitioning tracer to detect fuel concentrations in aquifers: laboratory study and field observations. *Environmental Science and Technology*, 31: 3180-3187.
- Hunt J.R., Sitar N. and Udell K.S., 1988a.** Non aqueous phase liquid transport and cleanup. 1. Analysis of mechanisms. *Water Resources Research*, 24(8): 1247-1258.
- Hunt J.R., Sitar N. and Udell K.S., 1988b.** Non aqueous phase liquid transport and cleanup. 2. Experimental studies. *Water Resources Research*, 24(8): 1259-1269.
- Imhoff P.T., Arthur M.H. and Miller C.T., 1998.** Complete dissolution of TCE in saturated porous media. *Environmental Science and Technology*, 32(16): 2417-2424.
- Imhoff P.T. and Jaffe P.R., 1994.** Effect of liquid distribution on gas-water phase mass transfer in an unsaturated sand during infiltration. *Journal of Contaminant Hydrology*, 16: 359-380.
- Imhoff P.T., Jaffe P.R. and Pinder G.F., 1993.** An experimental study of complete dissolution of a non-aqueous phase liquid in saturated porous media. *Water Resources Research*, 30(2): 307-320.
- Imhoff P.T., Jaffe P.R. and Pinder G.F., 1994.** An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media. *Water Resources Research*, 30(2): 307-320.
- Imhoff P.T. and Miller C.T., 1996a.** Dissolution fingering during the solubilization of non-aqueous phase liquids in saturated porous media. 1. Model predictions. *Water Resources Research*, 32(7): 1919-1928.
- INERIS, Pokryszka Z., 2001.** Mesures du flux gazeux de composés organochlorés sur le site expérimental de l'IFARE à Strasbourg. INERIS DRS-01-21449/R01. 18 pp.
- Istok J.D., Fiel J.A., Schroth M.H., Davis B.M. and Dwarakanath V., 2002.** Single well "push-pull" partitioning tracer test for NAPL detection in the subsurface. *Environmental Science and Technology*, 36(12): 2708-2716.
- Jalbert M., Dane J.H. and Bahaminyakamwe L., 2003.** Influence of porous medium and NAPL distribution heterogeneities on partitioning inter-well tracer tests: a laboratory investigation. *Journal of Hydrology*, 272: 79-94.
- James A.I., Graham W.D., Hatfield K., Rao P.S.C. and Annable M.D., 1997.** Optimal estimation of residual NAPL saturations using partitioning tracer concentration data. *Water Resources Research*, 33(12):

2621-2636.

**Jawitz J. W., Annable M. D., Rao P.S.C. and Rhue R.D., 1998a.** Field implementation of a Winsor Type 1 surfactant/alcohol mixture for in situ solubilization of a complex LNAPL as a single phase microemulsion. *Environmental Science and Technology*, 32: 523-530.

**Jawitz J.W., Annable M.D. and Rao P.S.C., 1998b.** Miscible fluid displacement stability in unconfined porous media: Two-dimensional flow experiments and simulations. *Journal of Contaminant Hydrology*, 31(3-4): 211-230.

**Jellali S., 2000.** Pollution d'aquifères poreux par les solvants chlorés. Mécanismes de transport avec échanges entre phases. Expérimentations sur site contrôlé avec le triochloréthylène. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 217 pp.

**Jellali S., Benremita H., Bohy M., Baruthio M., Razakarisoa O., Schäfer G., Merheb F. and Müntzer P., 2000.** Etude du comportement des solvants chlorés dans le milieu souterrain - Premier rapport intermédiaire, Convention de Recherche IFARE-Agence de l'Eau Rhin-Meuse- Agence de l'Eau Seine- Normandie n° 99/928/07/589, 135 pp.

**Jellali S., Benremita H., Muntzer P., Razakarisoa O. and Schäfer G., 2003.** A large scale experiment on mass transfer of trichlorethylene from the unsaturated zone of a sandy aquifer to its interfaces. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60: 31-53.

**Jin M., Butler G.W., Jackson R.E., Mariner P.E., Pickens J.F., Pope G.A., Brown C.L. and McKinney D.C., 1995.** Partitioning Tracer Test for detection, estimation and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids. *Water Resources Research*, 31(5): 1201-1211.

**Jin M., Delshad M., Dwarakanath V., McKinney D.C., Pope G.A., Sepehrnoori K., Tilburg C.E. and Jackson R.E., 1997.** Sensitivity models and design protocol for partitioning tracer tests in alluvial aquifers. *Groundwater*, 35(6): 964-972.

**Johnson R.L. and Pankow J., 1992.** Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater. 2. Source functions for pools of solvent. *Environmental Science and Technology*, 26(5): 896-901.

**Johnson R.L., McCarthy K.A., Perrott M. and Mendoza C.A., 1992.** Density-driven vapor transport: Physical and numerical modeling. *Proceedings of "Subsurface Contamination by Immiscible Fluids"*, Weyer Eds, Balkema, Rotterdam: 19-27.

**Johnson T.L., Scherer M.M. and Tratnyek P.G., 1996.** Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal. *Environmental Science and Technology*, 30(8): 2634-2640.

**Johnson W.P. and John W.W., 1999.** PCE solubilization and mobilization by commercial humic acid. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35: 343-362.

**Kile D.E., Chiou C.T., Zhou H., Li H. and Xu O., 1995.** Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matter. *Environmental Science and Technology*, 29(5): 1401-1406.

**Kim H., Annable M.D. and Rao P.S.C., 1998.** Influence of water interfacial adsorption and gas-phase partitioning on the transport of organic chemicals in unsaturated porous media. *Environmental Science and Technology*, 32(9): 1253-1259.

**Kim T.J. and Chrysikopoulos C.V., 1999.** Mass transfer correlations for nonaqueous phase liquid pool dissolution in saturated porous media. *Water Resources Research*, 35(2): 449-459.

**Kobus H., Barczewski B. and Koschitzky H.P., 1996.** Groundwater and subsurface remediation. Research strategies for in-situ technologies. Springer, Berlin, 337 pp.

**Konikow L.F., Goode D.J. and Hornberger G.Z., 1996.** A three dimensional method of characteristics solute transport model (MOC3D). US Geological Survey Water Resources Investigations Report 96-

4267, 87 pp.

**Kueper B.H. and Gerhard J.I., 1995.** Variability of point source infiltration rates for two-phase flow in heterogeneous porous media. *Water Resources Research*, 31(12): 2971-2980.

**Lee C.M., Meyers S.L., Wright C.L.Jr, Coates J.T., Haskell P.A. and Falta R.W.Jr, 1998.** NAPL compositional changes influence partitioning coefficients. *Environmental Science and Technology*, 32: 3574-3578.

**Lee L.S., Rao P.S.C., Brusseau M.L. and Ogwada R.A., 1988.** Nonequilibrium sorption of organic contaminants during flow through columns of aquifer materials. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 7: 779-793.

**Lerner D.N., Bourg A.C.M., Gosk E., Bishop P.K., Mouvet C., Degranges P., Jakobsen R., Burston M.W. and Barberis D., 1991.** Sources et mouvements des solvants chlorés dans les eaux souterraines de Coventry (GB). *Hydrogéologie*, 4: 275-282.

**Lesage S. and Brown S., 1994.** Observation of the dissolution of NAPL mixtures. *Journal of Contaminant Hydrology*, 15: 57-71.

**Lombard D., 1998.** Mécanismes de transfert par dissolution des vapeurs de trichloréthylène en aquifère alluvial : expérimentation sur site contrôlé. Mémoire de DEA et diplôme d'Ingénieur de Mécanique et Ingénierie option Sciences de l'Eau, ENGEES, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 98 pp.

**Lunn S.R.D. and Kueper B.H., 1997.** Removal of pooled, dense, nonaqueous phase liquid from saturated porous media using upward gradient alcohol floods. *Water Resources Research*, 33(10): 2207-2219.

**Lunn S.R.D. and Kueper B.H., 1999.** Manipulation of density and viscosity for the optimization of DNAPL recovery by alcohol flooding. *Journal of Contaminant Hydrology*, 38: 427-445.

**Mackay D.M. and Cherry J.A., 1989 :** Groundwater contamination : pump and treat remediation. *Environmental Science and Technology*, 23(6): 630.

**Mariner P.E., Jin M., Studer J.E. and Pope G.A., 1999.** The first vadose zone partitioning tracer test for NAPL and water residual. *Environmental Science and Technology*, 33: 2825-2828.

**Marrin D.L. and Kerfoot H.B., 1988.** Soil-gas surveying techniques. *Environmental Science and Technology*, 22(7): 740.

**Marton B., 2001.** Approche expérimentale sur site contrôlé du transfert de solvants chlorés entre zone saturée et zone non saturée d'un aquifère alluvial. Mémoire de Maîtrise de Sciences et Techniques " Sols, Pollutions, et Réhabilitation", Université Louis Pasteur, Strasbourg, 35 pp.

