

THESE

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

par

Lotfi DRIDI

**TRANSFERT D'UN MELANGE DE SOLVANTS CHLORES EN AQUIFERE POREUX
HETEROGENE**

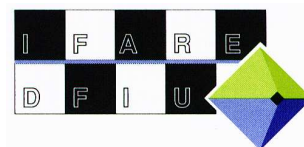
Expérimentations sur site contrôlé
et simulations numériques

Soutenue le 14 Novembre 2006 devant le jury constitué de :

| | | |
|-----|-------------|--------------------|
| MM. | G. SCHÄFER | Directeur de thèse |
| | R. MOSE | Rapporteur interne |
| | M. QUINTARD | Rapporteur externe |
| | F. STAUFFER | Rapporteur externe |
| | A. SOUSSI | Examineur |



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



Avant propos

Cette thèse a été menée au sein du Groupe d'Animation de la Recherche IFARE (Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) de l'IMFS (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides) sous la direction de Gerhard Schäfer, professeur des universités.

Ce travail de thèse s'inscrit à la fois dans le programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés) co-financé par l'ADEME, avec comme partenaires BURGEAP, IFP et IMFT, et dans des travaux de recherche ayant bénéficié d'un soutien financier de REALISE, de la Région Alsace et du Programme National de Recherche en Hydrologie (INSU-CNRS).

Je tiens à remercier vivement les membres du jury qui ont accepté de juger le contenu de ce mémoire :

| | |
|---------------------------------------|---|
| Gerhard Schäfer Directeur de thèse | Professeur des universités, Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (Strasbourg) Spécialité : Expérimentation et modélisation mathématique de transferts de masse en système multiphasique |
| Robert Mosé Rapporteur interne | Professeur, Ecole Nationale du Génie de l'Eau et de l'Environnement de Strasbourg (ENGEES) Spécialité : Modélisation numérique du transport de solutés en zone non saturée, technique de résolution numérique |
| Michel Quintard Rapporteur externe | Directeur de Recherches CNRS, Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT) Spécialité : Modélisation mathématique, cinétique de transferts de masse en milieux poreux hétérogènes ; aspects multi-échelles |
| Fritz Stauffer Rapporteur externe | Professeur, Institut für Umweltingenieurwissenschaften, ETH Zürich Spécialité : Modélisation du transport et de l'écoulement en milieux poreux saturés et non saturés, effet d'hystérésis en milieux poreux |
| Abderrazak Souissi Examineur | Professeur à l'Institut National d'Agronomie de Tunis (Tunisie) Spécialité : Hydraulique souterraine, modélisation mathématique |

Je tiens à adresser également mes sincères remerciements à :

Gerhard Schäfer qui m'a proposé ce sujet de thèse tout en me soutenant tout au long de l'élaboration de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Olivier Razakarisoa, Ingénieur de recherche au CNRS, à qui je dois sa disponibilité, ses précieux conseils et son soutien.

Paul Muntzer, Ancien directeur adjoint de l'IFARE, pour les différentes discussions fructueuses, ses conseils et son soutien au début de ce travail.

Martine Bohy, ATER, à qui je dois sa disponibilité, ses précieux conseils et propositions qui m'ont beaucoup aidé pendant l'élaboration de ce travail.

Pascal Freidman, Technicien au CNRS, pour ta participation active dans l'ensemble des prélèvements, des analyses au laboratoire et sur le bassin.

Tous les stagiaires qui ont participé aux différentes expériences ou les bons moments passés autour d'un café Rita, Mylène, Falk, Raphael, Khalifa, Sélim.

Muriel et Francine pour tous les bons moments passés ensemble, leur gentillesse...

Salah Jellali, Maître assistant à l'Institut National de Recherche Scientifique et Technique (Borj Cedria, Tunisie), qui m'a toujours encouragé à poursuivre mon travail à l'IFARE.

Les familles de Hechmi Dridi et Youssef Ben Brahim pour leur sympathie et gentillesse. C'est vous qui avez accompagné mes premiers pas à Strasbourg et soutenu pendant les moments difficiles. Pour vos deux familles, je dis MERCI POUR TOUT.

Tous mes professeurs de l'Ecole Supérieure des Ingénieurs de l'Equipement Rural de Medjez El Bab ainsi que ceux du DEA « Mécanique et Ingénierie » qui ont contribué à ma formation. Je citerai plus particulièrement M. Rabboudi, M. Mahjoub, M. Belhadj, M. Ben Thair, M. Souissi, M. Ounaies, Mme Zammouri, M. Rémond, M. Behra et M. Vasquez.

Mes chers parents, sans vous, je ne serai pas là où je suis. Aucun mot, aucune phrase ne pourrait exprimer ce que vous avez prodigué pour faire de moi ce que je suis. Que dieu vous prête une bonne santé et une longue vie pour voir tous vos rêves s'accomplir et récolter les fruits de vos grands sacrifices.

Mes frères Mohamed Hédi et Haithem qui m'ont toujours entouré de soutien et d'encouragement.

Ma famille élargie, je citerai en particulier mes tantes Halima et Souad et mon oncle Abdelwaheb pour leur soutien moral et leurs appels téléphoniques qui me faisaient, à chaque fois, chaud au cœur.

Mon épouse Ingrid qui m'a soutenu tout au long de ce travail de thèse. Un grand merci pour tes conseils, la lecture, les différentes suggestions et la mise en forme du mémoire.

Tous mes ami(e)s et en particulier Sami, Karim, Yassine, Behe, Jawher et Pierre, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma grande affection et de ma gratitude pour leur encouragement et leur soutien moral.

Tables des matières

| | |
|--|----|
| Avant propos..... | 3 |
| Table des matières..... | 7 |
| Introduction générale..... | 11 |
| Chapitre 1 . Les solvants chlorés : des généralités aux mécanismes régissant leur comportement dans le milieu souterrain | 17 |
| 1.1 Problématique actuelle des solvants chlorés..... | 17 |
| 1.1.1 Utilisation et menaces pour l'écosystème | 17 |
| 1.1.2 Marché des solvants chlorés en Europe..... | 17 |
| 1.2 Pollution des aquifères par les solvants chlorés : des origines à la contamination des eaux souterraines..... | 18 |
| 1.2.1 Propriétés physico-chimiques des solvants chlorés..... | 18 |
| 1.2.2 Distribution du polluant dans le sous sol..... | 19 |
| 1.3 Modélisation mathématique du transport en système multiphasique | 21 |
| 1.3.1 Equation de conservation de la masse en système multiphasique..... | 21 |
| 1.3.2 Loi de Darcy généralisée | 23 |
| 1.3.3 Transfert de masse entre phases | 25 |
| 1.4 Exemples de techniques d'investigation d'une pollution par les solvants chlorés en zone saturée | 36 |
| 1.4.1 L'échantillonneur de VEGAS | 37 |
| 1.4.2 Le DMLS | 38 |
| 1.4.3 Le PDB (Passive Diffusion Bag)..... | 39 |
| 1.5 Caractérisation du milieu poreux et de la zone source..... | 42 |
| 1.5.1 Le milieu poreux..... | 42 |
| 1.5.2 La zone source | 43 |
| Chapitre 2 . Matériels et méthodes..... | 47 |
| 2.1 Les milieux poreux | 47 |
| 2.1.1 Sable fin..... | 47 |
| 2.1.2 Sable moyen | 47 |
| 2.1.3 Sable grossier..... | 48 |
| 2.2 Les produits liquides utilisés..... | 48 |
| 2.2.1 Les solvants chlorés..... | 48 |
| 2.2.2 Les traceurs..... | 49 |

| | |
|---|----|
| 2.3 Les dispositifs expérimentaux..... | 49 |
| 2.3.1 Le réacteur fermé..... | 49 |
| 2.3.2 La colonne du milieu poreux | 50 |
| 2.3.3 Le site expérimental SCERES..... | 51 |
| 2.3.4 Saturations en TCE/PCE dans le sol..... | 57 |
| 2.3.5 Flux de vapeurs à l'interface sol / atmosphère | 57 |
| 2.4 Méthode d'analyse des prélèvements et traitement des données..... | 58 |
| 2.4.1 La chromatographie en phase gazeuse (CPG)..... | 58 |
| 2.4.2 Analyse des TCE et PCE dissous et des traceurs utilisés dans les échantillons d'eau | 59 |
| 2.4.3 Analyse des traceurs | 60 |
| 2.4.4 Analyses des vapeurs de TCE et de PCE | 60 |
| 2.4.5 Analyse du TCE et du PCE en phase dans les échantillons de sable | 61 |
| 2.4.6 Quantification du flux de vapeur | 62 |
| 2.4.7 Essai de traçage | 62 |
| 2.5 Méthode de caractérisation de la source de pollution..... | 64 |
| 2.5.1 La méthode du traceur bisoluble | 64 |
| 2.5.2 La méthode de déconvolution..... | 65 |
| 2.6 Outils numériques | 68 |
| 2.6.1 Processing MODFLOW (PMWIN)..... | 68 |
| 2.6.2 SIMUSCOPP | 69 |
| Chapitre 3 . Caractérisation d'une zone source de trichloroéthylène (TCE) dans un milieu poreux homogène | 73 |
| 3.1 Application de la technique du traceur bisoluble sur SCERES | 73 |
| 3.1.1 Coefficients de partage | 73 |
| 3.1.2 Caractéristiques de l'essai | 74 |
| 3.1.3 Résultats..... | 75 |
| 3.2 Détermination de la saturation en TCE dans la zone source..... | 80 |
| 3.3 Application de la méthode de la déconvolution..... | 82 |
| 3.3.1 Résultat de l'étude analytique..... | 82 |
| 3.3.2 Simulation numérique..... | 87 |
| Chapitre 4 . Quantification de l'influence d'une couche peu perméable en surface de SCERES sur le transfert d'un mélange de TCE/PCE | 89 |
| 4.1 Déroulement de l'expérience | 89 |

| | |
|---|-----|
| 4.2 Réseau de mesures choisi..... | 90 |
| 4.3 Evolution du profil hydrique..... | 91 |
| 4.4 Transfert du mélange TCE/PCE dans la ZNS..... | 92 |
| 4.5 Transfert du mélange TCE/PCE dans la zone saturée | 97 |
| 4.6 Estimation du flux de vapeurs de TCE et de PCE vers l'atmosphère..... | 101 |
| 4.6.1 Mesure indirecte | 101 |
| 4.6.2 Résultats obtenus par mesure directe et comparaison avec la méthode de mesure indirecte | 104 |
| 4.6.3 Quantification de l'erreur | 106 |
| 4.7 Investigation du corps d'imprégnation | 120 |
| 4.8 Bilan de masse | 122 |
| 4.9 La simulation numérique de l'essai | 123 |
| 4.9.1 Le maillage | 123 |
| 4.9.2 Données physiques et conditions aux limites | 124 |
| 4.9.3 Migration du mélange TCE/PCE..... | 129 |
| 4.9.4 | 130 |
| 4.9.4 Transfert de TCE/PCE..... | 130 |
| 4.9.5 Effet du maillage et du mode d'injection | 133 |
| Chapitre 5 . Quantification de l'influence des hétérogénéités locales dans SCERES sur le transfert d'un mélange de TCE/PCE..... | 139 |
| 5.1 Déroulement de l'expérience | 139 |
| 5.2 Evolution du profil hydrique..... | 142 |
| 5.3 Modélisation de l'essai de traçage | 143 |
| 5.4 Transfert du mélange TCE/PCE | 145 |
| 5.4.1 Transfert des vapeurs de TCE/PCE dans la zone non saturée..... | 145 |
| 5.4.2 Pollution de l'eau capillaire suspendue | 148 |
| 5.4.3 Transfert dans la frange capillaire | 149 |
| 5.4.4 Transfert du mélange TCE/PCE dans la zone saturée..... | 150 |
| 5.4.5 Transfert des vapeurs de TCE et de PCE vers l'atmosphère | 152 |
| 5.4.6 Caractérisation de la zone source | 155 |
| 5.4.7 Bilan de masse | 160 |
| 5.5 Test des différentes techniques d'échantillonnages multi niveaux..... | 160 |
| 5.5.1 IFARE – VEGAS | 160 |
| 5.5.2 IFARE – DMLS..... | 161 |

| | |
|---|-----|
| 5.5.3 IFARE – PDB | 162 |
| 5.6 Modélisation numérique de l'expérience avec SIMUSCOPP | 163 |
| 5.6.1 Simulation du drainage | 163 |
| 5.7 Mise en œuvre de l'approche de déconvolution du panache des OHV dissoutes pour la caractérisation d'une zone source TCE/PCE | 170 |
| 5.7.1 Principe de la déconvolution dans le cas d'un mélange | 170 |
| 5.7.2 Résultats de l'étude analytique | 171 |
| Conclusion générale et perspectives..... | 177 |
| Références bibliographiques..... | 182 |
| Liste des tableaux..... | 195 |
| Liste des figures..... | 196 |
| Liste des symboles..... | 201 |
| Liste des abréviations..... | 209 |
| Annexes..... | 211 |

Introduction générale

Sur notre planète Terre, l'eau douce accessible correspond à environ 10 % du volume total d'eau douce, soit environ 0,26 % de l'hydrosphère. L'eau souterraine représente la fraction de la ressource en eau la plus importante avec 96 % ; d'où l'intérêt majeur à la préserver contre toute menace de dégradation. Or, l'action anthropique n'a pas épargné cette ressource des différentes formes de pollution d'origines domestique, industrielle, agricole... En effet, les mauvaises pratiques agricoles ont contribué à la dégradation de la qualité des eaux souterraines (nitrates, produits phyto-sanitaires). Le progrès et la généralisation de l'industrialisation ont également augmenté les risques de pollution des nappes souterraines par l'utilisation de différents produits dangereux.

Parmi, les polluants industriels les plus fréquemment rencontrés, les composés organo-chlorés (DNAPL : Dense Non Aqueous Phase Liquid) ont pris une part très importante pendant ces dernières années. En France, 14.04% des sites pollués répertoriés sont contaminés par les solvants chlorés selon la base de données sur les sites et sols pollués établie en décembre 2005. Ainsi, plusieurs programmes de recherche européens (NICOLE, INTERREG, GRACOS...) ont été mis en place afin de comprendre les mécanismes qui régissent la migration et le transfert de ces produits dans le milieu souterrain. Le travail présenté dans ce mémoire entre dans le cadre d'un programme de Recherche et Développement (R&D) en France intitulé MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des composés Organo-Halogénés) co-financé par l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie).

Ce programme est venu enrichir les résultats déjà trouvés grâce à des expériences contrôlées 3-D menées sur la plate forme expérimentale SCERES (Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour le réhabilitation des Eaux et des Sols) depuis 1996 au sein du Groupe d'Animation de la Recherche IFARE (Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) de l'IMFS (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides). Cette plate forme, de dimensions 25 m x 12 m x 3 m, permet de suivre simultanément les différents mécanismes indépendamment les uns des autres mais aussi les interactions qui peuvent avoir lieu, ce qui est impossible avec des maquettes 1-D et 2-D. De plus, les mesures sont

confrontées aux résultats des simulations numériques réalisées avec un code de calcul multiphasique contrairement aux travaux numériques généralement rencontrés dans la littérature et qui sont souvent basés sur des cas synthétiques (Dekker and Abriola, 1999; Reynolds et Kueper, 2003 ; Bradford et al., 2003; Zhang et al., 2003; Phelan et al., 2004, programme TRANSPOL, 2003).

Ainsi, depuis 1996, des études expérimentales et numériques ont été menées sur des colonnes de milieu poreux et sur SCERES, portant sur la thématique de pollution des eaux souterraines par les solvants chlorés (Jellali, 2000, Benremita, 2002, Bohy, 2003). Elles étaient dédiées à l'étude de la migration, la dissolution et l'adsorption des solvants chlorés dans un milieu poreux en utilisant un seul composé organique ou un mélange de solvants chlorés. Dans toutes ces expériences et simulations numériques, le milieu poreux utilisé était homogène. Ces travaux ont permis ainsi de comprendre les mécanismes qui régissent la migration et le transfert des polluants organiques dans un aquifère alluvial de configuration simplifiée. De ces études, plusieurs questions ont émergé, dont notamment : Quelles techniques expérimentales et approches numériques permettent de caractériser une zone source de DNAPL en milieu poreux homogène ? Quel est le rôle d'une couche peu perméable en surface du sol sur le transfert des solvants chlorés en zone saturée (ZS) et en zone non saturée (ZNS) ? Quelle est l'influence de la présence d'hétérogénéités locales dans l'aquifère sur la migration et le transfert des DNAPL ?