**Mayer A.S. and Miller C.T., 1992 :** The influence of porous medium characteristics and measurement scale on pore-scale distributions of residual non aqueous phase liquids. *Journal of Contaminant Hydrology*, 11: 189.

**McCarthy K.A. and Johnson R.L., 1993.** Transport of volatile organic compounds across the capillary fringe. *Water Resources Research*, 29(6): 1675-1683.

**McCarty P.L., Goltz M.N., Hopkins G.D., Dolan M.E., Allan J.P. and Carrothers T.J., 1998.** Full scale evaluation of in situ cometabolic degradation of TCE in groundwater through toluene injection. *Environmental Science and Technology*, 32: 88-100.

**McCray J.E. and Falta R.W., 1997.** Numerical simulation of air sparging for remediation of NAPL contamination. *Groundwater*, 35(1): 99-110.

**McDonald M.G. and Harbaugh A.W., 1988.** A modular three dimensional finite difference groundwater flow model. *US Geological Survey Techniques of Water Resources Investigations*, book 6, Chap. A1, 586 pp.

- Meinardus H.W., Dwarakanath V., Ewing J., Hirasaki G.J., Jakson R.E., Jui M., Ginn J.S., Londergan J.T. and Miller C.A., 2002.** Performance assessment of NAPL remediation in heterogeneous alluvium. *Journal of Contaminant Hydrology*, (54): 173-193.
- Mendoza C. A. and Frind E. O., 1990a.** Advective-Dispersive Transport of Dense Organic Vapors in the unsaturated Zone: 1. Model Development. *Water Resources Research*, 26(3): 379-387.
- Mendoza C.A. and Frind E.O., 1990b.** Advective-dispersive transport of dense organic vapors in the unsaturated zone: 2. Sensitivity analysis. *Water Resources Research*, 26(3): 388-398.
- Mendoza C.A. and Mc Alary T.A., 1990.** Modeling of groundwater contamination caused by organic solvent vapors. *Groundwater*, 28(2): 199-206.
- Miller C.T., Poirier - McNeill M.M. and Mayer A.S., 1990.** Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: mass transfer characteristics. *Water Resources Research*, 26(11): 2783-2796.
- Muntzer P. and Zilliox L., 1985.** Principes et mesures pratiques à mettre en oeuvre en cas de pollution des eaux souterraines par les hydrocarbures chlorés, Hydrocarbures et solvants chlorés dans les eaux souterraines, Genova-Italia, pp. 202-221.
- Musy A. and Soutter M., 1991.** *Physique du sol.* Collection Gérer l'Environnement. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 334 pp.
- Nelson N.T. and Brusseau M.L., 1996.** Field study of the partitioning tracer method for detection of DNAPL in a TCE-contaminated aquifer. *Environmental Science and Technology*, 30(9): 2859-2863.
- Nelson N.T., Ostrom M., Wietsma T.W., and Brusseau M.L., 1999.** Partitioning tracer method for the in situ measurement of DNAPL saturation: influence of heterogeneity and sampling method. *Environmental Science and Technology*, 33(22): 4046-4053.
- Nilson R.H., Peterson E.W., Lie K.H., Burkhard N.R. and Hearst J.R., 1991.** Atmospheric pumping: a mechanism causing vertical transport of contaminated gases through fractured permeable media. *Journal of Geophysical Research*, 21: 21933-21948.
- Ong S.K. and Lion L.W., 1991a.** Mechanisms for TCE vapor sorption onto soil minerals. *Journal of Environment Quality*, 20: 180-188.
- Ong S.K. and Lion L.W., 1991b.** Effects of soil properties and moisture on the sorption of TCE vapor. *Water Resources Research*, 25(1): 29-36.
- Ostrom M., Hofstee C., Walker R.C. and Dane J.H., 1999.** Movement and remediation of TCE in a saturated heterogeneous porous medium. 1. Spill behavior and initial dissolution. *Journal of Contaminant Hydrology*, 37: 159-178.
- Padgett P.K. and Hayden N.J., 1999.** Mobilization of residual PCE during alcohol flushing of clay-containing porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 40: 285-296.
- Pankow J.F. and Cherry J.A., 1996.** *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in Groundwater: History, Behavior and Remediation*, Portland, USA, 522 pp.
- Pankow J.F., Thomson N.R., Johnson R.L., Baehr A.L. and Zogorski J.S., 1997.** The urban atmosphere as a non-point source for the transport of MTBE and other volatile organic compounds to shallow groundwater. *Environmental Science and Technology*, 31(10): 2821-2828.
- Parker J.C., Lenhard R.J. and Kuppusamy T. 1987.** A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. *Water Resources Research*, 23(4): 618-624.
- Persson M., 2001.** Using Time Domain Reflectometry for non-aqueous phase liquid saturation measurements, TDR 2001- Second international symposium and workshop on Time Domain Reflectometry for innovative geotechnical applications, 12 pp.

- Petersen L.W., Rolston D.E., Moldrup P. and Yamaguchi T., 1994.** Volatile organic vapor diffusion and adsorption in soils. *Journal of Environmental Quality*, 23: 799-805.
- Poeter E.P. and Hill M.C., 1998.** Documentation of UCODE, a computer code for universal inverse modeling. US Geol. Surv., Water Resources Investigations Report 98-4080, 116 pp.
- Pope G.A. and Jackson R.E., 1999 :** Characterization of organic contaminants and assessment of remediation performance in subsurface formations. Patent No. 5.905.036 May 18, 1999, US Patent Office, Washington, DC.
- Popovicova D. and Brusseau M.L., 1998.** Contaminant mass transfer during gas phase transport in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 34(1): 83-92.
- Poulsen M.M. and Kueper B.H., 1992.** A field experiment to study the behavior of PCE in unsaturated porous media. *Environmental Science and Technology*, 26(5): 889-895.
- Powers S.E., Abriola L.M. and Weber W.J., 1992.** An experimental investigation of NAPL dissolution in saturated subsurface systems : steady state mass transfer rates. *Water Resources Research*, 28(10): 2691-2705.
- Powers S.E., Abriola L.M. and Weber W.J., 1994.** An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: transient mass transfer rates. *Water Resources Research*, 30(2): 321-332.
- Powers S.E., Loureiro C.O., Abriola L.M. and Weber W.J.Jr, 1991.** Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems. *Water Resources Research*, 27(4): 463-477.
- Powers S.E., Nambi I.M. and Curry G.W. Jr, 1998.** Non aqueous phase liquid dissolution in heterogeneous systems: mechanisms and a local equilibrium modeling approach. *Water Resources Research*, 34(12): 3293-3302.
- Priddle M.W. and Jackson R.E., 1991.** Laboratory column measurement of VOC retardation factors and comparison with field values. *Groundwater*, 29(2): 260-266.
- Rabbi M.F., Clark B., Gale R.J., Ozsü-Acar E., Pardue J. and Jackson A., 2000.** In situ bioremediation study using electrokinetic cometabolite injection. *Waste Management*, 20: 279-286.
- Rao P.S.C., Annable M.D. and Kim H., 2000.** NAPL source zone characterization and remediation technology performance assessment: recent developments and applications of tracer technique. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45(1-2): 63-78.
- Rao P.S.C., Annable M.D., Sillan R.K., Dai D., Hatfield K., Wood A.L. and Graham W.D., 1997 :** Field scale evaluation of in situ cosolvent flushing for enhanced aquifer remediation. *Water Resources Research*, 33 : 2673-2686.
- 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 doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 148 pp.
- Rijnaarts H.H., 1998.** Natural in situ bioprocesses as a basis cost-effective remediation : examples of 16 contaminated sites in the Netherlands, *Groundwater Quality : Remediation and Protection*. IAHS, Tübingen, Germany: 283-288.
- Rivett M.O., 1995.** Soil-gas signatures from volatile chlorinated solvents: Borden field experiments. *Groundwater*, 33(1): 84-98.
- Rivett M.O., Feenstra S. and Cherry J.A., 2001.** A controlled field experiment on groundwater contamination by a multicomponent DNAPL: creation of the emplaced source and overview of dissolved

plume development. *Journal of Contaminant Hydrology*, 49: 111-149.

**Rügge K., Bjerg P.L. and Christensen T.H., 1998.** Natural attenuation of aromatic and chlorinated aliphatic compounds: comparison of field and laboratory experiments, *Groundwater Quality : Remediation and Protection*. IAHS, Tübingen, Germany: 205-211.

**Rutherford D.W., Chiou C.T. and Kile D.E., 1992.** Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds. *Environmental Science and Technology*, 26(2): 336-340.

**Sanchez-Perez J.M., Laurent J.P., Bohy M., Auzet A.V. and Thony J.L., 2000.** Evaluacion de un nuevo método de caracterizacion del perfil hidrico del suelo a partir de la inversion de una sola senal TDR. *Estudios de la Zona No Saturada des Suelos*, Eds. Munoz-Carpena, A. Ritter, C. Tascon, ICIA, Tenerife, Espania.

**Schaefer C.E., Unger D.R. and Kosson D.S., 1998.** Partitioning of hydrophobic contaminants in the vadose zone in the presence of a non aqueous phase. *Water Resources Research*, 34(10): 2529-2537.

**Schwarzenbach R.P. and Westall J., 1981.** Transport of non polar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environmental Science and Technology*, 15(11): 1360-1367.

**Semprini L., Cantaloub M., Gottipati S., Hopkins O. and Istok J., 1998 :** Radon-222 as a tracer for quantifying and monitoring NAPL remediation. In : Wickramanayake, G.B., Hinchee, R.E. (Eds.), *Nonaqueous Phase Liquids: Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*, Batelle Press, Columbus, OH: 137-142.

**Semprini L., Hopkins O. and Tasker B.R., 2000.** Laboratory, field and modeling studies of Radon-222 as a natural tracer for monitoring NAPL contamination. *Transport in Porous Media*, 38: 223-240.

**Semprini L., Hopkins O. and Tasker B.R., 1999 :** Laboratory, field and modeling studies of Radon-222 as a natural tracer for monitoring NAPL contamination. *Transport in Porous Media* (in press).

**Shoemaker C.A., Culver T.B., Lion L.W. and Peterson M.G., 1990.** Analytical models of the impact of two-phase sorption on subsurface transport of volatile chemicals. *Water Resources Research*, 26(4): 745-758.

**Sleep B.E. and Sykes J.F., 1989.** Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media. *Water Resources Research*, 25(1): 81-92.

**Sleep B.E. and Sykes J.F., 1993.** Compositional simulation of groundwater contamination by organic compounds. 1. Model development and verification. *Water Resources Research*, 29(6): 1697-1708.

**Smith J.A., Tisdale A.K. and Cho H.J., 1996.** Quantification of natural vapor fluxes of TCE in the unsaturated zone at Picatinny Arsenal, New Jersey. *Environmental Science and Technology*, 30: 2243-2250.

**Soerens T.S., Sabatini D.A. and Harwell J.H., 1998.** Effects of flow bypassing and nonuniform NAPL distribution on the mass transfer characteristics of NAPL dissolution. *Water Resources Research*, 34(7): 1657-1673.

**Strand S.E., Wang X., Newman L.A., Martin D., Choe N., Shurtleff B., Wilmoth J., Muiznieks I., Gordon M.P., Ekuan G., Heilman P., Massman J. and Duffy J., 1998.** Phytoremediation of chlorinated solvents: laboratory and pilot-scale results, *Groundwater Quality: Remediation and Protection*. IAHS, Tübingen, Germany: 245-248.

**Streck T., Poletika N.N., Jury W.A. and Farmer W.J., 1995.** Description of simazine transport with rate-limited, two stage, linear and non linear sorption. *Water Resources Research*, 31(4): 811-822.

**Sturman P.J., Stewart P.S., Cunningham A.B., Bouwer E.J. and Wolfram J.H., 1995.** Engineering

scale-up of in situ bioremediation processes: a review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 19: 171-203.

**Sutton D.J., Kabala Z.J., Schaad D.E. and Ruud N.C., 2000.** The dipole flow test with a tracer: a new single borehole tracer test for aquifer characterization. *Journal of Contaminant Hydrology*, 44(1): 71-101.

**Tang J.S., 1992 :** Interwell tracer test to determine residual oil saturation to water flood at Judy Creek BHL « A » *Pool. J. Can. Pet. Technol.*, 31(8): 61.

**Thibodeaux L.J., Springer C. and Riley L.M., 1982.** Models of mechanisms for the vapor phase emission of hazardous chemicals from landfills. *Journal of Hazardous Materials*, 7: 63-74.

**Thomson N.R., Sykes J.F. and Vliet D.V., 1997.** A numerical investigation into factors affecting gas and aqueous phase plumes in the subsurface. *Journal of Contaminant Hydrology*, 28: 39-70.

**Thornton S.F., Davison R.M., Lerner D.N. and Banwart S.A., 1998.** Electron balances in field studies of intrinsic bioremediation, *Groundwater Quality: Remediation and Protection*. IAHS, Tübingen, Germany: 273-282.

**United States Environmental Protection Agency, 1998.** Technical protocol for evaluating natural attenuation of chlorinated solvents in groundwater, 248 pp.

**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 trichloréthylène. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, 256 pp.

**Van Genuchten M.Th., 1980.** A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society of America Journal*, 44: 892-898.

**Van Veen H.J., Sinke A.J.C. and Rijnaarts H.H.M., 1999.** Natural attenuation: a new approach or old wine in new bottles ? 1. Symposium Natural Attenuation, Frankfurt am Main, 119 pp.

**Wang P., Dwarakanath V., Rouse B.A., Pope G.A. and Sepehrnoori K., 1998.** Partition coefficients for alcohol tracers between NAPL and water from UNIFAC-solubility method. *Advances in Water Resources*, 21(2): 171-181.

**Weeks E.P., Earp D.E. and Thompson G.M., 1982.** Use of atmospheric fluorocarbons F-11 and F-12 to determine the diffusion parameters of the unsaturated zone in the southern high plain of Texas. *Water Resources Research*, 18: 1365-1378.

**Whitley G.A., Pope G.A., McKinney D.C., Rouse B.A. and Mariner P.E., 1995 :** Vadose zone non aqueous liquid characterization using partitioning gas tracer. Proceedings of the Third International Symposium on In Situ and On-Site Bioreclamation, San Diego, CA, 211 pp.

**Whitley G.A.Jr., McKinney D.C., Pope G.A., Rouse B.A. and Deeds N.E., 1999.** Contaminated vadose zone characterization using partitioning gas tracers. *Journal of Environmental Engineering*, 125(6): 574-582.

**Willson J.C., Pau O., Pedit J.A. and Miller C.T., 2000.** Mass transfer rate limitation effects on partition tracer tests. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45(1-2): 79-97.

**Wilson R.D. and Mackay D.M., 1995 :** Direct detection of residual non aqueous phase liquid in the saturated zone using SF6 as a partitioning tracer. *Environmental Science and Technology*, 29 : 1255-1258.

**Wise W.R., 1993.** Effects of laboratory-scale variability upon batch and column determinations of nonlinearly sorptive behavior in porous media. *Water Resources Research*, 29(9): 2983-2992.

**Wise W.R., 1999.** NAPL characterization via partitioning tracer tests: quantifying effects of partitioning nonlinearities. *Journal of Contaminant Hydrology*, 36: 167-183.

**Wise W.R., Dai D., Fitzpatrick E.A., Evans L., Rao P.S.C. and Annable M.D., 1999.** Non-aqueous

phase liquid characterization via partitioning tracer tests: a modified Langmuir relation to describe partitioning nonlinearities. *Journal of Contaminant Hydrology*, 36: 153-165.

**Wu Y.S., Pruess K. and Persoff P., 1998.** Gas flow in porous media with Klinkenberg effects. *Transport in porous media*, 32: 117-137.

**Young C.M., Jackson R.E., Jin M., Londergan J.T., Mariner P.E., Pope G.A., Anderson F.J. and Houk T., 1999.** Characterization of a TCE NAPL zone in alluvium by partitioning tracers. *Groundwater Monitoring and Remediation*, 19(1): 84-94.

**Zheng C. and Whang P.P., 1999.** MT3DMS: A modular three-dimensional multispecies model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems. Documentation and user's guide. Contract report SERDP-99-1, US Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, USA.

**Zheng C., 1990.** MT3D: A modular 3D transport model. S.S. Papadopoulos & Associates, Inc., Rockville, Maryland, USA.

**Zilliox L., 2001.** La mécanique des fluides au service de l'environnement et du développement durable. Le cas de l'aquifère rhénan. *Le développement durable, de l'utopie au concept*, Paris: 191-213.

**Zilliox L., 2001.** Pollution et épuration des eaux. In: E.O. Jacob (Editor), *Qu'est ce que les technologies ?* Université de tous les savoirs, Paris: 504-514



---

## ANNEXES

---

### 1 : SUIVI DU FLUX DE POLLUANT A LA SURFACE DU SOL PAR L'INERIS

La mesure du flux de gaz au sol par chambre à accumulation est une technique de mesure directe qui consiste à couvrir une surface de terrain d'une manière quasi hermétique, sans trop modifier le milieu et à utiliser le phénomène d'accumulation de gaz à l'intérieur du volume ainsi confiné, pour en déduire le flux gazeux se dégageant localement du sol.