La démarche scientifique adoptée consiste à mener des expériences sur la plate-forme expérimentale SCERES dans le but de répondre à la problématique posée. Les mesures issues de ces essais sont ensuite confrontées aux résultats des simulations numériques menées avec le code de calcul 3D multiphasique, multicomposant SIMUSCOPP.

Objectifs scientifiques

Les principaux objectifs de ce travail de thèse se résument en trois points.

- Caractérisation d'une zone source de trichloroéthylène (TCE) dans un aquifère homogène, mettant en oeuvre la technique du PITT (Partitioning Inter-well Tracer Test) et de la cartographie directe ont été conduits sur SCERES. Dans le même contexte, une approche

numérique d'inversion des profils de concentrations mesurés dans un panache a été utilisée en se basant sur les mesures enregistrées durant l'expérience.

- Quantification de l'influence d'une couche de sable peu perméable en surface sur l'évolution du profil hydrique, le transfert des vapeurs dans la zone non saturée et vers l'atmosphère pour un mélange de trichloroéthylène (TCE) et de tetrachloroéthylène (PCE). La modélisation numérique de cette expérience aura pour intérêt l'étude de sensibilité des paramètres α et n de van Genuchten sur l'évolution du profil hydrique et le transfert des vapeurs dans la zone non saturée. Mise en évidence de la volatilisation comme mécanisme d'atténuation naturelle.

- Quantification de l'effet de la présence d'hétérogénéités locales sur la configuration du corps d'imprégnation, le transfert du TCE et du PCE dissous dans la zone saturée et test de différents dispositifs d'échantillonnage multi-niveaux pour l'acquisition des données représentatives de la nappe souterraine. Par ailleurs, les simulations numériques permettront d'étudier la sensibilité de la migration du polluant au maillage retenu afin de reproduire l'évolution des concentrations des composés dissous.

Structure du mémoire

Ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier chapitre donne une vue d'ensemble sur la problématique des solvants chlorés, leurs propriétés physico-chimiques et le devenir de ces produits dans le milieu souterrain. Un aperçu des différents mécanismes de transfert de masse entre phases est présenté suivi d'une étude bibliographique sur le transfert des vapeurs vers l'atmosphère et enfin différentes techniques de caractérisation des zones sources et d'échantillonnages multi-niveaux sont décrites.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons d'une part le bassin expérimental SCERES, le matériel de suivi et de mesures ainsi que les méthodes expérimentales d'analyse utilisées. Nous décrivons d'autre part les outils numériques utilisés pour la simulation des expériences.

Le troisième chapitre est dédié au test des performances de la technique du traceur bisoluble et à l'approche mathématique d'inversion des profils de concentration pour la caractérisation d'une source de TCE dans un milieu poreux homogène.

Le quatrième chapitre porte sur l'étude du transfert d'un mélange de solvants chlorés en aquifère poreux contenant une couche de surface de sable peu perméable. Une étude comparative entre les flux de vapeurs calculé et mesuré débouchera sur l'analyse détaillée de l'estimation du biais relatif à la non uniformité de la teneur en eau et à la non stationnarité du transfert. Les mesures sont confrontées à des simulations numériques utilisant le modèle multiphasique SIMUSCOPP.

Enfin, dans le cinquième chapitre nous étudions l'influence des hétérogénéités locales dans l'aquifère sur la configuration du corps d'imprégnation, le transfert des solvants chlorés dissous et effectuons un test détaillé des dispositifs d'échantillonnage.

Chapitre 1. Les solvants chlorés : des généralités aux mécanismes régissant leur comportement dans le milieu souterrain

1.1 Problématique actuelle des solvants chlorés

1.1.1 Utilisation et menaces pour l'écosystème

La croissance de l'activité industrielle ces dernières années dans les pays développés a engendré une augmentation de la production et de l'utilisation des produits qui polluent et dégradent le milieu qu'il soit naturel, urbain ou agricole. Les composés organo-chlorés volatils plus dense que l'eau connus sous le nom générique de solvants chlorés font partie de ces polluants et jouent un rôle déterminant dans l'industrie, en raison de leur excellent pouvoir nettoyant. Or, le transport et le stockage de ces produits n'est pas à l'abri de différents incidents qui peuvent générer une pollution du milieu souterrain. En France, les derniers recensements font état de 2617 sites pollués répertoriés, dont 14,04 % contaminés par les solvants chlorés. Ces produits sont généralement appliqués dans le nettoyage à sec, le dégraissage des métaux, la fabrication de la colle, l'industrie électronique et pharmaceutique... Ils sont également utilisés comme intermédiaire chimique dans la fabrication des produits phytosanitaires et des bombes fumigènes.

Dans la suite de ce travail, nous allons nous intéresser au tetrachloroéthylène (PCE) et au trichloroéthylène (TCE), utilisés dans nos études. Ces produits rejetés dans le milieu naturel peuvent contribuer sensiblement à la détérioration de la faune et la flore et sont toxiques pour l'homme (INRS). Sous des réactions de photodégradation qui existent dans l'atmosphère (Vogel et al., 1987), la durée de vie de leurs vapeurs est négligeable, ce qui réduit leur contribution à la détérioration de la couche d'ozone. Cependant, une pollution des ressources en eau souterraine est plus dangereuse car leur dégradation y est lente et même une petite quantité au contact de l'eau peut avoir des conséquences néfastes sur la santé humaine. La législation française a ainsi fixé en 2001 des seuils de potabilité à 10 µg/l pour la somme des contaminants TCE et PCE.

1.1.2 Marché des solvants chlorés en Europe

Afin d'établir un cadre réglementaire rigoureux relatif à l'utilisation des solvants chlorés à l'échelle européenne, deux associations ont été fondées et collaborent étroitement. Il s'agit de SECURSOL (association pour la SECURité dans l'emploi des SOLvants chlorés) et ECSA (European Chlorinated Solvent Association). De ce fait, ces solvants figurent probablement parmi les produits les mieux connus et les mieux suivis en terme de santé, sécurité et environnement. En 1999 a été adoptée une directive relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations. Cette dernière incite à réduire au minimum l'emploi des composés organiques en les remplaçant par d'autres produits moins nocifs quand c'est possible. Depuis, les ventes des solvants ont chuté, reflétant un meilleur usage. Le marché actuel des solvants

est d'environ 5 000 000 de tonnes en Europe dont près de 600 000 tonnes pour la France (ADEME). L'évolution du marché de TCE et de PCE en Europe occidentale de 1999 à 2004 est représenté par la Figure 1-1.

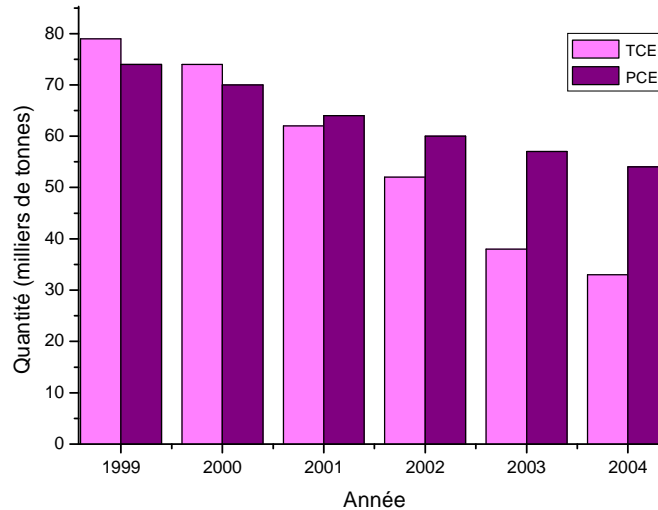


Figure 1-1: Marché des solvants chlorés (ECSA, 2005)

D'après la Figure 1-1, nous remarquons que la baisse du marché de TCE est plus importante que celle pour le PCE. En effet, la différence moyenne par an est de 16 % pour le TCE contre 6.1 % pour le PCE.

Un nouvel étiquetage et une nouvelle classification ont été mis en place afin d'obliger les utilisateurs à prendre des précautions supplémentaires. Par exemple, en janvier 2001 le trichloroéthylène initialement carcinogène de catégorie 3 (« Effet cancérigène suspecté - Preuves insuffisantes ») est devenu carcinogène de catégorie 2.

1.2 Pollution des aquifères par les solvants chlorés : des origines à la contamination des eaux souterraines

1.2.1 Propriétés physico-chimiques des solvants chlorés

Il s'agit de composés organo-chlorés de la famille des organo-halogénés dont la formule brute est $C_xH_yX_z$: en substituant X par le chlore (Cl), nous retrouvons la formule brute des solvants chlorés. Ce sont des produits non miscibles plus denses que l'eau, connus aussi sous le nom COV (Composés Organiques Volatils) et DNAPL (Dense Non Aqueous Phase Liquid).

Les solvants chlorés sont caractérisés par des propriétés physico-chimiques qui facilitent leur migration dans le milieu souterrain et la contamination des nappes. La pollution d'un aquifère par ces composés présente une menace de taille à long terme. Leurs différentes propriétés conduisent à un comportement marqué dans le milieu naturel (Cohen et Mercer, 1993, Pankow et Cherry, 1996) (Tableau 1-1).

Tableau 1-1: Propriétés physico-chimiques des solvants chlorés et leurs effets

| Propriétés | Effets |
|--|---|
| Forte densité | Pénétration sous le toit de la nappe si le volume déversé est suffisant et formation de digitations étant donné la nature instable de l'écoulement de ces produits. |
| Faible viscosité | Mouvement facilité dans le sous-sol : la mobilité de ces composés augmente avec le rapport de la densité par la viscosité. |
| Faible tension interfaciale (Solvant/eau) | Pénétration facile dans les petites fractures et les pores, faible rétention par la matrice solide. |
| Forte volatilité | Création d'un panache de vapeurs étendu dans la zone non saturée. |
| Faible solubilité | Durée de vie importante des flaques dans la zone saturée |
| Solubilité 10^5 à 10^6 fois plus élevée que les seuils de potabilité | Danger pour la santé humaine et les écosystèmes |
| Faible rétention par les milieux poreux | Pas de retard significatif du front de pollution |
| Faible biodégradabilité | Atténuation naturelle quasi nulle. |

1.2.2 Distribution du polluant dans le sous sol

La Figure 1-2 résume le devenir des DNAPL dans le milieu souterrain. En effet, dans la zone non saturée ces produits se volatilisent et créent un énorme panache de vapeurs et dans la nappe ils se dissolvent dans l'eau et suivent la direction de l'écoulement des eaux souterraines. Cette figure montre aussi que plus le milieu est hétérogène plus l'architecture de la zone source est complexe.

La migration des solvants chlorés dans le milieu souterrain dépend de plusieurs facteurs tels que les propriétés du produit, le volume déversé, la surface d'infiltration, la durée de déversement, la géologie du milieu et les conditions hydrodynamiques de l'aquifère. En effet, les expériences menées par Poulsen et Kueper (1992) ont par exemple montré que la profondeur d'infiltration d'un volume de six litres de tétrachloroéthylène (PCE) dans un milieu légèrement stratifié est inférieure dans le cas d'une injection instantanée sur une surface importante à celle atteinte dans le cas d'une injection effectuée sur une durée plus importante et une surface d'infiltration plus petite. Le déplacement des COV est aussi influencé par les forces de la pesanteur, de la capillarité et de la viscosité (Dawson et Roberts, 1997) qui peuvent engendrer une instabilité au niveau du front d'infiltration dans la zone non saturée, la frange capillaire et la zone saturée.

A la suite d'un déversement accidentel ou d'une fuite de stockage, ces produits s'infiltrent dans la zone non saturée. Etant donné leur volatilité très élevée, un panache de vapeurs est créé et transporté essentiellement par diffusion (Sleep et Sykes, 1989 ; Petersen et al., 1994 ; Grathwohl, 1998). Ces vapeurs se transfèrent vers l'atmosphère surtout par diffusion (Jellali et al., 2003 ; Bohy et al., 2006 ; Dridi et Schäfer, 2006) et vers la nappe sous l'action de la diffusion moléculaire et la dispersion verticale (Benremita et Schäfer, 2003). De plus, suite à une infiltration d'eau de pluie par exemple, le polluant à l'état gazeux peut se dissoudre et est alors véhiculé vers la nappe par infiltration (Mendoza et Mc Alary, 1990). Si le volume déversé est important, la capacité au champ peut être dépassée et la phase organique peut atteindre la frange capillaire. Toutefois, une fraction de la masse reste piégée à une saturation résiduelle fonction de l'hétérogénéité du milieu.

Au niveau de la frange capillaire, le front d'infiltration devient plus instable et des doigts de DNAPL se forment. Certains doigts d'épaisseur fine vont s'étaler latéralement sous l'influence des forces capillaires, d'autres vont pénétrer dans la zone saturée si la pression exercée par la quantité de polluant en phase organique est supérieure à la pression d'entrée dans la nappe (Pankow et Cherry, 1996). Les DNAPL, plus lourds que l'eau, s'infiltrent verticalement dans la zone saturée et poursuivent leur migration jusqu'au substratum imperméable si le volume est suffisant. Or le milieu naturel présente une structure complexe qui se traduit par plusieurs échelles d'hétérogénéités entraînant une morphologie complexe de la source de DNAPL sous l'action des différentes forces. Il en résulte alors une formation en « digitations » (à cause de leur forme longitudinale) qui contribue à la création d'une zone source hétérogène. Nous attribuerons le nom de zone source ou corps d'imprégnation à cette distribution finale du DNAPL qui englobe des zones à faibles saturations (résiduelles, gouttes,...) et de fortes saturations (flaques). En effet, les variations fines de perméabilités et de saturation de DNAPL provoquent des variations spatiales de la vitesse de l'écoulement, d'où des cheminements préférentiels de dissolution et une variation spatiale du taux de dissolution (Imhoff, 1996). Dans la nappe, le corps d'imprégnation se dissout lentement à cause de leur faible solubilité ; le soluté est alors véhiculé par la nappe et forme un panache de polluant sur des superficies non négligeables (Schwille, 1988 ; Cohen et Mercer, 1993).

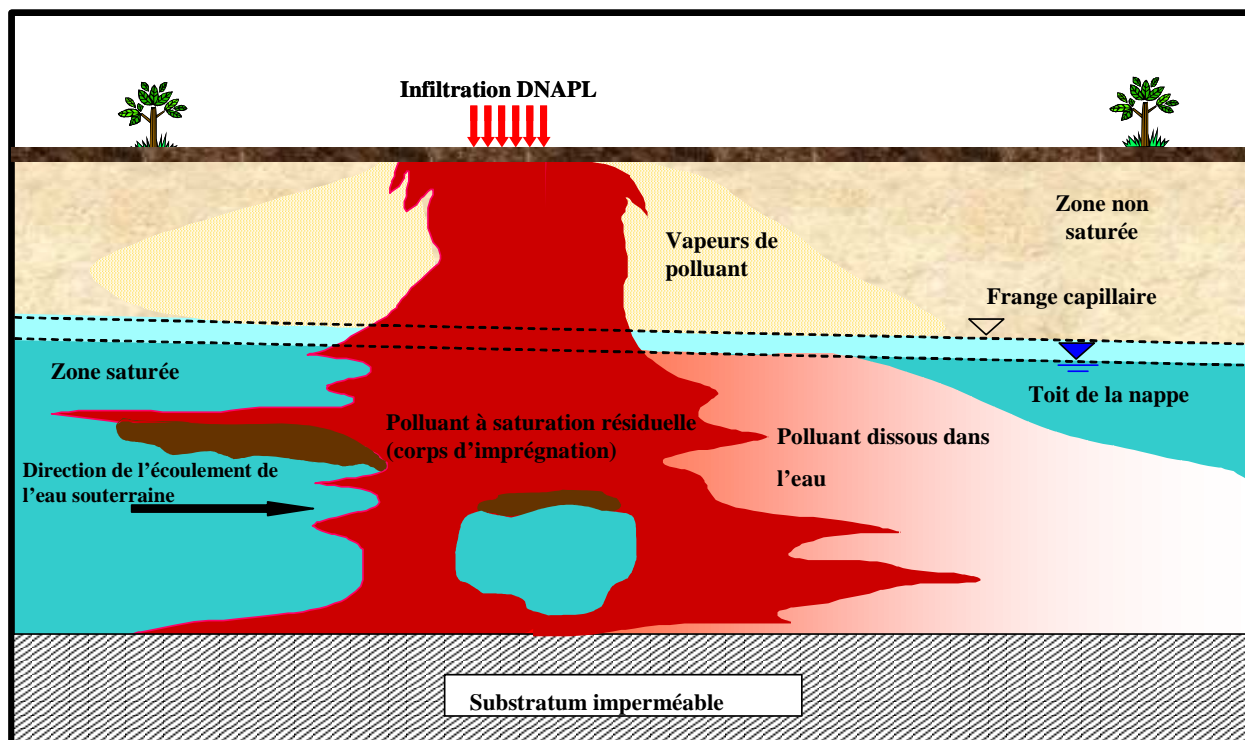


Figure 1-2: Distribution du DNAPL dans le milieu poreux

1.3 Modélisation mathématique du transport en système multiphasique

1.3.1 Equation de conservation de la masse en système multiphasique

Pour modéliser mathématiquement le transport de soluté, un milieu continu doit être défini pour pouvoir établir des relations aux dérivées partielles. Or, dans un milieu poreux les propriétés physiques telles que la porosité et la perméabilité sont discontinues. La notion du VER (Volume Élémentaire Représentatif) à l'intérieur duquel les propriétés des fluides et des matériaux sont supposées uniformes et continues est alors posée (de Marsily, 1996).