Cette chambre posée sur une embase enfoncée dans le sol, permet de couvrir une surface de 0.25 m<sup>2</sup>, l'étanchéité entre le sol et l'embase étant assurée par un joint. Les gaz s'échappant de la surface recouverte s'accumulent alors dans la chambre. Les prélèvements de mélange gazeux envoyés vers un analyseur puis réinjectés dans la chambre (recirculation des gaz) permettent ainsi de suivre l'enrichissement de l'atmosphère en gaz. Le suivi de la vitesse d'enrichissement en gaz du mélange recirculé permet de déduire le flux local au point considéré.

Les essais sur SCERES constituent une contribution à la validation du dispositif dans des conditions proches de celles de sites réels. Au total, une cinquantaine de mesures ont été réalisées, couvrant ainsi de manière assez dense la totalité de la surface susceptible d'émettre des vapeurs de TCE et PCE (environ 12 m x 7 m). La répartition des mesures a été faite selon un schéma régulier, une partie des points de mesure étant située à proximité des points de prélèvement fixes d'eau et de gaz.

Les mesures ponctuelles effectuées sur le site ont été interpolées par une technique géostatistique de krigeage. Cette méthode fournit une estimation des valeurs de flux aux points non mesurés en respectant le comportement spatial du phénomène. Elle permet ainsi d'obtenir une cartographie des émissions polluantes (ici de TCE et PCE) à partir d'un échantillonnage par un certain nombre de mesures ponctuelles.

La représentation montrée sur la Figure A a été obtenue après ajustement d'un modèle variographique exponentiel aux variogrammes expérimentaux. Elle met en évidence, pour l'essai 1 (source en zone saturée) et pour le TCE, une zone de plus forte émission dans l'axe d'écoulement de la nappe alors que dans la direction transversale, les flux diminuent rapidement. La valeur moyenne estimée du flux de TCE sur l'ensemble de la zone émettrice (7.5 m x 14 m) est estimée à  $5.2 \cdot 10^{-3}$  ml/min/m<sup>2</sup>.

La carte d'écart-type de krigeage associée représente la dispersion possible des flux réels non mesurés autour des valeurs interpolées. L'incertitude augmente dans les secteurs où la maille d'échantillonnage est plus lâche et dans les parties extrapolées (pourtour du domaine).

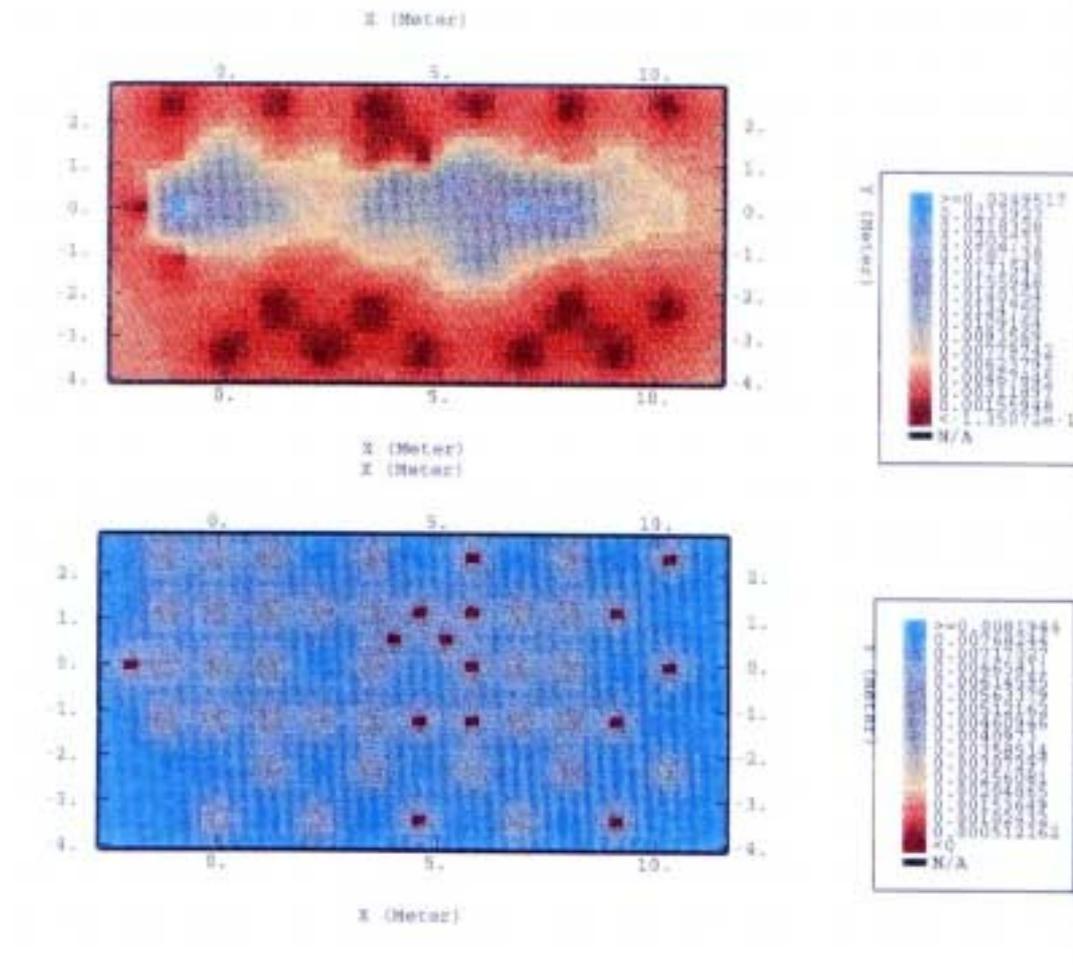


Figure A: Cartographie des flux de TCE (ml/min.m<sup>2</sup>) et écart-type de krigeage (INERIS, 2001)

## 2 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES CARACTERISTIQUES DE QUELQUES ESSAIS DE TRAÇAGE MENES EN LABORATOIRE OU SUR SITE

Références bibliographiques	Objectifs	Type d'essai	NAPL	Traceurs	Résultats/Paramètres
<b>Brooks et al., 2002</b> : <i>Controlled release, blind tests of DNAPL characterization using partitioning tracers</i> . Journal of Cont. Hydrol., vol. 59, pp. 187-210.	Vérifier la validité de deux traçages menés en parallèle après une injection contrôlée	PITT mené sur site : Dover National Test Site, Dover AFB, Delaware, USA.	PCE	Idéaux : Bromide, Iodide, Méthanol, TBA, IBA, IPA Réactifs : n-hexanol, DMP, 3-heptanol, n-heptanol, 2-octanol, 2E1H, n-octanol, TMH (Kp entre 8 et 230).	Faibles saturation : 0.003 à 0.3% Vn inj=100 l Vn calc de 22 à 71 l Limites d'application de la méthode.
<b>Deeds et al., 2000</b> : <i>Laboratory characterization of NAPL/tracer interaction in support of a vadose zone PITT</i> . Journal of Cont. Hydrol., vol. 41, pp. 193-204.	Réaliser un PITT en zone non saturée, déterminer traceurs adéquats.	Essais en colonnes sol : AFB de Kirtland, Albuquerque, USA.	Mélange complexe d'hydrocarbures	Idéaux : CH <sub>4</sub> et CF <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Réactifs : C <sub>7</sub> F <sub>14</sub> , C <sub>8</sub> F <sub>16</sub> , C <sub>9</sub> F <sub>18</sub> , C <sub>10</sub> F <sub>18</sub> Kp de 8.8 à 71	Sn détectable ≈ 0.2% à 14% Sn calc. ≈ 7%
<b>Hunkeler et al., 1997</b> : <i>222-Rn as a partitioning tracer to detect diesel fuel contamination in aquifers : laboratory study and field observations</i> . Envir. Sci. Technol., vol. 31, pp. 3180-3187.	Appliquer traceur 222-Rn à la technique du PITT	Essais en colonnes et sur un site en Suisse.	gazole	Réactif : 222-Rn Kp = 40+/-2.3	Sn mes = 1.5+/-0.35% Sn calc = 1.4 à 14 % (selon distance à la source)
<b>Jalbert et al., 2002</b> : <i>Influence of porous medium and NAPL distribution heterogeneities on partitioning inter-well tracer tests : a laboratory investigation</i> . Journal of Hydrology, in press.	Etudier l'influence de la distribution du PCE, comparaisons avec des mesures gammamétriques.	Modèle 2D de laboratoire (167x62x5 cm), rempli de sable grossier	PCE	Idéal : 2-propanol Réactifs : 2,3-diméthyl 2-butanol (Kp=3.15) et 1-hexanol (Kp=7.35)	Vn inj=1000 ml Vn calc entre 380 et 499 ml PCE sous forme de flaque mesuré par gammamétrie n'a pas été détecté par traçage
<b>James et al., 1997</b> : <i>Optimal estimation of residual non aqueous phase liquid saturations using partitioning tracer concentration data</i> . Water Res. Research, vol.33, n°12, pp. 2621-2636.	Retrouver la distribution des saturations résiduelles par méthode inverse	Compare la simulation et des données issues d'essais sur le site de l'AFB de Hill, USA	Gazole et solvants chlorés	Idéal : bromide Réactif : 2,2-diméthyl 3-pentanol (Kp = 10.7)	Sn calc = 6.4% Bonne estimation spatiale des saturations résiduelles en NAPL par méthode inverse.
<b>Jawitz et al., 1998</b> : <i>Field implementation of a windsor type 1 surfactant/alcohol mixture for in situ solubilization of a complex LNAPL as a single-phase microemulsion</i> . Environ. Sci. Technol., vol. 32, pp. 523-530	Vérifier l'efficacité d'une remédiation à l'aide d'un PITT	Site : AFB de Hill, Utah, USA.	p-xylène, 1.2.4-TMB, n-décane, n-undécane, n-dodécane, n-tridécane.	Idéal : méthanol Réactif : 2,2-diméthyl 3-pentanol Kp = 10.7	Sn calc. entre 1.7 et 6.1% Vn calc. entre 109 l et 396 l Remédiation à hauteur de 90%, selon composés

<b>Jin et al., 1995</b> : <i>Partitioning tracer test for detection, estimation and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquid</i> . Water Res. Research, vol. 31, n°5, pp. 1201-1211	Appliquer la théorie du PITT pour détecter une pollution dans un milieu poreux	Essais en colonnes de porosité et perméabilité différentes	PCE	Idéal : isopropanol Réactif : 2,3-diméthyl 2-butanol (Kp = 2.76)	Sn mes. = 19.7% Sn calc. = 17.5%
<b>Lee et al., 1998</b> : <i>NAPL compositional changes influence partitioning coefficients</i> . Environ. Sci. Technol., vol. 32, pp. 3574-3578	Etablir l'influence d'un cosolvant ou tensio-actif sur le Kp des traceurs.	Essais en colonnes avec LNAPL collecté sur le site de l' AFB de Hill, Utah, USA.	Mélange de LNAPL	Idéal : méthanol Réactifs : 1-hexanol, 2,2-diméthyl-3-pentanol, 3-méthyl-3-hexanol Kp entre 3.29 et 5.03	Vn mis en place = 10 ml Vn calc après 3 passages de cosolvant = 9.2 ml Vn calc après 14 passages de cosolvant = 6.7 ml
<b>Mariner et al., 1999</b> : <i>the first vadose zone partitioning interwell tracer test for NAPL and water residual</i> . Environ. Sci. Technol., vol. 33, pp. 2825-2828.	PITT en zone non saturée	Site : Laboratoires Sandia National, Albuquerque, New Mexico, USA	TCE	Idéaux : méthane + sulfur hexafluoride Réactifs : C <sub>4</sub> F <sub>8</sub> , C <sub>6</sub> F <sub>12</sub> , C <sub>8</sub> F <sub>16</sub> et C <sub>9</sub> F <sub>18</sub> (Kp entre 9 et 162)	Sn calc = 0.21 +/- 0.05% à 3.05m de profondeur Vn calc. ≈ 680 +/- 120 l
<b>Meinardus et al., 2002</b> : <i>Performance assessment of NAPL remediation in heterogeneous alluvium</i> . Journal of Cont. Hydrol., vol. 54, pp. 173-193	Vérifier la performance d'une remédiation à l'aide d'un PITT	Site : AFB de Hill, Utah, USA.	TCE (71%) mais aussi PCE, TCA et graisse	Idéal : isopropanol Réactifs : heptanol (Kp = 140.5) et octanol (Kp = 420)	Vn estimé = 74 +/- 48 l Vn calc. = 79 +/- 27 l Sn mes. de l'ordre de 0.03 à 0.7%
<b>Nelson et Brusseau, 1996</b> : <i>Field Study of the partitioning tracer method for detection of DNAPL in a TCE-contaminated aquifer</i> . Environ. Sci. Technol., vol. 30 n°9, pp. 2859-2862	Détecter une pollution à l'aide du traceur bisoluble sur site	PITT mené sur site : Aéroport International de Tucson, AZ, USA	TCE	Idéal : bromide (CaBr), Kp = 0 Réactif : sulfur-hexafluoride (SF <sub>6</sub> ), Kp = 32 (22°C)	Cmes. = 0.1 à 10 mg/l R = 1 au puits de pompage Sn calc. = 0.6 à 5%
<b>Semprini et al., 2000</b> : <i>Laboratory, field and modeling studies of radon-222 as a natural tracer for monitoring NAPL contamination</i> . Transp. in Por. Med., n°38, pp. 223-240.	Appliquer le traceur 222-Rn à la technique du PITT	Compare simulation, essais colonnes et essais site (Borden, Ontario, Canada.)	Chloroforme, TCE et PCE	Réactif : 222-Rn (Kp = 50)	Sn à détecter de l'ordre de 3.8%, Sn calc. = 4.5%
<b>Willson et al., 2000</b> : <i>Mass transfer rate limitation effects on partitioning tracer tests</i> . Journal of Cont. Hydrol., vol. 45, pp. 79-97.	Montrer qu'il peut y avoir des limites au transfert de masse	Confrontation simulation/essai en colonne	TCE	Idéal : isopropanol Réactifs : 1-pentanol (Kp = 3.73) + 1-hexanol (Kp = 17.99).	Cmes. = 1400 ppm Vn mis en place = 0.43 ml Vn calc. = 0.40 à 0.46 ml

PITT : Partitioning Interwell Tracer Test = méthode du traceur bisoluble; Kp : coefficient de partage traceur/NAPL; Sn calc : saturation en NAPL calculée par la méthode du PITT; Sn mes : saturation en NAPL mesurée par d'autres moyens; Cmes : concentration mesurée; R : coefficient de retard; Vn calc : volume de NAPL calculé par la méthode du PITT; Vn mes. : volume de NAPL mesuré.

---

## LISTE DES SYMBOLES

---

a, b et c constantes de l'équation d'Antoine

$C$	concentration	[ML <sup>-3</sup> ]
$C_e$	concentration dans l'eau	[ML <sup>-3</sup> ]
$C_g$	concentration dans la phase gazeuse	[ML <sup>-3</sup> ]
$C_g^m$	concentration de saturation du gaz g	[ML <sup>-3</sup> ]
$C_{ms}$	concentration massique en solvants sur la phase solide	[ML <sup>-3</sup> ]
$C_n$	concentration du traceur dans la phase organique	[ML <sup>-3</sup> ]
$\bar{C}_0$	concentration moyenne à l'entrée de la colonne	[ML <sup>-3</sup> ]
$C_{sat}^0$	solubilité du composé pur	[ML <sup>-3</sup> ]
$C_s$	concentration dans le solvant d'extraction	[ML <sup>-3</sup> ]
$C_{sat}$	solubilité aqueuse du composé pour le mélange	[ML <sup>-3</sup> ]
$C_w$	concentration du composé dans la phase aqueuse	[ML <sup>-3</sup> ]
$D$	tenseur de dispersion	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
$D^*$	coefficient de diffusion à l'air libre	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
$d_{10}$	diamètre efficace ou moyen	[L]
$d_{60}$	pois de la phase granulométrique égal à 60% du poids total de l'échantillon inférieur à ce diamètre (idem pour d10 ou d50)	[L]
$D_e$	coefficient de diffusion gazeuse effectif	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
$D_L$	coefficient de dispersion longitudinale	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
$D_m$	coefficient de diffusion moléculaire	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
$D_T$	coefficient de dispersion transversale	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
$D_w$	tenseur de dispersion aqueux	[L <sup>2</sup> T <sup>-1</sup> ]
$g$	accélération de la pesanteur, constante de gravité	[LT <sup>-2</sup> ]
$H$	charge hydraulique, pression motrice	[L]
$\frac{\Delta H}{L}$	gradient hydraulique	[-]
$h$	potentiel de pression	[L]
$i, j$	coordonnées dans les 2 directions	[-]