A l'échelle d'un volume élémentaire représentatif de milieu poreux, le transport de polluant en système multiphasique est généralement décrit par l'équation de conservation de la masse pour le constituant k présent dans la phase β (Abriola et Pinder, 1985; Miller et al., 1998; Quintard et al., 2006) :

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} [\rho_\beta \theta_\beta X_{\beta k}]}_{(1)} + \underbrace{\text{div} [\rho_\beta \theta_\beta X_{\beta k} \vec{U}_\beta]}_{(2)} - \underbrace{\text{div} [\rho_\beta \theta_\beta \overline{\overline{D_{\beta k}}} \cdot \text{grad} X_{\beta k}]}_{(3)} + Q_{\beta k} + I_{\beta k} + R_{\beta k} = 0 \quad (1-1)$$

où $X_{\beta k}$ [-] est la fraction massique du constituant k dans la phase β , θ_β [-] est la fraction volumique des pores occupés par la phase β , ρ_β [ML⁻³] est la masse volumique de la phase β , \vec{U}_β [LT⁻¹] est la vitesse moyenne intrinsèque de la phase β , $\overline{\overline{D_{\beta k}}}$ [L²T⁻¹] est le tenseur de dispersion hydrodynamique, $Q_{\beta k}$ [ML⁻³T⁻¹] est un terme puits/source du constituant k , $I_{\beta k}$ [ML⁻³T⁻¹] est le terme de transfert de masse représentant l'ensemble des échanges du constituant k présent dans la phase β avec les autres phases et $R_{\beta k}$ [ML⁻³T⁻¹] est le terme de réaction biochimique du constituant k dans la phase β .

Les trois premiers termes de cette équation représentent respectivement la variation temporelle de la concentration du constituant k dans la phase β (1), le transport de masse par convection suivant la vitesse d'écoulement (2) et le flux dispersif macroscopique du constituant k dans la phase β dû à la diffusion moléculaire et à la dispersion mécanique liée à la structure du milieu poreux (3). Dans la plupart des modèles multiphasiques conceptuels, quatre phases sont utilisées : l'eau (w), le polluant (o), l'air (g) et la matrice solide. La fraction volumique θ_β est généralement substituée par :

$$\theta_\beta = \phi S_\beta \quad (1-2)$$

où ϕ [-] est la porosité du milieu poreux et S_β [-] est le degré de saturation de la phase β .

Pour un système multiphasique, le tenseur de dispersion hydrodynamique est approximé de la manière suivante (Bear, 1972 ; Helmig, 2002 ; Quintard et al., 2006) :

$$\left(\overline{\overline{D_{\beta k}}} \right)_{ij} = \delta_{ij} \tau D_0^{\beta k} + \alpha_T |u_\beta| \delta_{ij} + (\alpha_L - \alpha_T) \frac{u_{\beta i} u_{\beta j}}{|u_\beta|} \quad (1-3)$$

où $D_0^{\beta k}$ [L²T⁻¹] est le coefficient de diffusion moléculaire du composé k dans la phase β , τ [-] est la tortuosité du milieu poreux (Cf. 1.3.3.5), α_L [L] et α_T [L] sont respectivement les dispersivités longitudinale et transversale du milieu, $u_{\beta i}$ [LT⁻¹] et $u_{\beta j}$ [LT⁻¹] sont les deux composantes de la vitesse réelle moyenne U_β [LT⁻¹] de la phase β et δ_{ij} est le symbole de Kroneker. La dispersivité transversale est généralement très petite par rapport à la dispersivité longitudinale, d'environ un à deux ordres de grandeur (Bear, 1972). La dispersivité dépend de l'échelle de mesure (Gelhar et al., 1992) et peut être estimée par des essais de traçage sur colonnes ou sur site. Dans une colonne de sable homogène, la dispersivité est proche de la taille des grains (Kobus et al., 1992), soit quelques millimètres pour du sable fin. En général, nous supposons que la valeur de la dispersivité transversale est égale au dixième de la valeur de la dispersivité longitudinale.

La dispersion hydrodynamique englobe deux processus physiques à savoir la diffusion moléculaire et la dispersion mécanique. La dispersion mécanique est liée à la variation de la vitesse d'écoulement qui dépend de l'hétérogénéité du milieu poreux. Elle représente le facteur principal de ce mécanisme pour les vitesses d'écoulement de la nappe généralement mesurées. Elle se manifeste par le contournement des grains solides par l'eau véhiculant le soluté. Ce processus est donc fonction de la tortuosité du milieu poreux. De plus, la présence de polluant en phase, DNAPL dans notre cas, accentue la tortuosité et donc la dispersion (Helmig, 2002) (Figure 1-3). Contrairement à la dispersion mécanique qui dépend du champ des lignes de courant (Sahimi et al., 1983), la diffusion moléculaire existe également dans les eaux stagnantes. Ce processus conduit à un étalement des panaches dans toutes les directions.

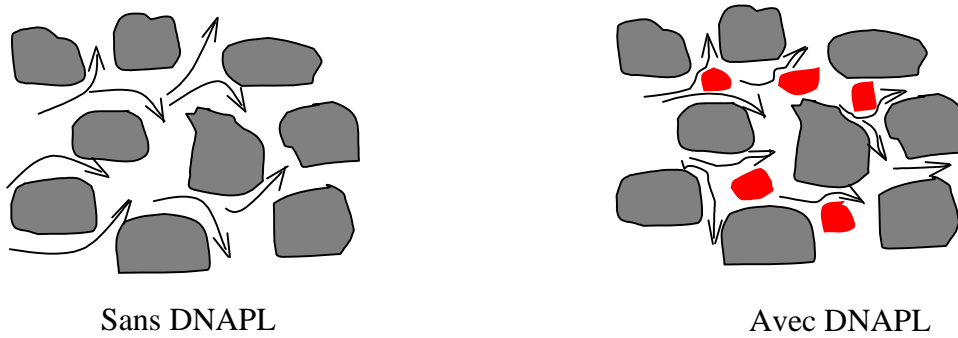


Figure 1-3: Influence du DNAPL sur la dispersion

Enfin pour résoudre l'équation de conservation de masse, nous faisons appel à des relations supplémentaires telles que (1-4) et (1-5) mais aussi des relations constitutives qui permettent d'écrire la pression capillaire p_c et la perméabilité relative kr en fonction de la saturation S (Cf. 2.6.2.2).

$$\sum_k X_{\beta k} = 1 \quad (1-4)$$

$$\sum_{\beta} S_{\beta} = 1 \quad (1-5)$$

1.3.2 Loi de Darcy généralisée

La loi de Darcy a été établie expérimentalement en 1856 pour un écoulement monodimensionnel permanent avec de l'eau pure dans un milieu indéformable isotrope mais est ici modifiée pour s'adapter aux systèmes complexes rencontrés. Ainsi, en système polyphasique, la généralisation de la loi de Darcy (Muskat, 1937) s'exprime comme suit :

$$\vec{V}_{\beta} = -\frac{k_{r\beta}}{\mu_{\beta}} \vec{k} (\text{grad } p_{\beta} - \rho_{\beta} \vec{g}) \quad (1-6)$$

où \vec{V}_{β} [LT^{-1}] est la vitesse de Darcy généralisée de la phase β , \vec{k} [L^2] est le tenseur de

perméabilité intrinsèque du milieu poreux, $k_{r\beta}$ [-] est la perméabilité relative de la phase β , μ_{β} [ML⁻¹T⁻¹] est la viscosité dynamique de la phase β , ρ_{β} [ML⁻³] est la masse volumique de la phase β , p_{β} [MT⁻²L⁻¹] est la pression moyenne de la phase β et \vec{g} [LT⁻²] représente l'accélération gravitationnelle.

La perméabilité relative $k_{r\beta}$ caractérise le mouvement de la phase β dans le milieu poreux en présence d'un autre fluide. Elle est donc une fonction du degré de saturation de la phase. La perméabilité intrinsèque dépend de la taille, la forme et la distribution des pores.

Dans un système monophasique complètement saturé en eau, la vitesse de Darcy V représente le flux sur une surface unitaire. Or, les milieux poreux sont constitués majoritairement de grains solides et l'eau ne peut circuler que dans l'espace poral libre. Par ailleurs, à cause des forces d'attraction existantes à la surface des grains, l'eau mobile n'occupe pas tout l'espace poral. Nous distinguons alors la porosité totale correspondant à la proportion de volumes vides de la matrice et la porosité efficace caractérisant la fraction de vide dans laquelle l'eau est mobile (Atteia, 2005). Or, pour déterminer la date à laquelle une pollution atteint un point donné, c'est bien la vitesse réelle des molécules d'eau U que nous devons prendre en compte. Cette vitesse n'est en fait qu'une moyenne macroscopique de vitesses microscopiques. Nous pouvons ainsi définir la vitesse réelle moyenne de l'eau à partir de la vitesse de Darcy suivant la relation :

$$\vec{U} = \frac{\vec{V}}{\varepsilon} \quad (1-7)$$

où \vec{U} [LT⁻¹] est la vitesse réelle moyenne ou vitesse de pores, V [LT⁻¹] est la vitesse de Darcy et ε [-] est la porosité efficace.

Par similitude, la relation précédente devient dans un système polyphasique :

$$\vec{U}_{\beta} = \frac{\vec{V}_{\beta}}{\theta_{\beta}} \quad (1-8)$$

En tant que mécanisme de migration des contaminants, la diffusion est importante lorsque les vitesses d'écoulement des eaux souterraines sont inférieures au mètre par an (Atteia, 2005). En zone non saturée, ce phénomène devient le processus de contamination dominant pour les composés volatils (Mendoza et Mc Alary, 1990) et dépend de la teneur en eau et du polluant (Schaefer et al., 1999).

1.3.3 Transfert de masse entre phases

Le système multiphasique traité dans notre étude comporte les différentes phases suivantes : solide, eau, air et polluant (DNAPL). La Figure 1-4 représente les différents mécanismes ayant lieu entre les différentes phases et qui seront détaillés par la suite.

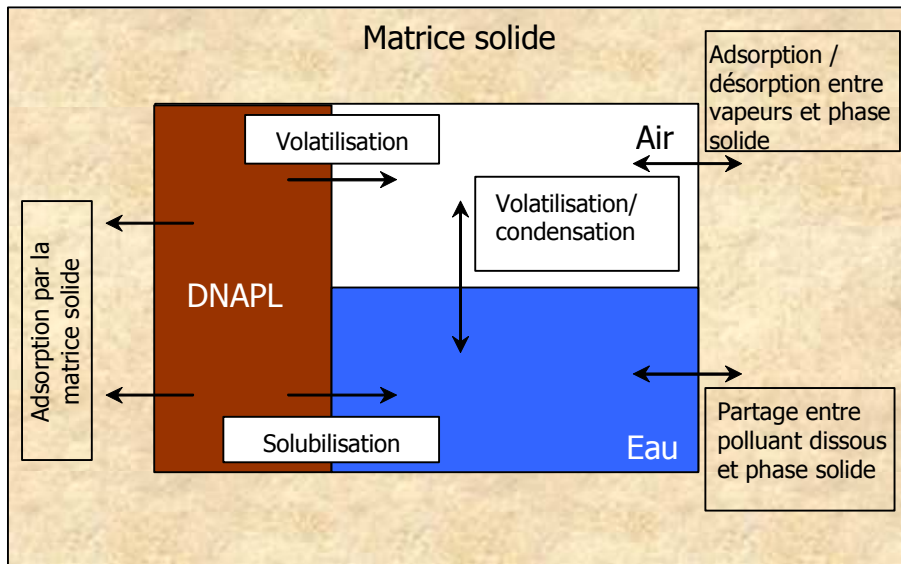


Figure 1-4: Schéma simplifié des mécanismes de transfert de masse entre phases

1.3.3.1 Transfert de masse entre les phases huile et eau

Le transfert de masse entre les phases organique (DNAPL) et aqueuse est un mécanisme complexe et important dans la contamination des eaux souterraines. En effet, le polluant « huile » en phase se dissout et est véhiculé par la nappe, ce qui peut contaminer des captages d'eau potable. La prédiction des concentrations dans la panache de pollution devient alors nécessaire pour l'optimisation et l'efficacité des opérations de remédiation.

Traversant la zone source (immobile), l'eau propre va se charger en composés organiques sous un gradient de concentration qui dépend de la longueur de la phase immobile (DNAPL). Plus cette longueur est importante, plus le gradient va diminuer jusqu'à s'annuler à partir d'une certaine distance ce qui s'explique par l'établissement d'un équilibre entre la phase organique et la phase aqueuse. A l'équilibre, l'eau quittant cette zone a une concentration égale à la solubilité du DNAPL, indépendamment de la vitesse d'écoulement et/ou le temps de contact entre l'eau et le DNAPL piégé (Soga et al., 2004). Toutefois, cet état d'équilibre dépend de plusieurs facteurs tels que l'échelle d'observation. En effet, lors d'un essai de dissolution d'un mélange PCE/TCE réalisé en colonne (échelle macroscopique), la concentration maximale mesurée en sortie s'est avérée être largement inférieure à la concentration d'équilibre, mais ceci sans remettre en cause l'hypothèse d'un équilibre local à l'échelle des pores (microscopique) (Ahmed, 2005). De plus, sur site réel, les concentrations en polluant relevées dans la nappe sont généralement plus faibles que leur solubilité (Mackay et al., 1985 ; Cohen et Mercer, 1990 ; Pollet, 2004).

C'est pourquoi, pour comprendre le phénomène de dissolution, des investigations expérimentales sont menées souvent sur colonne. Elles montrent que la dissolution est décrite par un processus de transfert de masse lent et limité par la diffusion aqueuse (Miller et al., 1990, Powers et al., 1991 et 1994, Mackay et al., 1985 Grathwohl, 1998). D'autres méthodes, basées sur la propagation de l'information au delà de la hiérarchie des échelles, ont été développées afin de déterminer le taux de dissolution. Ces techniques sont regroupées sous le terme « upscaling » qui représente le passage de l'échelle microscopique vers l'échelle macroscopiques (Imhoff et al., 2003).

Le taux de transfert de masse I_{wk} est généralement exprimé comme étant un modèle linéaire décrivant une cinétique de dissolution d'ordre 1 (Soga et al., 2004 ; Imhoff et al., 1994, 1996 et 2003 ; Powers et al., 1992 et 1994 ; Saba et Illangasekare, 2000; Sale et Mc Whorter, 2001 ; Held et Celia, 2001 ; Park et Parker, 2005) :

$$I_{wk} = \frac{\partial C}{\partial t} = -\theta_w K_f (C_e - C_{sat}) \quad (1-9)$$

où I_{wk} [$ML^{-3}T^{-1}$] est le flux de masse de la phase organique à la phase aqueuse, θ_w [-] est la teneur en eau, K_f [T^{-1}] est le coefficient cinétique de transfert de masse, C_{sat} [ML^{-3}] est la concentration d'équilibre ou solubilité effective du composé k , C_e [ML^{-3}] est la concentration du composé en phase aqueuse et t [T] est le temps.

La Figure 1-5 présente un schéma simplifié du transfert de masse dans la zone saturée d'après Grathwohl (1998).