$J_k^p$	flux de dispersion hydrodynamique	
$K$	coefficient de perméabilité	[LT <sup>-1</sup> ]
$K_d$	coefficient de partage sol/eau	[-]
$K_H$	constante de Henry adimensionnelle	[-]
$K_i$	coefficient de perméabilité de la phase i	[LT <sup>-1</sup> ]
$K_{xx}, K_{yy}, K_{zz}$	conductivité hydraulique suivant les axes x, y et z	[LT <sup>-1</sup> ]
$K_{n,w}$	coefficient de partage NAPL/eau (statique)	[-]
$K_{n,w}^{dyn}$	coefficient de partage dynamique NAPL/eau	[-]
$k$	perméabilité intrinsèque du milieu	[L <sup>2</sup> ]
$\bar{k}$	tenseur de perméabilité intrinsèque	[L <sup>2</sup> ]
$k_i$	perméabilité de la phase i en présence des autres fluides	[L <sup>2</sup> ]
$k_r$	perméabilité relative	[-]
$k_{rg}$	perméabilité relative de la phase gazeuse	[-]
$k_{rgmax}$	perméabilité relative maximale de la phase gazeuse	[-]
$k_{ri}$	perméabilité relative de la phase i	[-]
$k_{rog}$	perméabilité relative diphasique phase organique-gaz	[-]
$k_{row}$	perméabilité relative diphasique phase organique-eau	[-]
$k_{rp}$	perméabilité relative de la phase p	[-]
$k_{rw}$	perméabilité relative de la phase aqueuse	[-]
$k_{rwmmax}$	perméabilité relative maximale de la phase aqueuse	[-]
$l$	distance dans la direction du flux	[L]
$L$	longueur	[L]
$M$	masse molaire du composé	[Mmol <sup>-1</sup> ]
$m$	masse	[M]
$m_{eau}$	masse d'eau	[M]
$m_{fix/s}$	masse fixée par unité de matériau solide	[M]
$m_{inj}, m_{reb}, m_{fix}$	masses injectée, retenue, éluee et fixée	[M]
$m_{met}$	masse de méthanol	[M]
$m_{OHV}$	masse de solvants chlorés	[M]
$m_s$	masse solubilisée	[M]
$m_{sh}$	masse de sable humide	[M]
$m_{ss}$	masse de sable sec	[M]
$n$	paramètre de Van Genuchten	[-]

$N$	quantité fixée ou retenue sur le milieu poreux	[-]
$P$	pression	[L <sup>-1</sup> MT <sup>-2</sup> ]
$P^*$	pression partielle du composé dans la phase gazeuse	[L <sup>-1</sup> MT <sup>-2</sup> ]
$P_0$	pression de vapeur du composé pur	[L <sup>-1</sup> MT <sup>-2</sup> ]
$P_c$	pression capillaire	[L <sup>-1</sup> MT <sup>-2</sup> ]
$P_e$	nombre de Peclet	[-]
$P_i$	pression de vapeur du composé $i$ dans le mélange	[L <sup>-1</sup> MT <sup>-2</sup> ]
$P_m$	pression de la phase mouillante	[L <sup>-1</sup> MT <sup>-2</sup> ]
$P_{nm}$	pression de la phase non mouillante	[L <sup>-1</sup> MT <sup>-2</sup> ]
$P_p$	pression de la phase $p$	[L <sup>-1</sup> MT <sup>-2</sup> ]
$P_t$	pression totale	[L <sup>-1</sup> MT <sup>-2</sup> ]
$q$	débit d'écoulement de Darcy, flux de Darcy	[L <sup>3</sup> T <sup>-1</sup> ]
$Q$	débit total d'écoulement	[L <sup>3</sup> T <sup>-1</sup> ]
$R$	constante des gaz parfaits	[L <sup>3</sup> T <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
$r$	rayon de courbure moyen de l'interface fluide-fluide ou fluide-solide	[L]
$R_f$	facteur de retard	[-]
$S'$	section globale	[L <sup>2</sup> ]
$S$	surface, section totale	[L <sup>2</sup> ]
$S_g$	saturation en gaz	[-]
$S_{gr}$	saturation résiduelle en gaz	[-]
$S_{nr}$	saturation résiduelle en polluant	[-]
$S_p$	saturation de la phase $p$	[-]
$S_s$	coefficient d'emménagement spécifique	[L <sup>-1</sup> ]
$S_w$	saturation en eau	[-]
$S_{wr}$	saturation résiduelle en eau	[-]
$T$	température absolue	[K]
$t$	temps	[T]
$T^*$	température	[°C]
$t_r, t_i$	temps moyen de séjour des traceurs réactif et idéal	[T]
$U$	coefficient d'uniformité	[-]
$v$	vitesse réelle d'écoulement	[LT <sup>-1</sup> ]
$\bar{v}$	vitesse linéaire moyenne	[LT <sup>-1</sup> ]
$V'$	volume propre du composé	[L <sup>3</sup> ]
$V$	volume	[L <sup>3</sup> ]

$V_a$	volume d'air	$[L^3]$
$V_d$	vitesse de Darcy	$[LT^{-1}]$
$V_{di}$	vitesse de Darcy de la phase i	$[LT^{-1}]$
$V_{dp}$	vitesse de Darcy de la phase p	$[LT^{-1}]$
$V_e$	volume d'eau	$[L^3]$
$V_n$	volume de polluant en contact avec le traceur réactif	$[L^3]$
$V_{OHV}$	volume de solvants chlorés	$[L^3]$
$V_p$	volume de pores	$[L^3]$
$V_{p\varepsilon}$	volume de pores cinématique	$[L^3]$
$V_s$	volume de solvant d'extraction	$[L^3]$
$V_t$	volume total	$[L^3]$
$V_v$	volume des vides	$[L^3]$
$v_w$	vitesse de l'eau infiltrée	$[LT^{-1}]$
$V_w$	volume de la phase liquide	$[L^3]$
$W$	flux volumique par unité de volume	$[T^{-1}]$
$X_i$	fraction molaire du composé i dans le mélange	$[-]$
$X_k^r$	fraction molaire du composant k adsorbée sur le milieu poreux	$[-]$
$X_k^p$	fraction molaire du composant k dans la phase p	$[-]$
$z$	cote altimétrique, hauteur	$[L]$
$\alpha$	paramètre de Van Genuchten	$[L^{-1}]$
$\alpha_k^p$	facteur d'échelle du composant k dans la phase p	$[-]$
$\alpha_L$	dispersivité longitudinale	$[L]$
$\alpha_T$	dispersivité transversale	$[L]$
$\beta$	compressibilité de la phase gazeuse	$[M^{-1}LT^2]$
$\delta$	delta de Kronecker	$[-]$
$\delta_r$	densité relative	$[-]$
$\varepsilon$	porosité cinématique	$[-]$
$\phi$	flux massique	$[ML^{-2}T^{-1}]$
$\eta$	porosité totale	$[-]$
$\varphi$	angle de contact, de mouillage à l'interface de deux phases	$[-]$

$\mu$	viscosité dynamique	$[L^{-1}MT^{-1}]$
$\mu_k$	viscosité cinématique	$[L^2T^{-1}]$
$\mu_p$	viscosité dynamique de la phase p	$[L^{-1}MT^{-1}]$
$\theta_a$	porosité efficace	[-]
$\theta_w$	teneur en eau volumique	$[L^3L^{-3}]$
$\rho$	masse volumique	$[ML^{-3}]$
$\rho_a$	masse volumique apparente	$[ML^{-3}]$
$\rho_b$	masse volumique du milieu poreux	$[ML^{-3}]$
$\rho_{met}$	masse volumique du méthanol	$[ML^{-3}]$
$\rho_{OHV}$	masse volumique du solvant chloré	$[ML^{-3}]$
$\rho_{vi}$	masse volumique du constituant à l'état pur	$[ML^{-3}]$
$\rho_o$	masse volumique de l'air pur	$[ML^{-3}]$
$\rho_p$	masse volumique de la phase p	$[ML^{-3}]$
$\rho_s$	masse volumique réelle des grains	$[ML^{-3}]$
$\rho_w$	masse volumique de l'eau	$[ML^{-3}]$
$\sigma_{ps}, \sigma_{es}, \sigma_{pe}$	tension interfaciale polluant-solide, eau-solide et polluant-eau	$[MT^{-2}]$
$\tau$	tortuosité du milieu poreux	[-]
$\xi$	terme puits/source	[-]



---

## LISTE DES ABREVIATIONS

---

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie  
AERM : Agence de l'Eau Rhin-Meuse  
BASOL : BAses de données sur les sites et SOLs pollués en France  
CE : Communauté Européenne  
CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique  
COV : Composé Organique Volatil  
CPG : Chromatographie en Phase Gaseuse  
CTET : Tétrachlorure de carbone  
DCA : Dichloroéthane  
DCE : Dichloréthylène  
DCM : Dichlorométhane (chloroforme)  
DNAPL : Dense Non Aqueous Phase Liquid  
DRIRE : Direction Régionale de l'Industrie, la Recherche et l'Environnement  
EPA : Environmental Protection Agency  
FID : Flame Ionisation Detector (détecteur à ionisation de flamme)  
GAR : Groupe d'Animation de la Recherche  
H2F : dénomination du sable naturel de quartz formant le milieu principal de SCERES  
HDPE : Polyéthylène Haute Densité  
IBA : Isobutanol  
IFARE : Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement  
IFEN : Institut Français de l'ENvironnement  
IFP : Institut Français du Pétrole  
IMFS : Institut de Mécanique des Fluides et des Solides  
INERIS : Institut National de l'Environnement industriel et des RISques  
IPA : Isopropanol  
K10 : sable naturel de quartz formant la couche drainante de SCERES  
LNAPL : Light Non Aqueous Phase Liquid  
4M2P : 4-Méthyl 2-Pentanol  
MODFLOW : Modular three Dimensional groundwater FLOW model  
NAPL : Non Aqueous Phase Liquid  
n-C<sub>12</sub> : dodécane  
OHV : Organo-Halogénés Volatils  
OMS : Organisation Mondiale de la Santé  
PCE : Perchloréthylène  
PITT : Partitioning Interwell Tracer Test  
SCERES : Site Contrôlé Expérimental de recherche pour la Réhabilitation des Eaux et des Sols  
SIMUSCOPP : SIMUlation des Sites COntaminés par des Produits Pétroliers  
TCA : Trichloroéthane  
TCE : Trichloréthylène  
TDR : Time Domain Reflectometry  
UE : Union Européenne  
ULP : Université Louis Pasteur  
UMR : Unité Mixte de Recherche  
USA : United States of America  
VC : Chlorure de Vinyle  
VER : Volume Élémentaire Représentatif



## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Représentation des différents régimes d'un déplacement miscible .....	21
Figure 3.1 : Schéma d'un flacon d'échantillonnage (réacteur fermé).....	47
Figure 3.2 : Schéma d'une colonne de laboratoire.....	48
Figure 3.3 : SCERES - vue schématique en plan .....	51
Figure 3.4 : SCERES - vue schématique en coupe.....	52
Figure 3.5 : Dispositifs d'échantillonnage d'eau dans la nappe et la frange capillaire et de gaz de la zone non saturée .....	54
Figure 3.6 : Mise en place d'une bougie poreuse dans SCERES.....	55
Figure 3.7: Dispositif expérimental de mesure du flux sortant de SCERES .....	56
Figure 4.1 : Essai 2 - Profils de température et profils de saturations en eau.....	69
Figure 4.2 : Essai 1 - SCERES : nature et localisation des points de prélèvements.....	70
Figure 4.3 : Essai 2 - SCERES : nature et localisation des points de prélèvements.....	71
Figure 4.4 : Dispositif d'injection des solvants dans la zone saturée de SCERES .....	72
Figure 4.5 : Mise en place de la source de pollution lors de l'essai 1 .....	73
Figure 4.6 : Dispositif d'injection du mélange en zone non saturée de SCERES.....	74
Figure 4.7 : Mise en place de la source de pollution lors de l'essai 2.....	74
Figure 4.8 : Evolution des profils de concentrations en TCE et PCE sur l'axe, 50 cm en aval du centre du corps d'imprégnation.....	75
Figure 4.9 : Evolution des concentrations en TCE et PCE à 1,05 m de profondeur, sur l'axe, à 1 et 8 m de la source .....	77
Figure 4.10 : Vue en coupe du schéma d'évolution du panache de traces dissoutes.....	77
Figure 4.11 : Concentrations en TCE à 0,95 et 1,20 m de profondeur, à 1 et 8 m de la source (avant battement).....	79
Figure 4.12 : Evolution des concentrations en PCE sur l'axe à 0,95 et 1,20 m de profondeur, à 1 et 8 m de la source (avant battement) .....	79
Figure 4.13 : Evolution des concentrations sur l'axe, à 0,70 m de profondeur, de 3 à 10 m de la source .....	80
Figure 4.14 : Evolution des concentrations en solvants à 0,30 et 0,70m de profondeur, sur l'axe, à 1m de la source .....	81
Figure 4.15 : Profils de concentrations en TCE et PCE sur la section à 1 m en aval de la source .....	82
Figure 4.16 : Evolution des flux de TCE et PCE de la zone non saturée vers l'atmosphère sur l'axe ...	83
Figure 4.17 : Evolution des flux cumulés de TCE aux différentes sections.....	84
Figure 4.18 : Evolution des flux cumulés de PCE aux différentes sections .....	84
Figure 4.19 : Flux sortant de SCERES suivant l'axe d'écoulement, 26 jours après l'injection.....	85
Figure 4.20 : Profils de concentrations en TCE et PCE à 0,50 m de la source.....	89
Figure 4.21 : Comparaison des concentrations en TCE à 0,75 et 1,5 m de la source.....	90
Figure 4.22 : Profils hydriques avant et après arrosage.....	91
Figure 4.23 : Evolution des concentrations en TCE à 0,75 m de la source .....	91
Figure 4.24 : Evolution des concentrations en PCE à 0,75 m de la source (X=0 m; Y=0,75 m) à différentes profondeurs.....	92
Figure 4.25 : Rapports de concentrations en TCE entre les profondeurs 1,7 et 0,25 m .....	93
Figure 4.26 : Concentrations en TCE et PCE à 1,85 et 1,95 m de profondeur, section transversale au niveau de la source .....	94
Figure 4.27 : Concentrations en TCE et PCE à 1,95 m de profondeur, comparaison axe/transversale. 95	
Figure 4.28 : Comparaison des concentrations dans les gaz et dans l'eau à (a) 2,5 m de la source à 1,7 m de profondeur et à (b) 0,5 m de la source, à 1,85 m de profondeur.....	96
Figures 4.29 a et b : Evolution des profils de concentrations en TCE et PCE (X=0, Y=-0,75) .....	97
Figure 4.30 : Rapports de concentration du TCE entre les profondeurs 1,95 et 1,7 m.....	98

Figure 4.31 : Concentrations à 2,05 m de profondeur, à 0,75 et 10 m en aval de la source, sur l'axe...	99
Figure 4.32 : Concentrations dans la zone saturée sur la section transversale à 4 m de la source.....	100
Figure 4.33 : Concentrations dans la zone saturée sur la section à 10 m de la source.....	101
Figure 4.34 : Flux de TCE vers l'atmosphère sur l'axe de l'écoulement (Y=0) .....	102
Figure 4.35 : Evolution des flux cumulés de TCE vers l'atmosphère sur l'axe d'écoulement (Y=0)...	103
Figure 4.36 : Flux de PCE vers l'atmosphère, sur l'axe (Y=0) .....	104
Figure 4.37 : Evolution des flux cumulés de PCE vers l'atmosphère, sur l'axe.....	104
Figure 4.38 : Evolution du flux de TCE mesuré selon la distance à la source .....	106
Figure 4.39 : Evolution du flux de PCE mesuré selon la distance à la source .....	106
Figure 4.40 : Flux volumique global relevé le long de l'axe d'écoulement et sur la transversale à la source.....	107
Figure 4.41 : Comparaison du flux global évalué par l'IFARE et l'INERIS.....	109
Figure 4.42 : Perméabilités relatives phase organique (NAPL)-eau et gaz-NAPL .....	111
Figure 4.43 : Extrait de la discrétisation de SCERES utilisée dans la simulation numérique.....	112
Figure 4.44 : Profils de saturation en eau mesuré et simulé et profondeurs de prélèvements dans SCERES.....	115
Figure 4.45 : Concentrations simulées de TCE et PCE dans la zone non saturée à 0,75 (a) et 1,5 m (b) transversalement à la source, à 0,25 et 1,7 m de profondeur .....	116
Figure 4.46 : Profils de concentrations en TCE et PCE simulés et mesurés à 0,75 m (a) et 3,5 m (b) de la source, après 14 et 29 jours.....	117
Figure 4.47 : Concentrations en TCE et PCE simulées et mesurées, à 1,85 m de profondeur, à 0,75 et 1,5 m de la source .....	117
Figure 4.48 : Profils de concentrations en TCE (a) et PCE (b) simulés et mesurés après 14 jours à 0,75 m en aval et transversalement à la source.....	118
Figure 4.49 : Concentrations en TCE simulée et mesurées en zone saturée, à 0,75 m en aval de la source.....	119
Figure 4.50 : Pourcentage simulé de solvants transférés vers l'atmosphère et la nappe et pourcentage total.....	120
Figure 4.51 : Masse de solvants transférée vers l'atmosphère .....	121
Figure 5.1 : coefficients de partage du 4m2p en fonction de la durée d'agitation .....	124
Figure 5.2 : Essai préliminaire : courbes de sortie des traceurs ipa et 4m2p.....	125
Figure 5.3 : Lignes de courant simulées entre puits d'injection et de pompage et équipement du bassin SCERES.....	126
Figure 5.4 : Corps d'imprégnation et zones d'influence des cannes d'injection.....	127
Figure 5.5 : Evolution des concentrations en traceurs au puits de pompage .....	129
Figure 5.6 : configurations des 4 essais en colonne.....	131
Figure 5.7 : Essais complémentaires : courbes de sortie des traceurs ipa et 4m2p.....	132
Figure 5.8 : Essai v=5 m/j : courbes de sortie des traceurs ipa et 4m2p.....	134
Figure 5.9 : courbes de sortie des trois traceurs NaCl, ipa et octanol, colonne de milieu poreux exempte de pollution .....	137
Figure 5.10 : Courbes de sortie des traceurs ipa et octanol - essais a et b .....	139
Figure 5.11 : Courbes de sortie des traceurs ipa et octanol lors du traçage de 9,5 ml de TCE réparti sur toute la section de la colonne (essai c).....	140
Figure 5.12 : Courbes de sortie des traceurs ipa et octanol lors du traçage de 9,5 ml de TCE, réduction de la durée d'injection des traceurs (essai d).....	141
Figure 5.13 : Courbes de sortie des traceurs ipa et octanol lors du traçage de 30 ml de TCE (essai e) .....	141
Figure 5.14 : Schéma de principe du dispositif semi-automatisé de prélèvement d'eau.....	143
Figure 5.15 : Courbes de sortie des traceurs ipa, 4m2p et octanol de l'essai f (v=0,25 m/j) .....	144
Figure 5.16 : Essai f - extrapolation de la courbe de sortie de l'octanol .....	146
Figure 5.17 : Coefficient de partage dynamique du 4m2p en fonction de la vitesse réelle moyenne .	147
Figure 5.18 : Coefficient de partage dynamique de l'octanol en fonction de la vitesse réelle moyenne .....	148