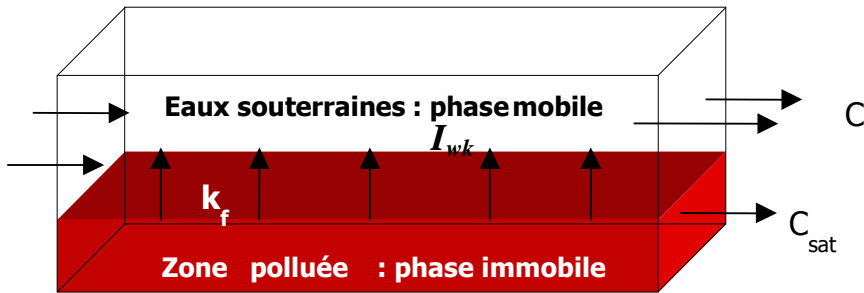


Figure 1-5: Schéma simplifié de la dissolution dans la zone saturée (d'après Grathwohl, 1998)

Le coefficient de transfert de masse global est défini comme étant le produit de l'aire de l'interface spécifique entre la phase organique et la phase aqueuse A_c [L^2L^{-3}] et le coefficient moyen de transfert de masse λ [LT^{-1}] (Miller et al., 1990 ; Powers et al., 1992 et 1994 ; Saba et Illangasekare, 2000):

$$K_f = \lambda A_c \quad (1-10)$$

Suivant cette formulation, le coefficient de transfert de masse global dépend de la morphologie et de la saturation de la source de DNAPL, de la géométrie des pores, de la tension interfaciale, de la viscosité, de la mouillabilité et de la densité. Des corrélations empiriques ont été développées afin d'estimer ce coefficient de transfert de masse. La corrélation de ce dernier avec les données expérimentales est donnée par le nombre adimensionnel de Sherwood :

$$Sh = \frac{K_f l_c}{D_0} \quad (1-11)$$

où l_c [L] est la longueur caractéristique et D_0 [L^2T^{-1}] est le coefficient de diffusion moléculaire du composé pur dans la phase aqueuse. Le nombre adimensionnel de Sherwood est basé sur le modèle de Gillet-Sherwood (Welty et al., 1969) mettant en relation ce dernier avec les nombres de Reynolds (Re), dans le cas d'une convection forcée, et de Schmidt (Sc) :

$$Sh = a + b Re^\psi Sc^\chi \quad (1-12)$$

où a , b , ψ et χ sont des constantes empiriques

Dans la littérature, plusieurs expressions du nombre de Sherwood ont été développées ; elles sont souvent fondées sur des expérimentations en colonne. Saba et Illangasekare (2000) ont montré que les modèles basés sur des expérimentations en colonne (monodimensionnel) ne sont pas applicables pour des dimensions supérieures car ses expériences ne prennent pas en compte plusieurs conditions réelles comme les hétérogénéités de la distribution de la phase polluante et la réduction de la perméabilité de l'eau dans les zones souillées.

Dans le cas de mélange de produits de même famille, la solubilité effective C_{sat} d'un composé k est directement liée à sa fraction molaire dans le mélange (Banerjee, 1984 ; Broholm et Cherry, 1994). En supposant que le mélange est en équilibre thermodynamique, nous pouvons utiliser une forme de la loi de Raoult énoncée pour la pression de vapeur et ceci en utilisant la relation suivante :

$$C_{sat} = X_k S_k^\circ \quad (1-13)$$

où S_k° [ML^{-3}] est la solubilité du composé pur k , X_k [-] est la fraction molaire du composé k dans le mélange et C_{sat} [ML^{-3}] est la solubilité effective du composé k dans le mélange. En pratique, nous connaissons généralement les fractions massiques et les masses molaires. Néanmoins, la relation existant entre les fractions molaire et massique pour deux composés k et l d'un mélange est la suivante :

$$X_k = \frac{w_k / M_k}{w_k / M_k + w_l / M_l} \quad (1-14)$$

où w_k [-] et w_l [-] sont respectivement les fractions massiques des composés k et l , M_k [Mmol⁻¹] et M_l [Mmol⁻¹] sont respectivement les masses molaires des composés k et l .

En terme de modélisation mathématique, les enjeux concernant la dissolution s'expriment principalement par le choix du modèle : équilibre local ou non-équilibre local. Ce choix se répercute sur les champs de saturations et de concentrations, sur la durée de vie de la source et la valeur des concentrations à l'aval de la source qui peut atteindre ou non la solubilité effective.

En présence d'hétérogénéités à l'échelle du pore, du milieu ou des saturations initiales, le non-équilibre local peut apparaître. Pour les plus grandes échelles, l'effet non-équilibre local peut être pris en compte dans les simulations avec une discrétisation adaptée du maillage fonction de la capacité du code de calcul ou en utilisant un modèle de non-équilibre local. Le logigramme présenté dans la Figure 1-6 (Côme et al., 2005) propose différents modèles de dissolution en tenant compte des paramètres qui peuvent influencer le choix et énumère quelques codes qui fonctionnent avec l'un de ces modèles.

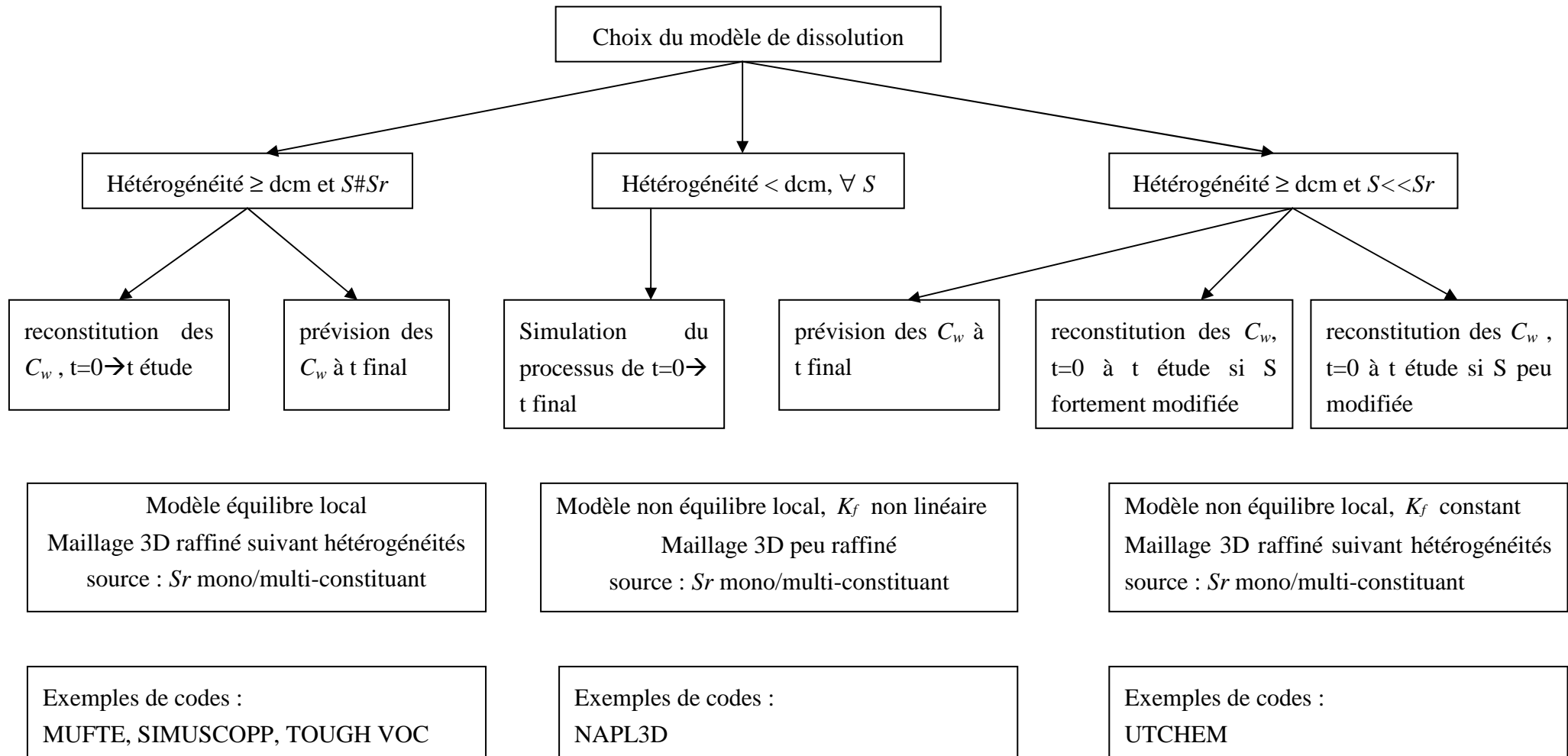


Figure 1-6: Logigramme de choix du modèle de dissolution (S : Saturation en polluant, S_r : Saturation résiduelle en polluant)

1.3.3.2 Transfert de masse entre les phases huile et gaz

Les solvants chlorés sont caractérisés par des pressions de vapeurs très élevées. Dans la zone non saturée, la diffusion est le mécanisme le plus important qui régit le transport des vapeurs étant donné que le coefficient de diffusion dans la phase gazeuse est 4 à 5 fois plus important que la diffusivité dans la phase aqueuse (Sleep et Sykes, 1989). Par conséquent, une grande partie de la masse déversée dans la zone non saturée se transforme en vapeurs et participe à la création d'un large panache de vapeurs assez rapidement (Bohy et al., 2005 ; Jellali et al., 2001 ; Mendoza et McAlary ; 1990). Ce processus de diffusion de la phase vapeur dépend de la porosité du sol, de la saturation en eau, de la masse déversée et de la température (Lyman et al., 1982). Dans le cas d'un mélange de plusieurs DNAPLs, la pression de vapeur est le facteur dominant pour la volatilisation (Wang et al., 2003). Par ailleurs, les composés les plus volatiles s'évaporent en premier lieu (Gioia et al., 1998), conduisant à un épuisement respectif de leurs masses dans le mélange. Par contre, les composés à faible pression de vapeur s'enrichissent dans la source au cours du temps. Ce résultat se traduit par un changement de la composition du mélange. Ce phénomène est décrit par la loi de Raoult qui exprime la pression de vapeur du composé k à l'équilibre dans un mélange et le partage entre la phase organique et la phase gazeuse. Si la vapeur se comporte comme un gaz idéal, cette loi se formule comme suit (Smith et Van Ness, 1987):

$$P_k = X_k P_o \quad (1-15)$$

où P_k [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$] est la pression de vapeur du composant k dans le mélange, X_k [-] est la fraction molaire du composant k , et P_o [$\text{L}^{-1}\text{MT}^{-2}$] est la pression de vapeur du composant pur k . La pression de vapeur du composé pur dépend de la température et est donnée par l'équation d'Antoine qui s'écrit sous la forme suivante :

$$\log_{10}(P_o) = A - \frac{B}{T + c} \quad (1-16)$$

où T [$^{\circ}\text{C}$] est la température et A , B et c sont des constantes individuelles.

Dans des conditions de mélange de DNAPL idéales impliquant des coefficients d'activité de 1, la concentration de vapeur à l'équilibre du composé k ($C_{g,k}$ [ML^{-3}]) peut être décrite par :

$$C_{g,k} = X_k P_o \frac{MW_k}{RT} = X_k C_{g,k}^{sat} \quad (1-17)$$

où MW_k [Mmol^{-1}] et $C_{g,k}^{sat}$ [ML^{-3}] désignent la masse moléculaire et la concentration de saturation dans la phase gaz pour un composé pur. R [$\text{ML}^2\text{T}^{-2}\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$] ($R=8.3144 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$) et T [$^{\circ}\text{K}$] sont respectivement la constante des gaz parfaits et la température.

1.3.3.3 Transfert de masse entre les phases eau et gaz

Les vapeurs de solvants chlorés se dissolvent au contact de la phase aqueuse. Ce processus est réversible et est identifié comme étant l'un des mécanismes potentiels dans la contamination des eaux souterraines (Baehr, 1987; Klenk et Grathwohl, 2002) car il peut étendre la pollution sur des grandes distances à partir de la source étant donné la vitesse importante de transport des vapeurs dans la zone non saturée (Jellali et al., 2003 ; Sleep et Sykes, 1992). Ce transfert est généralement supposé être à l'équilibre thermodynamique local et est décrit par la loi de Henry. Cette loi met en relation la concentration d'un produit dissous dans l'eau avec la concentration de ce composé dans l'air et est connue sous les deux formes suivantes (Heron et al., 1998a) :

$$C_g = H C_w \quad (1-18)$$

$$P_v = K_H C_w \quad (1-19)$$

où C_g [ML^{-3}] et C_w [ML^{-3}] sont respectivement les concentrations à l'équilibre dans la phase gazeuse et aqueuse, P_v [$\text{M}^2\text{LT}^{-2}\text{mol}^{-1}$] est la pression de vapeur partielle, H [-] et K_H [$\text{ML}^2\text{T}^{-2}\text{mol}^{-1}$] sont respectivement les constantes de Henry sans et avec dimension.

La constante de Henry varie fortement avec la température. Plusieurs relations existent pour la calculer. Nordstrom et Munoz (1985) citent une expression de K_H fonction de l'enthalpie, de l'entropie et de la température mais celle-ci est difficile à mettre en oeuvre. Toutefois, nous trouvons dans Gosset (1987) une relation empirique permettant de calculer la constante de Henry de quelques solvants chlorés selon l'équation de van't Hoff pour des températures comprises entre 10 et 35 °C :

$$\ln K_H = A_1 - \frac{B_1}{T} \quad (1-20)$$

où T [°K] est la température et A_1 [-] et B_1 [T] sont des constantes empiriques ($A_1 = 11,37$ et $B_1 = 4780$ pour le TCE et $A_1 = 12,45$ et $B_1 = 4918$ pour le PCE).

Enfin, il existe une relation entre les deux constantes d'Henry présentées dans les relations (1-18) et (1-19) (Heron et al., 1998) :

$$K_H = H R T \quad (1-21)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

Des études menées par Washington et Rose (1992) et Washington et al. (1994) ont montré que l'échange entre la phase gazeuse et aqueuse dans la zone non saturée provoque généralement des déviations négligeables de l'équilibre de partage dans les sols humides pour les composés volatils caractérisés par une demi durée de vie supérieure à celle du radon (3,8

jours). Ainsi, la distribution des COV entre les deux phases est généralement approchée par un équilibre pour les sols caractérisés par une teneur en eau inférieure à la capacité au champ (Washington, 1996).

1.3.3.4 Echanges avec la matrice solide

Les échanges phase dissoute-phase solide sont généralement regroupés sous les termes de sorption et de désorption. Ce terme englobe l'adsorption qui caractérise l'accumulation sur la surface et les interfaces et l'absorption qui correspond à la pénétration dans le sorbant. Il désigne tout processus à l'interface grain/eau conduisant à un changement de phase (solide-liquide) du soluté ou à la transformation d'une surface de par la présence du soluté ou de son environnement (Sigg et al., 2000). Ce mécanisme dépend des propriétés physico-chimiques du produit suivi, de la composition minéralogique du support solide et de la surface spécifique du grain (Rasolofoniaina et al, 1988).

Le mécanisme physique intervenant lors de ce transfert de masse est la diffusion du polluant dissous, d'une part de la phase mobile vers le film d'eau enveloppant la matrice solide et d'autre part dans la phase solide (Brusseau et al., 1991 ; Ball et Roberts, 1991b ; Priddle et Jackson, 1991). La sorption est un processus réversible (wiedemeier et al., 1999) et selon Pignatello (1989), la difficulté d'extraction du polluant sorbé tiendrait de la lenteur du phénomène de désorption.

Par ailleurs, les isothermes de sorption sont définis par les courbes d'adsorption d'un soluté sur les particules solides à une température constante, soit en fonction du pH avec la concentration en solution constante, soit à pH constant et en fonction de la concentration en solution. On distingue principalement deux isothermes de sorption :

a) Isotherme linéaire où le partage entre les deux phases est linéaire du type :

$$C_s = K_d C_w \quad (1-22)$$

C_s [MM^{-1}] et C_w [ML^{-3}] sont respectivement les concentrations du produit fixé sur la phase solide et dissous dans l'eau et K_d [L^3M^{-1}] est le coefficient de distribution.

b) Isotherme non linéaire

Les deux autres isothermes souvent employées sont les suivants :

relation de Freundlich qui s'écrit sous la forme : $C_s = K_d C_w^{1/n}$ (1-23)

où n est un coefficient qui traduit la non linéarité de l'isotherme.

relation de Langmuir : $C_s = S_{max} \frac{K_d C_w}{1 + K_d C_w}$ (1-24)

où S_{max} [MM⁻¹] désigne la capacité maximale d'adsorption

La sorption se traduit sur le transport des traces dissoutes de solvants chlorés par un retard dans la restitution du polluant dans l'eau. A l'équilibre, le partage entre ces deux phases, est généralement décrit par le coefficient de distribution K_d . En 1993, Schwarzenbach et al ont proposé un modèle d'estimation de K_d pour des milieux poreux caractérisés par une fraction de carbone dans le sol (f_{oc}) supérieure à 0.001 et ceci en se basant sur la solubilité du composé organique dans l'eau :

$$\log K_d = -0,75 \log S_k^\circ + 0,44 \quad (1-25)$$

où K_d [L³M⁻¹] est le coefficient de distribution et S_k° [molL⁻¹] est la solubilité du composé pur k .

Dans la zone non saturée, la sorption de la phase gazeuse sur la matrice solide est très importante pour les sols caractérisés par des faibles valeurs de teneurs en eau (Poulsen et al., 1998; Goss et Schwarzenbach, 1998 et 1999), ce partage peut même dépasser le transfert de masse entre les phases solide et liquide (Shoemaker et al, 1990). Cependant, pour les teneurs en eau souvent rencontrées dans la zone non saturée, les grains du sol sont entièrement recouverts d'un film d'eau qui empêche la sorption des vapeurs (Ong et Lion, 1991a; Goss et Einsenreich, 1996 ; Unger et al, 1996). Par conséquent, la sorption a dans ces cas peu d'incidence sur la migration passive des vapeurs.

1.3.3.5 Flux de vapeurs à l'interface milieu poreux / atmosphère

Le transport des vapeurs des Composés Organiques Volatils (COV) au sein d'un milieu poreux partiellement saturé est généralement régi par la diffusion et la convection.

La diffusion, mécanisme dominant le transport de vapeur des COV, est généralement décrite par la première loi de Fick (Jaynes et Rogowski, 1983; Jellali, et., 2003). Elle s'écrit dans le cas monodimensionnel suivant la direction Oz sous la forme suivante :

$$J_z = - D_{eg} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (1-26)$$

où J_z [ML⁻²T⁻¹] est le flux total de gaz par diffusion, D_{eg} [L²T⁻¹] le coefficient de diffusion effectif, C [ML⁻³] la concentration du contaminant dans l'air du sol et z [L] la cote considérée.

La convection est due aux forces relatives au gradient de pression et la force de pesanteur (Altevogt et al., 2003). Elle est généralement formulée par la loi de Darcy. Or, pour un écoulement monophasique horizontal dans un milieu complètement saturé par la phase vapeur, le flux convectif s'exprime selon Thorstenson et Pollock (1989) par la formulation suivante :

$$J_z^v = -\frac{k P}{\mu} \frac{\nabla P}{K_1 T} \quad (1-27)$$

où J_z^v [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$] désigne le flux total de gaz par convection, k [L^2] la perméabilité intrinsèque du milieu, P [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$] la pression totale de gaz, μ_g [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$] la viscosité dynamique du gaz, ∇P [$\text{ML}^{-2}\text{T}^{-2}$] est le gradient de pression, K_1 [$\text{ML}^2\text{T}^{-2}\text{K}^{-1}$] est la constante de Boltzmann et T [$^{\circ}\text{K}$].

Cependant, pour un écoulement multiphasique qui représente la situation à laquelle nous sommes confrontés, le flux convectif suivant la direction verticale z est calculé en utilisant la relation :

$$J_z^v = -\rho_k \frac{k k_{rg}}{\mu_{mel}} \left[\frac{\partial P}{\partial z} + \rho_g g \right] \quad (1-28)$$

où ρ_k [ML^{-3}] est la densité du composé k , μ_{mel} [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$] la viscosité dynamique du mélange, ρ_g [ML^{-3}] est la densité de la phase gazeuse totale, k_{rg} [-] est la perméabilité relative de la phase gazeuse et z [L] est la cote.

Dans la plupart des études relatives à l'estimation du flux des vapeurs, la convection et la dispersion sont négligées (Jellali et al., 2003; Renault et Sierra, 2004) et la 1^{ère} loi de Fick semble donner la meilleure approximation (Grass, 1988 ; Mendoza et al., 1996). Récemment, des outils expérimentaux de mesure telle que la chambre à flux de l'IFARE, largement décrite dans Jellali et al. (2003), ont été développés pour quantifier le transfert de vapeurs de solvants chlorés vers l'atmosphère. Ces travaux reportent entre autres que les flux de vapeurs mesurés à la surface du sol sont en bon accord avec les flux calculés par une approche semi-analytique basée sur la première loi de Fick ce qui conforte l'hypothèse d'un flux convectif négligeable.

L'approche de calcul 1D employée pour la quantification du flux diffusif est valable en régime permanent et suppose une variation faible du coefficient de diffusion effective entre deux profondeurs considérées pour le calcul du gradient de concentration (Dridi et Schäfer, 2006). Les limites d'application de cette approche simplifiée sont connues mais rarement quantifiées en termes d'erreur. Par exemple, dans le cas d'un milieu poreux hétérogène, le coefficient de diffusion effective D_{eg} peut fortement varier en fonction de la texture du sol à travers des paramètres intrinsèques telles que la tortuosité et la teneur en eau. Une autre source d'erreur est la non prise en compte de la variation temporelle des concentrations de vapeurs à une profondeur donnée nécessitant en toute rigueur l'application de la deuxième loi de Fick :

En régime de transport transitoire, le transport vertical des vapeurs par diffusion en milieu poreux est décrit par l'équation macroscopique de conservation de la masse, aussi appelée deuxième loi de Fick :

$$\alpha_{cap} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{eg} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1-29)$$

où D_{eg} [L^2T^{-1}] est le coefficient de diffusion effective de la phase gazeuse supposé être invariable dans le temps t [T], α_{cap} [-] est le facteur de capacité, C [ML^{-3}] est la concentration du contaminant dans l'air du sol, z [L] est la cote. En tenant compte d'un équilibre instantané entre les concentrations dans l'air, l'eau et la matrice solide du sol, le facteur de capacité α est défini comme suit :

$$\alpha_{cap} = \theta_g + \frac{\theta_w}{H} + \frac{K_d B_k}{H} \quad (1-30)$$

où θ_g [-] et θ_w [-] sont respectivement la teneur en air et la teneur en eau du milieu poreux, K_d [L^3M^{-1}] est le coefficient de distribution, B_k [ML^{-3}] est la densité du sable sec et H [-] est la constante de Henry.

La tortuosité du milieu poreux est un facteur prépondérant dans la mesure où il conditionne le coefficient de diffusion effectif dans la phase gazeuse D_{eg} . La tortuosité d'un milieu poreux est définie dans Bear (1972) comme le rapport de la longueur de la ligne droite d'un tube tortueux (L [L]) et la longueur réelle (L_e [L]) au carré :

$$\tau = \left(\frac{L}{L_e} \right)^2 < 1 \quad (1-31)$$

On retrouve également dans Grathwohl (1998) une définition du facteur de tortuosité qui correspond à l'inverse de la tortuosité.

La formulation mathématique du coefficient de diffusion effective est la suivante (Grathwohl, 1998 ; Wang et al., 2003 ; Karapanagioti et al., 2004):

$$D_{eg} = \theta_g \tau D_g \quad (1-32)$$

où τ [-] est la tortuosité du milieu et D_g [L^2T^{-1}] est le coefficient de diffusion moléculaire à l'air libre. Le coefficient de diffusion effective est déterminé expérimentalement à partir des essais de diffusion des vapeurs en régime permanent dans la zone non saturée (Werner et Höhner, 2003 ; Werner et al., 2004). Cependant, plusieurs formulations de ce coefficient ont été développées à partir de relations empiriques de la tortuosité (tableau 5) (Penman, 1940; Millington, 1959 ; Marshall, 1959 ; Millington et Quirk, 1960 et 1961; Curie, 1960; Sallam et al., 1984 ; Moldrup et al., 1997 et 2000).

Tableau 1-2: Différentes relations empiriques de la tortuosité

| Modèles | Relation pour la tortuosité |
|--|--|
| Penman (1940) | $\tau = 0.66$ |
| Millington (1959) | $\tau = \theta_g^{1/3}$ |
| Marshall (1959) | $\tau = \theta_g^{1/2}$ |
| Millington et Quirk (1960) | $\tau = \frac{\theta_g}{\phi^{2/3}}$ |
| Curie (1960) | $\tau = \frac{\theta_g}{\phi^{5/2}}$ |
| Millington et Quirk (1961) | $\tau = \frac{\theta_g^{7/3}}{\phi^2}$ |
| Moldrup et al. (1997) (PMQ) (pour un sol tamisé compacté) | $\tau = 0.66 \frac{\theta_g}{\phi}$ |

1.4 Exemples de techniques d'investigation d'une pollution par les solvants chlorés en zone saturée

L'obtention des profils de concentrations des composés organiques dissous à l'aval de la source de pollution représente une étape primordiale pour la caractérisation du corps d'imprégnation. En effet, ces mesures peuvent être associées à des approches numériques inverses afin de définir qualitativement et quantitativement une zone source de pollution (Cf. 2.5.2). Dans le cadre du projet CIDISIR (Quantification des Cinétiques de DIssolution sur Sites Réels – Hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés), quatre principaux types d'échantillonneurs multi-niveaux ont été identifiés. Parmi ces dispositifs, nous distinguons les échantillonneurs à l'avancement prélevant par pompage l'eau interstitielle du milieu poreux (Waterloo Ground Water Profiler et Geoprobe Groundwater Profiler) et trois types d'échantillonneurs installés dans un piézomètre : échantillonneurs actifs avec un pompage d'eau multipoint (Waterloo Multilevel System, CMT et dispositif VEGAS), échantillonneurs passifs basés sur le principe de la diffusion moléculaire (Hydrasleeve, DMLS PDB) et échantillonneurs à ouverture commandée.

Ces dispositifs multi-niveaux ont connu un progrès important et rapide étant donné l'appui décisionnel que présentent les résultats obtenus. La technique la plus classique et traditionnellement utilisée est le pompage avec purge (Kaminski, 2003). Elle présente plusieurs inconvénients parce qu'elle nécessite un débit de pompage élevé afin d'évacuer

efficacement de grands volumes d'eau stagnante qui varient entre 3 à 5 fois le volume du puits. Or l'application d'un débit élevé engendre une augmentation de la turbidité des échantillons ce qui peut fausser les résultats analytiques. Afin de supprimer la turbidité, certains ont imaginé l'utilisation de filtres mais il a été montré que ce procédé pouvait changer la chimie de l'échantillon (Puls et al., 1992 ; Heidlauf et Barlett, 1993). Par ailleurs, un séchage complet au fond du puits peut aérer l'échantillon représentatif et laisser échapper des composés organiques volatils (Giddings, 1983). Pour palier aux inconvénients du pompage avec purge, le système de micro-purge multi-niveaux (Low-Flow Sampling) est apparu dans les années 80 : les eaux souterraines sont pompées à faible débit afin de purger uniquement la zone de prélèvement et réduire au minimum la perturbation dans l'ouvrage et ses environs et donc la turbidité des échantillons (Powell et Puls, 1993 ; Puls et Barcelona, 1996 ; Kearn et al., 1992). Une alternative aux méthodes de micro-purge est présentée par les échantillonneurs passifs (sans purge) fonctionnant suivant le principe de la diffusion moléculaire (Vroblesky et Hyde, 1997). Ces dispositifs s'appuient sur le transfert des composés organiques dissous des zones fortement concentrées vers les moins concentrées jusqu'à atteindre l'équilibre. Dans les années 90 et avec la croissance de l'activité de surveillance des puits, les échantillonneurs passifs ont été développés afin de réduire les périodes de prélèvement, les équipements et la quantité d'eau souillée pompée et rejetée à la surface, sans pour autant diminuer la précision des mesures. Ces appareils présentent plusieurs avantages : il n'est plus nécessaire de purger le puits avant de collecter des échantillons d'eau, le temps de prélèvement est réduit de presque 80% et l'augmentation de la fréquence d'échantillonnage en raison du gain associé au temps et au coût est possible (Harte et al., 2000). Cependant, la connaissance de la durée d'obtention d'un équilibre est importante pour la réussite de l'application des échantillonneurs passifs mais elle varie suivant les composés étudiés. Des essais préliminaires sont donc nécessaires avant la mise en œuvre du dispositif sur site.

La partie suivante est consacrée à une description détaillée des échantillonneurs VEGAS, DMLS et de PDB utilisés sur le bassin SCERES dans le cadre de ce travail de thèse pour une étude comparative des solvants chlorés TCE et PCE dissous.

1.4.1 L'échantillonneur de VEGAS

Cet appareil simple d'utilisation et maniable (Figure 1-7) a été conçu pour le prélèvement d'échantillons de composés volatils dissous dans la nappe. Pour mettre en œuvre ce dispositif, une source d'air comprimé est nécessaire pour faire fonctionner les pistons pneumatiques et avant de plonger le dispositif dans le piézomètre on commence par détecter le niveau du toit de la nappe. Les échantillons sont prélevés dans des flacons « head space » du commerce à la profondeur souhaitée.

Le dispositif, garni d'un flacon « headspace » fermé par un septum, est placé au point de mesure souhaité dans le piézomètre. L'actionnement de valves à air comprimé permet de déplacer les pistons 1 et 2. Le cylindre du piston 2 est d'abord rincé plusieurs fois : le va-et-vient du piston assure successivement l'évacuation de l'air, les rinçages du cylindre (3 fois) et l'emménagement de l'échantillon dans le cylindre 2. Puis, une pression est exercée sur le cylindre 1 ce qui déplace le flacon échantillonneur vers l'aiguille creuse qui perfore le septum. Enfin, une pression est appliquée sur le piston 2 faisant couler l'échantillon dans le flacon. Le dispositif est ensuite enlevé de la zone de mesure et le flacon « headspace » peut être retiré pour l'analyse. Grâce à ce conditionnement, les échantillons recueillis sont directement analysés par CPG (Chromatographie en Phase Gazeuse) utilisant la technique SPME (Solide

Phase Micro Extraction), donc sans préparation supplémentaires pouvant entraîner des pertes analytiques.

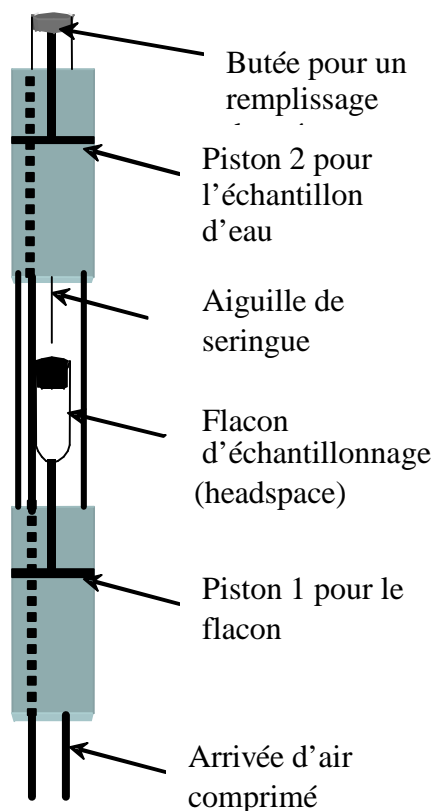


Figure 1-7: Echantillonneur multi-niveaux développé par VEGAS

1.4.2 Le DMLS

Le DMLS (Diffusion Multi- Layer Sampler) est un échantillonneur mis au point par une équipe israélienne (Margan Ltd) et consiste en une nouvelle méthode de prélèvement d'eaux souterraines pour les composés organiques volatils. C'est un dispositif de prélèvement multi-niveaux passif basé sur la technologie de cellules de dialyse (Figure 1-8). L'appareil se compose d'une ou plusieurs tiges avec des ouvertures à intervalles spécifiques réguliers adaptés aux propriétés industrielles des cellules de dialyse. Chaque cellule est une unité de prélèvement représentative de la tranche d'aquifère comprise entre deux joints d'étanchéité flexibles, dits « packers », adaptés au diamètre intérieur du puits. Ces joints permettent d'isoler les cellules afin d'éviter la diffusion verticale et ainsi une homogénéisation des concentrations dans le puits.