---

## LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau 2.1 : Liste des solvants chlorés les plus fréquemment retrouvés dans les eaux souterraines dans le monde .....	25
Tableau 2.2 : Normes concernant le TCE et PCE dans l'eau potable .....	26
Tableau 2.3 : Solubilités et teneurs maximales admissibles des solvants chlorés dans l'eau .....	26
Tableau 2.4 : Propriétés physico-chimiques du TCE et du PCE à 20°C et leurs effets.....	28
Tableau 2.5 : Saturations résiduelles moyennes des solvants TCE et PCE.....	29
Tableau 3.1 : Composition minéralogique du sable H2F .....	45
Tableau 4.1 : Solubilités et pressions de vapeur effectives du TCE et du PCE pour chaque essai .....	67
Tableau 4.2 : Caractéristiques des deux essais réalisés sur SCERES .....	69
Tableau 4.3 : Evolution des fractions volatilisées, solubilisées et totales de TCE et PCE.....	87
Tableau 4.4 : Essai 1 - Récapitulatif des principaux résultats .....	88
Tableau 4.5 : Lame d'eau recueillie dans les pluviomètres suite à l'arrosage .....	90
Tableau 4.6 : Bilan de masse de vapeurs quittant la zone non saturée vers l'atmosphère .....	105
Tableau 4.7 : comparaison entre les deux approches de détermination du flux de vapeurs vers l'atmosphère .....	108
Tableau 4.8 : Essai 2 - principaux résultats .....	110
Tableau 4.9 : Paramètres de la simulation numérique .....	114
Tableau 5.1 : coefficients de partage de l'ipa et du 4m2p avec le TCE .....	124
Tableau 5.2 : Position des points de prélèvements .....	127
Tableau 5.3: Résultats du test de traçage d'une source de TCE sur SCERES .....	129
Tableau 5.4 : Résultats du traçage sur SCERES en conditions "corrigées" .....	130
Tableau 5.5 : Caractéristiques des essais de traçage sur colonne .....	132
Tableau 5.6 : Différence entre temps de sortie des traceurs idéal et réactif .....	133
Tableau 5.7 : Saturations théoriques et expérimentales.....	133
Tableau 5.8 : Volumes théoriques et expérimentaux.....	133
Tableau 5.9 : Retards théoriques et expérimentaux.....	133
Tableau 5.10 : temps de séjour et de contact des deux traceurs .....	134
Tableau 5.11 : Récapitulatif des résultats des essais complémentaires avec ipa et 4m2p .....	135
Tableau 5.12 : Valeurs des coefficients de partage de ipa et octanol avec le TCE .....	136
Tableau 5.13 : caractéristiques et résultats des essais de traçage a et b, à 3,4 et 6 m/j.....	138
Tableau 5.14 : Caractéristiques et résultats des essais c, d et e .....	142
Tableau 5.15 : Paramètres pris en compte dans l'essai de traçage à très faible vitesse .....	144
Tableau 5.16 : Principaux résultats de l'essai f (v=0,25 m/j).....	145

# CARACTERISATION DE SOURCES DE POLLUTION COMPOSEES D'UN MELANGE DE SOLVANTS CHLORES EN AQUIFERE ALLUVIAL

Expérimentations en laboratoire et sur site contrôlé associées à la simulation numérique

## Résumé

Deux expérimentations à grande échelle ont été conduites sur le site expérimental SCERES. L'objectif est d'étudier le transport d'un mélange de deux solvants chlorés dans les zones saturée et non saturée d'un aquifère et de quantifier les transferts de masse à travers la frange capillaire vers l'atmosphère ou la zone saturée. Ces essais ont consisté à injecter dans SCERES, en conditions contrôlées, le mélange de trichloréthylène (TCE) et de perchloréthylène (PCE) et à suivre les concentrations dans les gaz de la zone non saturée et l'eau de la frange capillaire et la nappe. Les transferts de masse de TCE et PCE de la zone non saturée vers l'atmosphère ont été quantifiés à l'aide d'une chambre à flux et calculés à l'aide d'une méthode semi-expérimentale.

SIMUSCOPP, code de calcul multiphasique multicomposant, a été utilisé afin de simuler le transport de vapeurs de la zone non saturée de SCERES. Les concentrations en gaz calculées sont en bon accord avec les valeurs observées. Les résultats montrent notamment que la dispersion verticale des vapeurs de solvants chlorés à travers la frange capillaire peut provoquer une pollution significative de la nappe malgré la lenteur du processus de diffusion aqueuse.

La seconde partie de ce travail concerne l'étude de la méthode du traceur bisoluble, permettant de quantifier et localiser des sources de pollution par TCE en zone saturée de l'aquifère. La transposition de la méthode du traceur bisoluble de la colonne au site expérimental ayant échoué, nous avons réalisé plusieurs expériences en colonne afin de déterminer le rôle du volume de polluant, de sa répartition dans le milieu poreux, de la présence d'hétérogénéités et de l'influence du temps de contact des traceurs avec la phase organique. Nous avons ainsi mis en évidence une cinétique de partage du traceur réactif entre le TCE et la phase aqueuse.

**Mots clés :** transfert de masse, site expérimental, aquifère, trichloréthylène, perchloréthylène, modélisation, traceur bisoluble, cinétique de partage, caractérisation de zones sources

## SOURCE CHARACTERIZATION IN AN ALLUVIAL AQUIFER OF A MIXTURE OF CHLORINATED SOLVENTS

Laboratory and large-scale experiments coupled with numerical simulations

### Abstract

Two large-scale experiments were conducted on the controlled site SCERES to study the transport of a mixture of two chlorinated solvents in the saturated and unsaturated zones of the sandy aquifer and to quantify the mass transfers across the capillary fringe and towards the atmosphere or to the groundwater. The experiments involved an injection of trichloroethylene (TCE) and perchloroethylene (PCE) in SCERES, under controlled conditions, with multidepth sampling of gas in the unsaturated zone and water in the capillary zone and the groundwater. The mass transfer of TCE and PCE vapors from the vadose zone to the atmosphere was quantified using a vertical flux chamber and calculated with a semi-experimental method.

The multiphase multicomponent code SIMUSCOPP was used in order to simulate the vapor transport in the unsaturated zone of the artificial aquifer environment. The calculated vapor concentrations were in good agreement with those observed. The obtained results point out that vertical dispersion of chlorinated solvent vapors across the capillary fringe can cause a significant groundwater pollution in spite of the slowness of the aqueous diffusion process.

The study of the partitioning tracer method for quantification and location of TCE sources in the saturated zone of the aquifer constitutes the second part of this work. As the transposition of the method from laboratory columns to the experimental site failed, we decided to realize several complementary column-tests to determine the role of the volume of pollutant, its repartition in the porous medium, the presence of heterogeneities and the influence of the contact time of the tracers with the organic phase. We could thus show a partitioning kinetics of the reactive tracer.

**Keywords:** mass transport; experimental site; aquifer; trichloroethylene; perchloroethylene; mathematical modeling; partitioning tracer; partitioning kinetics; source characterization