Les cellules de dialyse en polyéthylène contiennent de l'eau distillée et sont fermées aux extrémités par des membranes en téflon très fines. Le DMLS est introduit dans le puits à la profondeur souhaitée et laissé en place suffisamment longtemps pour atteindre un équilibre entre l'eau distillée et les concentrations de COV dans les eaux souterraines, à travers les membranes. Après deux semaines, le dispositif est retiré et les cellules de DMLS sont récupérées pour analyse.

Notons que les essais menés dans le cadre du projet CIDISIR ont montré qu'il est préférable d'utiliser des cellules en téflon à la place du PVC afin de limiter les interactions entre les composés organiques et le matériau de la cellule.

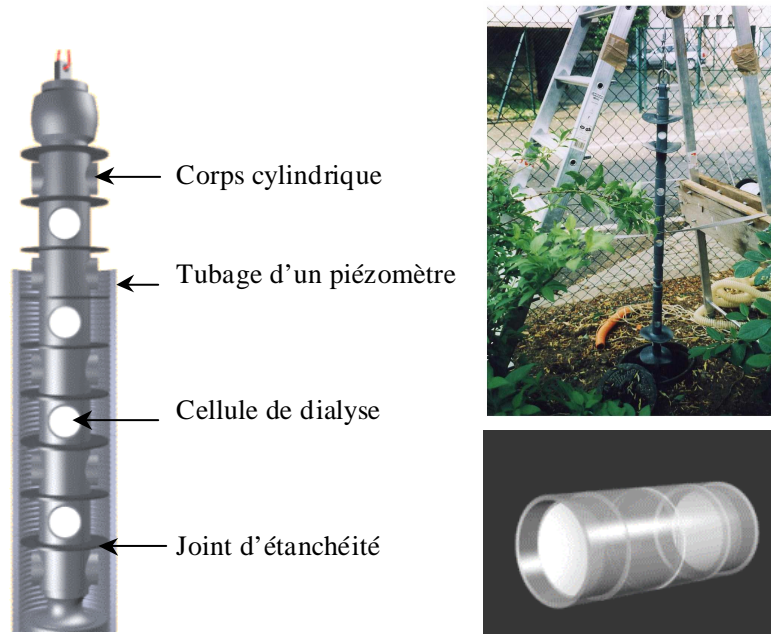


Figure 1-8: Le Diffusion Multi-Layer Sampler (DMLS)

Le DMLS présente plusieurs avantages :

- Aucune purge ou source extérieure d'énergie n'est exigée puisque le prélèvement est réalisé par la diffusion à travers la membrane
- L'absence de purge conduit à une réduction de la perte.
- Les cellules étant scellées lors de la récupération de la tige, des variations ou des inter-contaminations sont négligeables.
- Des intervalles de prélèvements petits (exp : 3 pouces) peuvent être définis sans risque d'échange entre les cellules.
- Le DMLS est mobile et peut aisément être déplacé pour des prélèvements complets et précis.

1.4.3 Le PDB (Passive Diffusion Bag)

Ce dispositif de prélèvement a été développé par Don Vroblesky de l'US Geologic Survey (USGS) et Thomas Hyde de General Electric en 1998. Le PDB est composé d'un sac en polyéthylène basse densité dont les dimensions standard sont de 24 pouces pour la longueur et 1.25 pouce pour le diamètre d'où un volume d'échantillon de 220 ml. Nous pouvons aussi trouver un poids et un filet en PVC facultatifs pour protéger le sac (Figure 1-9). Plusieurs sacs peuvent être montés en série aux profondeurs correspondantes en les attachant avec des anneaux à une corde (câble) lesté d'un poids.

Le principe de fonctionnement du PDB est similaire au DMLS. En effet, les sacs montés en série et remplis d'eau distillée sont placés dans un piézomètre. Le dispositif est laissé dans l'ouvrage jusqu'à atteindre des conditions d'équilibre hydrodynamique et d'équilibre des concentrations de part et d'autre de la membrane (au minimum de 2 à 3 semaines d'après les fournisseurs). Cependant, contrairement au DMLS, il ne comporte pas de joints permettant d'isoler les sacs entre eux, ce qui peut augmenter le risque de mélange entre les différents compartiments échantillonnés.



Figure 1-9: Le Passive Diffusion Bag (PDB)

Le PDB présente quelques avantages supplémentaires par rapport au DMLS : une grete facilité de mise en œuvre, un coût faible (temps passé sur le terrain, consommables), une absence de nettoyage car les sacs sont jetables, pas de limite théorique de la longueur de la chaîne de sac.

Plusieurs études comparatives entre différentes techniques d'échantillonnage multi-niveaux ont été menées dans le cadre de nombreux travaux. Puls et Paul (1998) ont effectué une étude comparative entre le pompage avec micro purge (Low Flow), les prélèvements à l'aide d'un Bailer (préleveur équipé de valves : l'échantillon est collecté dans une fiole par ouverture d'une valve (Baerg et al, 1992)), le DMLS et le Geoprobe Groudwater Profiler sur une nappe contaminée par des composés inorganiques tels que le chrome. Les résultats obtenus avec le Bailer et le pompage avec micro purge montrent une homogénéisation parfaite des concentrations en chrome sur toute la profondeur du puits. A contrario, les profils réalisés avec le géoprobe et le DMLS conduisent à une estimation plus précise de la distribution verticale du contaminant (Figure 1-10).

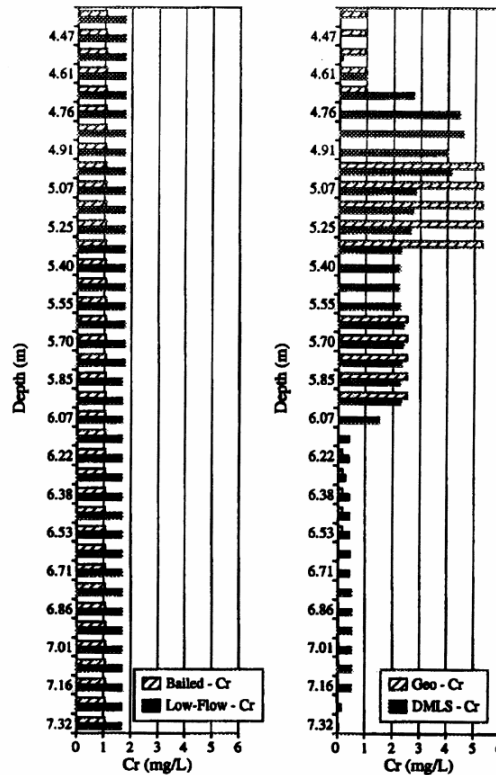


Figure 1-10: Comparaison entre différents profils de concentrations obtenus avec Low-Flow, Bailer, Géoprobe et DMLS (Puls et Paul, 1998)

Rieck (2002) a présenté des profils de concentrations en PCE obtenus sur 4 puits différents d'un site en Arizona en utilisant à la fois un échantillonneur passif PDB et une méthode avec purge. Les résultats (Figure 1-11) montrent une différence considérable entre les deux profils quant à la concentration maximale mesurée et la variabilité en fonction de la profondeur.

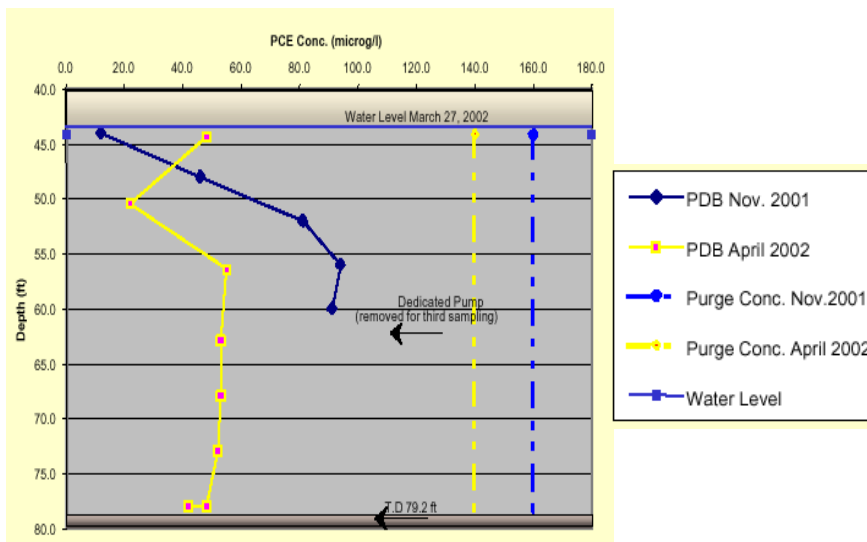


Figure 1-11: Comparaison entre différents profils de concentrations obtenus avec le PDB et une méthode avec purge (Rieck, 2002)

Dans Pollet (2004), le DMLS et l'échantillonneur de VEGAS ont été utilisés pour déterminer des profils de concentration en PCE et TCE au niveau de différents puits sur un site industriel

situé en bordure du piémont vosgien. Les résultats obtenus avec les deux techniques (Figure 1-12) montrent une bonne concordance entre les profils de concentrations mais des écarts considérables ont été enregistrés en profondeur pour le PCE et en surface pour le TCE. Sur le profil établi avec le dispositif de VEGAS, les concentrations n'ont pu être calculées sur toute l'épaisseur par manque de mesure de vitesse, ce qui représente un inconvénient supplémentaire par rapport au DMLS.

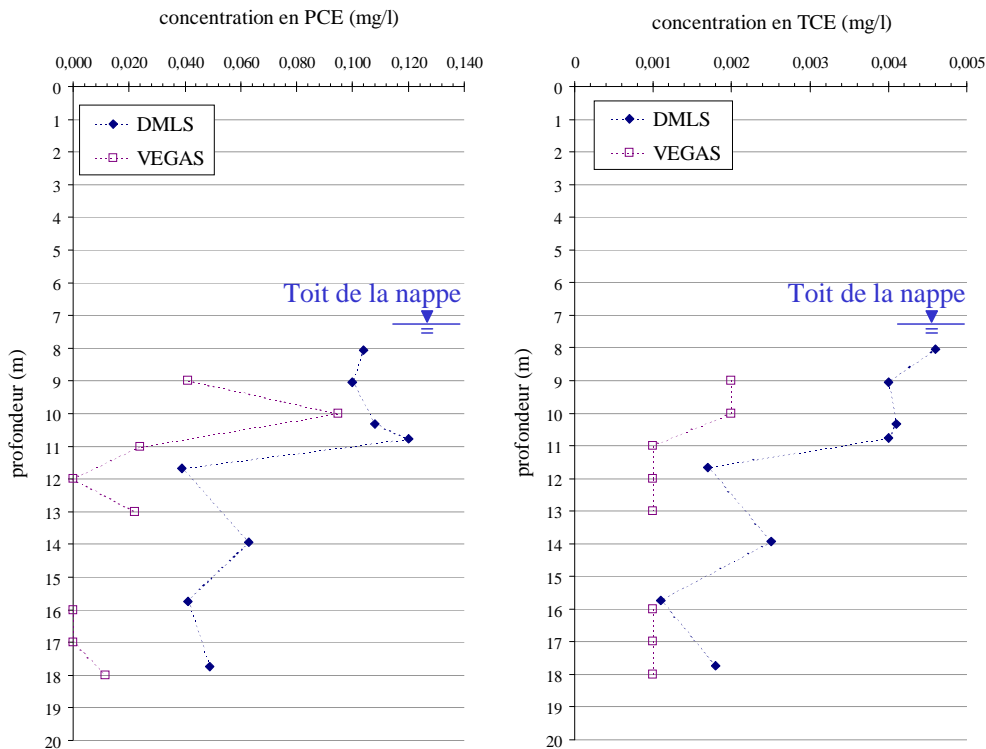


Figure 1-12: Profils de concentrations en solvants chlorés au niveau d'un puits sur le site industriel avec les deux dispositifs de prélèvement DMLS et VEGAS (Pollet, 2004)

1.5 Caractérisation du milieu poreux et de la zone source

1.5.1 Le milieu poreux

Les écoulements souterrains dépendent de la structure et des textures qui forment l'aquifère. Ils sont gouvernés par la distribution des champs de perméabilités, de porosité, du coefficient d'emmagasinement spécifique et des conditions aux limites (Kimmeier, 2001). Les caractérisations physique et hydrodynamique du milieu poreux (porosité, perméabilité, vitesse d'écoulement, dispersion...) permettent la prédiction et la simulation de l'écoulement de la nappe et du transport de solutés. Ainsi, la maîtrise de ces paramètres contribuera à définir la direction des axes de transfert souterrain et les vitesses associées afin de mettre en évidence les processus de transfert et de migration de polluant.

Sur site réel et sur des bassins expérimentaux 3D, les essais de traçage sont généralement utilisés et permettent d'obtenir des informations difficilement accessibles par d'autres moyens telles que la vitesse réelle de l'écoulement et la dispersivité du milieu traversé. Par exemple, suite à un traçage réalisé sur la commune d'Escalles (Boulonnais), les vitesses de transfert

élevées obtenues et les directions d'écoulement mises en évidence étaient contradictoires avec le fonctionnement hydrodynamique de l'aquifère connu jusqu'à cette date (Bracq et Brunin, 2000). D'autres essais ont également été appliqués pour examiner la connectivité des différentes couches d'un aquifère afin d'identifier les voies de contamination (Käss, 1998). L'essai de traçage est une méthode d'investigation intégrale qui permet l'estimation des paramètres effectifs décrivant les processus de transport réactifs ou non entre le point d'injection et les points d'observations (puits) à partir des moments temporaires des courbes de sortie d'un ou de plusieurs traceurs (Fernández-Garcia et al., 2005 ; Ptak et al., 2004). Garcia et al., (2005) ont montré l'efficacité de cette méthode (Cf. 2.4.7) par rapport au test de traçage estimant les dispersivités à partir du moment spatial des panaches de traceurs.

Ces diverses techniques de terrain coûteuses et onéreuses ont poussé les chercheurs à développer des modèles mathématiques dont l'utilisation est devenue courante pour la compréhension des écoulements souterrains (Kinzelbach, 1986 ; Kimmeier et al., 2001d). Ainsi, des méthodes mathématiques (interpolation, extrapolation...) et/ou statistiques ont été développées dans le but de caractériser les hétérogénéités des aquifères et de modéliser les écoulements. C'est dans ce cadre que Delhomme a appliqué en premier lieu la théorie des variables régionalisées (Delhomme, 1976) et en second lieu le Kriging (Delhomme, 1978). Ces techniques dites continues représentent l'approche géostatistique. D'autres techniques sont discontinues comme les modèles de faciès, qui sont les mieux capables de prendre en compte la connectivité des strates géologiques ou les barrières de perméabilités qui ont une influence importante sur l'écoulement, et plus encore, sur le transport (de Marsily et al., 2005).

Par ailleurs, des méthodes basées sur la télédétection sont apparues ; elles reposent sur l'émission et la réception d'un signal sous forme d'ondes électromagnétiques avec des outils sismique, Géoradar ou des courants électriques (Hubbard et Rubin, 2000). Enfin, le développement des bases de données spatialisées sous SIG (Système d'Information Géographique) ouvre de nouvelles applications permettant, par exemple, de planifier les essais de traçage en guise d'optimisation du temps et du coût (Kimmeier, 2001).

1.5.2 La zone source

Les solvants chlorés (DNAPL) sont fréquemment rencontrés dans les aquifères à cause de leur importante utilisation dans les sites industriels (Mercer et Cohen, 1990). Dans l'aquifère, une partie de ces produits se trouve piéger sous forme de gouttes ou flaques et représente une menace à long terme pour les eaux souterraines à cause de leur faible solubilité (Schwille, 1988; Brusseau, 1992; Kennedy et Lennox, 1997; Eberhardt et Grathwohl, 2002).

Etant donné la complexité des phénomènes de migration et de dissolution, la connaissance de la distribution spatiale et du volume des polluants organiques représente un problème central pour les sites contaminés par les solvants chlorés. En effet, pour décontaminer efficacement un tel site, une caractérisation fine de la zone source est nécessaire.

Plusieurs techniques expérimentales et numériques ont été développées dans le but de bien définir la source de pollution. Une technique traditionnelle consiste à prélever des échantillons de sol et utiliser une méthode d'interpolation pour estimer le volume de polluant. A l'IMFS/IFARE, une canne de prélèvement d'échantillons de sols a été conçue et réalisée pour

caractériser une source de pollution par sa saturation résiduelle (Razakarisoa et al; 2005). Cependant, ce genre de méthode est intrusif, sensible au choix de la technique d'interpolation et au nombre d'échantillons. Elle est aussi coûteuse et ses résultats présentent une incertitude élevée en raison du manque de précision encouru pendant l'application du processus (Pankow et Cherry, 1996).

Ainsi, plusieurs autres méthodes expérimentales ont été développées pour la caractérisation des zones sources. Des techniques géophysiques (sensors) et isotopiques (Höhner et al., 2005) ont été testées mais nécessitent davantage d'applications sur site réel. Nous pouvons également citer une technique qualitative qui repose sur l'utilisation des fibres optiques. Cette méthode peut nous informer sur la présence ou non de polluant en phase au niveau de l'emplacement de la fibre mais en aucun cas elle peut nous renseigner sur le volume ou la saturation de la zone source (Batereau, 2004). Un exemple d'application du Géoradar (Figure 1-13) permet de déterminer le degré de réussite de l'opération de décontamination d'un site de remblai pollué par des produits chlorés (Sensors & software).

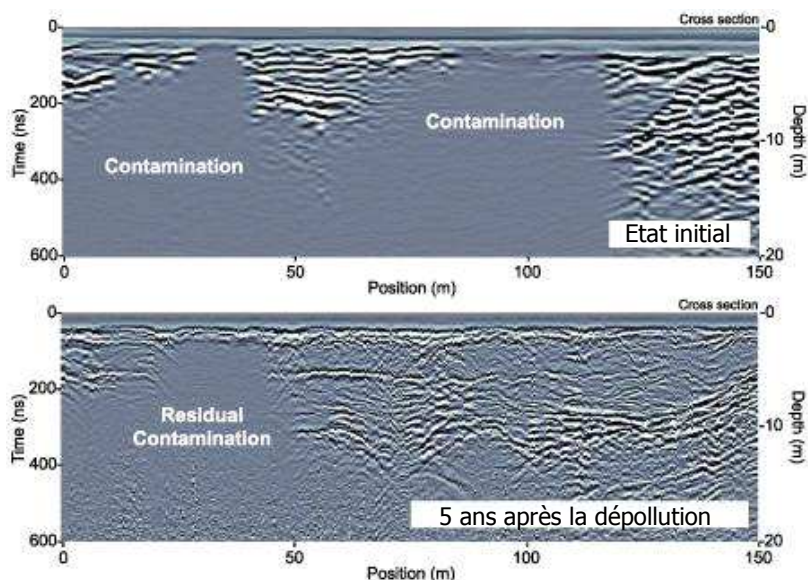


Figure 1-13: Exemple d'utilisation du géoradar dans la prospection d'une pollution

Actuellement, la technique expérimentale la plus utilisée est celle des traceurs bisolubles (PITT : Partitioning Interwell Tracer Test) (Dwarakanath et al., 1999). Elle est non intrusive et consiste à injecter un traceur idéal (non réactif) et au moins un traceur réactif dans un puits à l'amont de la source de pollution puis à récupérer le signal de sortie au niveau d'un puits situé à l'aval de la supposée position de la source de pollution. Le retard entre les traceurs idéal et réactif au niveau du puits de pompage est mesuré en utilisant les courbes de sortie des traceurs et permet d'estimer la masse hydrodynamique de DNAPL accessible, à savoir le volume et la saturation résiduelle moyenne dans la zone balayée par les traceurs (Rao et al., 2000). L'avantage de cette méthode est que le volume de DNAPL balayé afin de caractériser la zone source est plus grand que celui pris en compte avec la méthode de l'échantillonnage de sol ou des mesures de géophysique (Mayer et Miller, 1992). Les détails théoriques (Cf. 2.5.1) de la méthode du PITT sont largement décrits dans (Jin et al., 1995; Rao et al., 2000; Brooks et al., 2002; Meinardus et al., 2002; Bohy et al., 2004).

Dans la littérature, plusieurs travaux de recherche ont permis de tester les performances de la technique du PITT. Certains ont montré une bonne concordance entre les résultats mesurés et

calculés (Jin et al., 1995; Meinardus et al., 2002), d'autres ont prouvé les limites de l'application de cette technique. En effet, les volumes mesurés sous-estiment souvent les volumes calculés (Brooks et al., 2002; Jalbert et al., 2003), ce qui est dû à la résistance du transfert de masse (Imhoff et Pirestani, 2004), mais aussi à l'hétérogénéité du milieu poreux et à la complexité de l'architecture de la zone source (distribution hétérogène du volume de DNAPL) qui peut contenir des zones où le solvant est à saturation résiduelle mais aussi des flaques de polluant en phase (Jalbert et al., 2003; Moreno-Barbero et al., 2004).

Récemment, avec le développement des outils numériques d'écoulements multiphasiques, certains chercheurs se sont intéressés aux méthodes numériques couplées à des mesures pour la caractérisation des sources de DNAPL. Michalak et Kitanidis (2002) ont présenté une méthode de modélisation géostatistique inverse en utilisant une solution analytique donnée par Liu et Ball (1999). Cette approche permet la détermination de l'évolution historique de la contamination avec une précision raisonnable mais demande beaucoup d'informations. Saenton et Illangasekare (2003 et 2004) ont développé une méthode concentration/flux (concentration/flux matching method (C&FM)) qui consiste en une approche numérique inverse basée sur les profils verticaux de concentration à l'équilibre et le flux de masse dissoute mais l'incertitude des résultats reste élevée.

De même, Pollet (2004) a développé une approche mathématique d'inversion de profils de concentrations mesurés dans un panache de pollution dans le cadre de ses travaux de thèse sur site réel. Cette méthode a été appliquée en utilisant les données expérimentales d'un essai mené sur la plate forme expérimentale SCERES (Pollet et al., 2006) (Cf. chapitre 3).

Enfin, la méthode d'investigation intégrale a été étudiée à l'IMFS/IFARE. L'idée consiste à utiliser une technique numérique d'inversion sur des séries de courbes de concentration en fonction du temps obtenues durant les essais de pompages intégraux pour estimer les flux de masse à travers une section de contrôle (Zeru et Schäfer, 2005). Cette méthode permet ainsi de localiser la source et d'estimer l'intégralité du flux de polluant en supposant que la zone d'influence des puits englobe la totalité de la zone d'écoulement du panache. Par contre ni le volume ni les saturations en NAPL's ne peuvent en être déduits (Zeru et Schäfer, 2003c).

Chapitre 2 . Matériels et méthodes

Dans cette partie, nous allons nous intéresser d'une part à la description des différents milieux poreux et produits manipulés, d'autre part, aux différents supports expérimentaux et numériques utilisés durant le déroulement des essais.

2.1 Les milieux poreux

Les différentes configurations du bassin expérimental étudiées ont nécessité l'utilisation de trois sables : un sable fin, un sable moyen et un sable grossier.

2.1.1 Sable fin

Il s'agit d'un sable de quartz, le plus fin possible fourni par la sablonnière Friedrich, de dénomination commerciale H1F et de diamètre de grains compris entre 0.06 et 0.30 mm. Ce sable est caractérisé par une porosité de 43% et une densité apparente de 1.4. Sa conductivité hydraulique a été déterminée à l'IFARE à travers un essai en colonne et la valeur résultante était de l'ordre de 5.10^{-5} m/s.

D'après la courbe granulométrique déterminée à l'IFARE (Figure 2-1), le diamètre d_{50} est de 0.17 mm, le coefficient d'uniformité $C_u = d_{60}/d_{10}$ est égal à ~ 2 ce qui permet de considérer la granulométrie de ce sable comme uniforme.

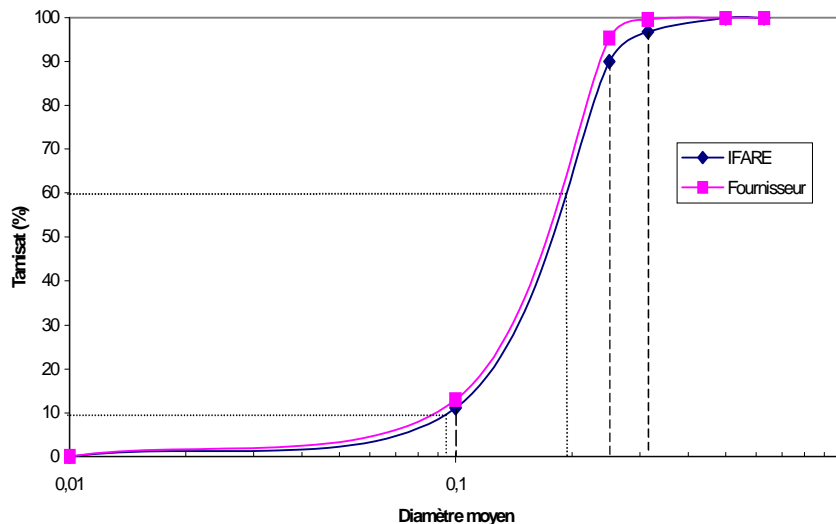


Figure 2-1: Courbe granulométrique du sable H1F

2.1.2 Sable moyen

Ce sable de dénomination commerciale H2F représente le milieu principal. Ce sable est caractérisé par un diamètre moyen compris entre 0.4 et 0.5 mm, un coefficient d'uniformité déterminé pendant les études précédentes de l'ordre de 2, une porosité de 0.4 et une densité

apparente de 1.4 (fiche technique Sablonnière Friedrich). Sa conductivité hydraulique est de l'ordre de 8.10^{-4} à 9.10^{-4} m/s.

La composition minéralogique des sables H1F et H2F est résumée dans le Tableau 2-1:

Tableau 2-1: Composition minéralogique des sables H1F et H2F

| Eléments | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | Na ₂ O | K ₂ O |
|---------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-------------------|------------------|
| H1F (quantité en %) | 93.4 | 3.3 | 0.43 | 0.12 | 1.79 | 1.12 |
| H2F (quantité en %) | 96.01 | 1.83 | 0.11 | 0.04 | <0.20 | 1.19 |

2.1.3 Sable grossier

Ce sable plus grossier, connu sous le nom K10, est caractérisé par un diamètre moyen de 1 mm et d'une conductivité hydraulique égale à 6.10^{-3} m/s (Jellali, 2000). Il constitue la couche drainante dans le bassin expérimental SCERES (Figure 2-4).

2.2 Les produits liquides utilisés

2.2.1 Les solvants chlorés

Le trichloroéthylène (TCE) est un hydrocarbure aliphatique chloré de formule chimique C₂HCl₃. Il s'agit d'un liquide incolore, volatil, plus lourd que l'eau, caractérisé par une tension de vapeur de 8.6 kPa et une densité de 1.46 g/cm³ à 20°C. Sa solubilité dans l'eau varie entre 700 mg/l (Pankow et Cherry, 1996) et 1470 mg/l (Gönüllü, 1995) suivant les sources (Pollet, 2004). Dans notre étude, nous avons retenu la valeur de 1280 mg/l déterminée au laboratoire à 20°C (Jellali et al., 2000).

Le trichloroéthylène commercialisé est stabilisé par ajout de petites quantités d'additifs; le produit pur, non stabilisé, se décompose lentement en présence d'air, d'humidité ou de la lumière solaire. Pour la réalisation de nos travaux, deux catégories de TCE ont été utilisées :

- du TCE fourni par Fluka et destiné aux utilisations de laboratoire : il est d'une pureté supérieure à 99.5 % et est utilisé pour définir des courbes d'étalonnage afin de garantir plus de précision au niveau des analyses.
- du TCE industrielle de marque Phébus, conseillé pour le nettoyage des pièces mécaniques. Ce produit est utilisé pour la création des sources de pollution.

Le tétrachloroéthylène (PCE) de formule chimique C₂Cl₄ fait partie de la même famille que le TCE. Sa tension de vapeur et sa masse volumique à 20°C sont respectivement de 1.9 kPa et 1.62 g/cm³. Sa solubilité varie, selon les auteurs, entre 150 mg/l (Feenstra, 1992 ; INERIS, 2002) et 400 mg/l (Gönüllü, 1995) dans une gamme de température de 10 à 25°C. La valeur utilisée durant nos travaux est celle déterminée en laboratoire à 20°C, soit 215 mg/l (Jellali et al., 2000).

Un seul type de PCE a été manipulé pour l'élaboration des courbes d'étalonnage et pour la formation de la source de pollution. Il s'agit du tétrachloroéthylène de marque Fluka, d'une pureté supérieure à 99 %.

Lors de la préparation du mélange de TCE et PCE pour l'infiltration, un colorant a été ajouté à la phase organo-chloré à raison de quelques grammes par litre pour une meilleure distinction visuelle entre la phase aqueuse et la phase DNAPL. Il faut signaler que des études antérieures ont montré que ce colorant ne modifie pas les propriétés physico-chimiques du TCE et du PCE.

2.2.2 Les traceurs

Trois alcools et une solution aqueuse saline ont été utilisés respectivement pour les essais de caractérisation d'une source de pollution et de détermination des paramètres hydro-dispersifs sur SCERES.

2.2.2.1 Les alcools

Les alcools employés comme traceurs sont :

- l'isopropanol (ipa), de marque Aldrich, d'une pureté de 99.5 %, de formule chimique C_3H_8O et d'une densité de 0.79 g/cm^3 . Il est soluble dans l'eau et est utilisé comme traceur idéal étant donné sa faible affinité avec la phase organo-chloré.
- le 4-méthyl 2-pentanol (4M2P), de marque Aldrich, d'une pureté de 99 %, de formule chimique $C_6H_{14}O$ et d'une densité de 0.81 g/cm^3 . Il est peu soluble dans l'eau mais miscible à de nombreux solvants chlorés (INRS, 1987). Il est ainsi utilisé comme traceur réactif.
- l'octanol, de marque Riedel-de-haën, d'une pureté de 99.5 %, de formule chimique $C_8H_{18}O$ et d'une densité de 0.82 g/cm^3 . Ce produit est aussi caractérisé par sa grande affinité avec la phase organo-chloré et est également utilisé comme traceur réactif.

2.2.2.2 Solution saline

Il s'agit de l'acide amino G, un sel monosodique de formule chimique $C_{10}H_8NS_2O_6Na$ se présentant comme une poudre blanc grisâtre, d'une pureté minimale de 77 % et d'une densité de 0.9 g/cm^3 . Il est caractérisé par une bonne solubilité dans l'eau d'environ 100 g/l et une fluorescence en bleue, sous UV, en solution aqueuse à 1mg/l.

2.3 Les dispositifs expérimentaux

2.3.1 Le réacteur fermé

Le coefficient de partage des différents alcools avec les phases aqueuse et organo-chloré sont déterminés en réacteur fermé (Figure 2-2). Le protocole expérimental consiste à mettre en contact par agitation magnétique, dans une armoire thermorégulatrice, plusieurs échantillons

ayant un volume de 50 ml d'eau contenant en quantité égale 300 mg/l d'ipa, de 4M2P et d'octanol avec 50 ml de TCE dans une fiole.

Les échantillons sont agités pendant des durées variant de 1 h, 2h, 4 h et 24 h à température constante de 20°C. Après agitation, ils sont laissés au repos quelques minutes afin de permettre la séparation des deux phases aqueuse et organique. Un volume de 10 ml de la phase aqueuse est ensuite prélevé et placé dans un tube à essai dans lequel est ajouté 5 µl d'étalon interne IBA (Isobutanol). Le tout est ensuite analysé par chromatographie en phase gazeuse (CPG) (Cf. chapitre 2.5.1).

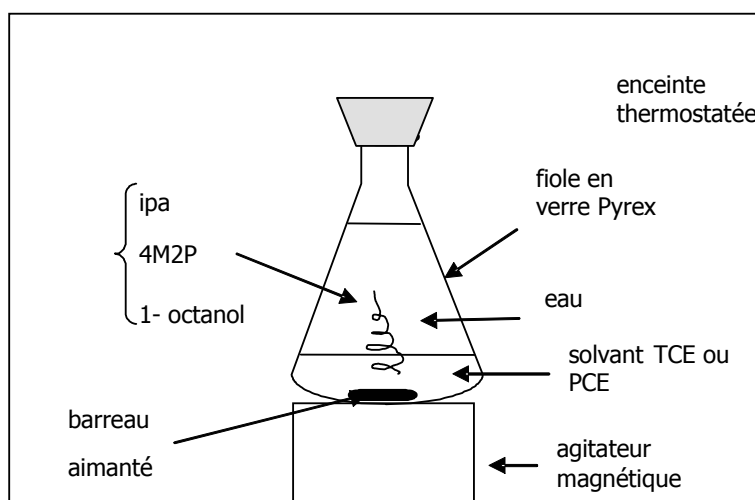


Figure 2-2: Schéma du réacteur fermé

2.3.2 La colonne du milieu poreux

2.3.2.1 La colonne

La colonne utilisée est en verre et est équipée d'embouts en aluminium. Elle mesure 1 m de long et 9 cm de diamètre intérieur. Le verre limite les interactions chimiques entre la solution et le matériel expérimental : ses parois hydrophiles empêchent une quelconque réaction avec les solvants, contrairement aux matières plastiques. Toute la tuyauterie utilisée est en téflon (PTFE) afin de minimiser les interactions avec les solvants chlorés.

Les échantillons sont prélevés de manière manuelle et automatique à un intervalle de 0.1 Vp. Pour ce faire, la colonne est équipée d'un automate horaire qui déclenche l'ouverture et la fermeture des électrovannes A1, A2 (canal A), B1 et B2 (canal B) suivant des instructions précises. En effet, les heures de commutation des vannes sont programmées selon les jours de la semaine et ceci semaine par semaine. Hors prélèvement, l'eau circule par l'électrovanne C et par l'action du relais couplé à l'horloge programmable, mais, au moment des prélèvements, l'ouverture des électrovannes A1 ou B1 entraîne automatiquement la fermeture de l'électrovanne C, et inversement, la fermeture des électrovannes A1 ou B1 entraîne la réouverture de la vanne C. Le schéma de principe de ce dispositif est repris dans la Figure 2-3. Avant chaque prélèvement, les électrovannes sont ouvertes 3 heures afin de conditionner l'échantillonneur avec l'eau sortant de la colonne. Le prélèvement proprement dit dure ensuite près de 35 minutes.

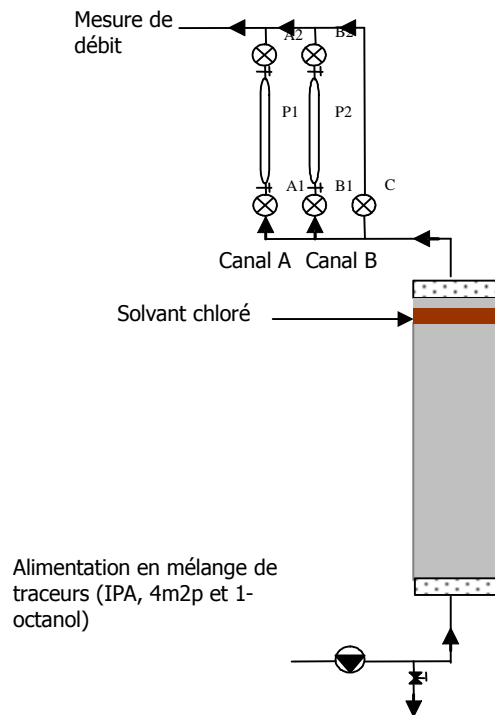


Figure 2-3: Colonne de milieu poreux équipée d'un système d'automatisation des prélèvements

2.3.2.2 Protocole de remplissage de la colonne

Du sable grossier est introduit en premier dans la colonne par sédimentation sur une épaisseur de 2 à 3 cm. Ce procédé de remplissage par sédimentation permet de minimiser le piégeage d'air résiduel. Le remplissage se poursuit ensuite sous eau avec du sable H2F et se termine avec l'ajout de sable grossier jouant le rôle de filtre au sommet de la colonne. Le remplissage se fait progressivement en tassant la matrice poreuse et en maintenant une lame d'eau susjacent pour garantir la saturation du milieu. La masse de solvant chloré est mise en place avant la fin du remplissage de la colonne par le sable H2F, à une position définie préalablement.

2.3.3 Le site expérimental SCERES

la plate-forme expérimentale SCERES est une reconstitution d'un aquifère avec une nappe libre dans un bassin construit en béton armé (Figure 2-4), dont les parois sont recouvertes d'un enduit d'étanchéité afin d'éviter toute fuite vers l'extérieur. Les dimensions de SCERES sont 25 m de longueur, 12 m de largeur et 3 m de profondeur. Son volume est d'environ 1000 m³. Le bassin est enterré afin de maintenir une température stable dans le milieu. La température est suivie par la mise en place de thermocouples à différentes profondeurs.

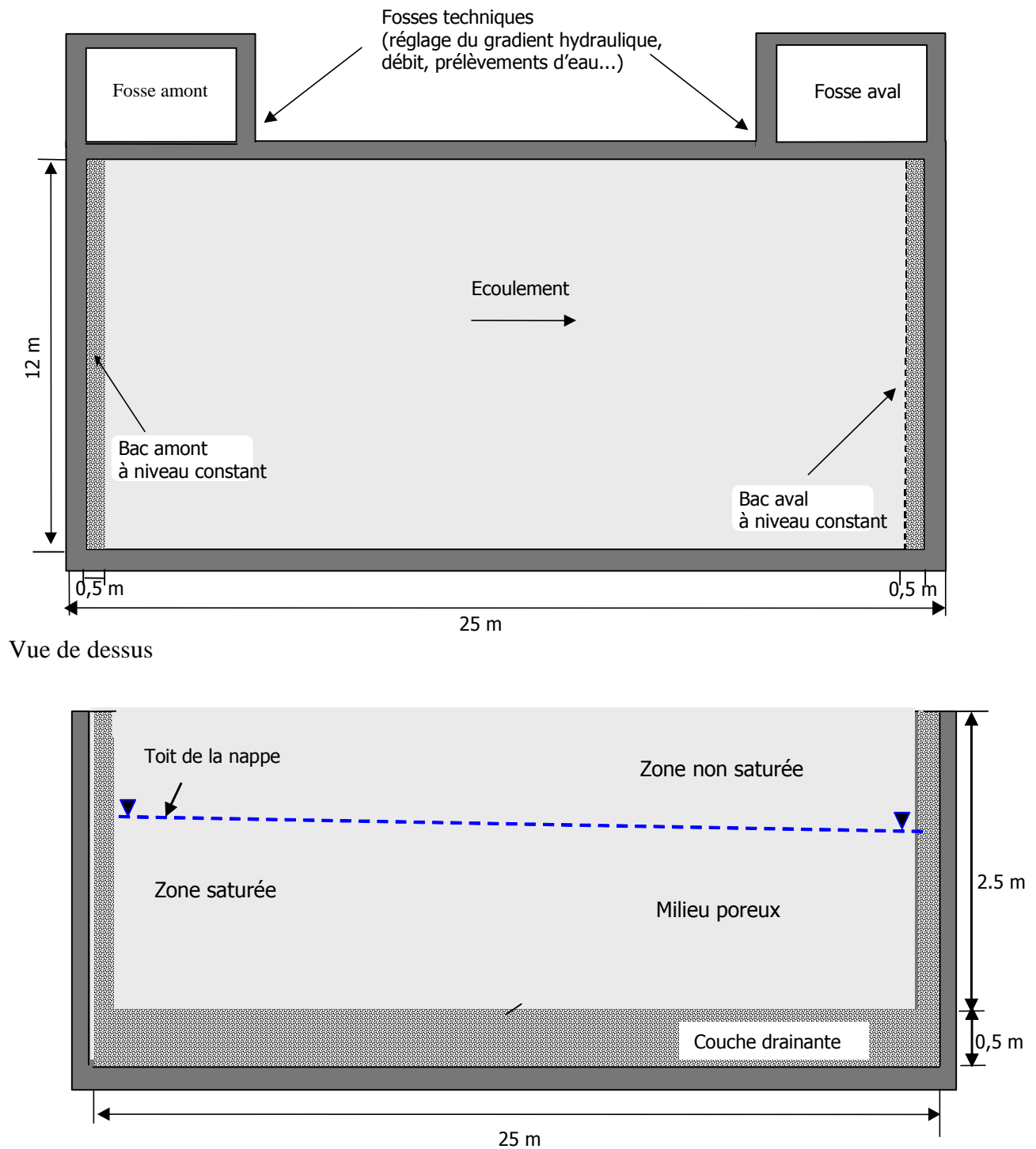


Figure 2-4: Vue de dessus et coupe longitudinale du bassin expérimental SCERES

Deux fosses ont été construites aux extrémités amont et aval du bassin. Elles sont équipées de déversoirs, de piézomètres, de capteurs de prélèvement d'eau, de cuves en inox et de pompes. Ces dispositifs permettent de réguler et de contrôler le niveau de la nappe, le débit et la vitesse d'écoulement. A l'amont, le fonctionnement de la pompe est assuré par un régulateur de pression ; elle alimente le bassin en eau. Les pompes installées en aval permettent d'évacuer

l'eau vers le réseau d'assainissement. Le prélèvement des échantillons d'eau peut être effectué dans les fosses techniques grâce à un réseau de 65 capteurs constitués par des tubes en téflon de diamètre 4/6 mm installés initialement à différents niveaux et positions lors du remplissage du bassin. Aux deux extrémités du bassin, des grilles en acier inoxydable, recouvertes par un filtre en nylon, sont mises en place verticalement pour délimiter les bacs amont et aval dans lesquels sont établis les niveaux d'eau de référence.

Des manchons en PVC de différentes longueurs permettent d'ajuster la charge hydraulique au niveau des déversoirs amont et aval afin d'obtenir la vitesse d'écoulement théorique calculée dans le dimensionnement de chaque expérience. Le niveau du toit de la nappe et le gradient hydraulique sont contrôlés par une simple lecture des piézomètres. Le débit est mesuré soit à l'aide d'un débitmètre dont le fonctionnement dépend de la charge hydraulique appliquée, soit par le suivi de l'évolution temporelle du niveau de l'eau dans une cuve en inox placée dans la fosse aval et équipée d'un piézomètre. La température est mesurée à différentes profondeurs dans le milieu poreux à l'aide de thermocouples placés à 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5, 1.8 et 2.1 m de la surface du bassin. SCERES est également équipé de tubes d'accès en fibre de verre permettant le suivi de l'évolution de la saturation d'eau sur 2 m de profondeur depuis la surface à l'aide d'une sonde TDR (Time Domain Reflectometry).

2.3.3.1 Les dispositifs d'injection

Pour l'injection des solvants chlorés dans la zone saturée, un dispositif expérimental a été développé au sein du laboratoire de l'IFARE permettant l'injection du TCE d'une manière la plus homogène possible sous le toit de la nappe (Figure 2-5). Il est composé de deux planches en bois solidaires et parallèles, espacées de 30 cm et percées chacune de 67 trous distants de 10 cm et répartis en lignes de 7 et 8 trous. Ce dispositif est placé dans une fosse de dimension 2.5 m x 1.3 m x 0.5 m, creusée au niveau de la zone d'injection de la source pour faciliter l'opération et éviter l'obstruction éventuel des orifices lors de la mise en place des cannes d'injection. Ces cannes sont des tubes en acier de 2 cm de diamètre munis à l'une de leurs extrémités d'une pointe percée de 36 orifices de 3 mm de diamètre enveloppée dans du géotextile inerte aux solvants chlorés pour empêcher le passage des fins grains de sable. Elles sont équipées d'un tube en téflon sur toute leur longueur et sont introduites dans le bassin, guidée par le dispositif expérimental présenté ci-dessus, à la profondeur souhaitée. Pour optimiser le mode d'injection du TCE dans la zone saturée, soit en évitant toute perte par volatilisation, la procédure adoptée est la suivante : le tube en téflon est initialement rempli d'eau jusqu'à être en charge, puis pincé pour empêcher l'introduction de l'air et enfin relié à l'Erlen Meyer contenant le TCE sous eau qui est ainsi injecté en zone saturée sous charge.

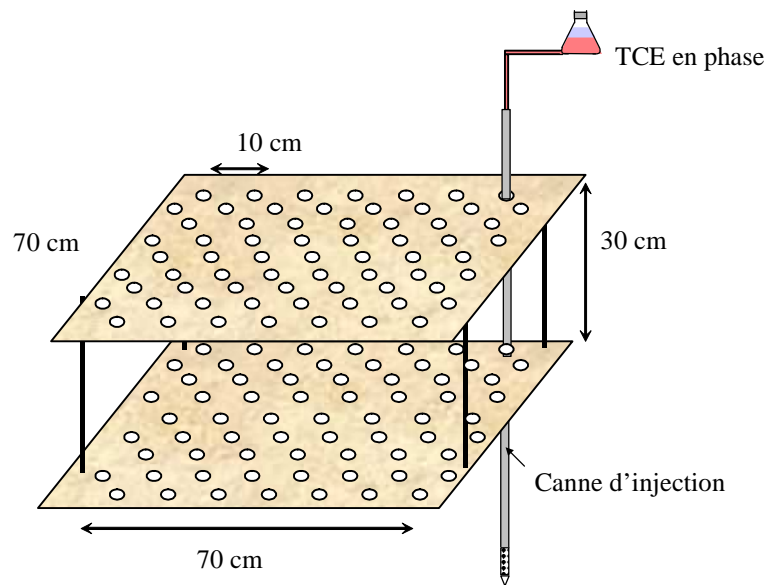


Figure 2-5: Dispositif d'injection dans la zone saturée

Le dispositif employé dans la zone non saturée est équipé d'un réservoir en inox d'un diamètre moyen de 56 cm et d'une capacité de 37 l environ qui alimente 31 tubes de 50 cm de longueur munis à leur extrémité de 4 orifices de 0.2 mm de diamètre (Figure 2-6). Le débit moyen d'infiltration est de 0.4 l/min. Le niveau horizontal du dispositif est ajusté à la profondeur souhaitée par une plaque en PVC reliée au réservoir par 3 tiges en laiton et traversée par les tubes d'injection. Afin d'éviter l'obstruction des trous, il est conseillé de le mettre en place quelques minutes avant le déversement du polluant avec de l'eau dans le réservoir.



Figure 2-6: Dispositif d'injection dans la zone non saturée

2.3.3.2 Suivi de composés organo-chlorés sur SCERES

2.3.3.2.1 Concentration dans l'eau de la zone saturée

Pour ces prélèvements, nous disposons de capteurs placés pendant le premier remplissage à différentes profondeurs et sections du bassin. Les capteurs sont accessibles à partir des deux fosses. Des cannes mobiles (Figure 2-7) sont ajoutées à partir de la surface en fonction de l'emplacement de la source de pollution et des objectifs. Elles sont identiques aux cannes utilisées pour l'injection de la source dans la zone saturée.

Le prélèvement d'un volume d'environ 60 ml est recueilli dans une fiole depuis la surface du bassin à l'aide d'une pompe péristaltique reliée au tube en téflon de la canne. Les fioles utilisées sont coniques, jaugées, en pyrex, d'un volume de 110 ml, munies d'un bouchon rodé également en pyrex et initialement remplie d'un petit volume d'eau distillée. L'échantillon est prélevé sous eau afin de minimiser les pertes par volatilisation. Afin de garantir une bonne application du protocole expérimental, nous introduisons un barreau magnétique enrobé de téflon dans des fioles ayant un col rétréci et rallongé pour permettre une meilleure séparation entre l'eau et le solvant d'extraction mais aussi pour faciliter le prélèvement de solvant pour analyse. La masse d'eau échantillonnée est déterminée à l'aide d'une simple soustraction entre la masse de la fiole mesurée avant et après le prélèvement.

2.3.3.2.2 Concentration dans l'eau de la frange capillaire

Le prélèvement d'échantillon d'eau est effectué au moyen des bougies poreuses (fournisseur Prenart, Danemark). Ces bougies sont fabriquées à base de PTFE poreux (téflon) mélangé à de la poudre de silice ou d'acier inoxydable. D'après le fournisseur, le caractère hydrofuge du PTFE a été enlevé pour assurer le bon contact hydraulique avec l'eau interstitielle. Ces bougies poreuses sont utilisables dans tous les types de sol à toutes les profondeurs et avec des produits chimiques organiques. Néanmoins, des tests au laboratoire ont montré que les raccords en téflon livrés avec les bougies ne garantissaient pas une bonne étanchéité du système et laissaient passer de l'air. Nous les avons donc remplacé par des raccords en inox (Swagelok) avec lesquels les résultats obtenus au laboratoire étaient très satisfaisants. Avant leurs mises en place sur le bassin SCERES, les bougies sont reliées à une pompe à vide créant une dépression de 100 mbar et plongées dans un mélange de 4 volumes d'eau pour 1 volume de poudre de silice jusqu'à ce qu'elles soient enrobées par la silice.

Le protocole expérimental adopté pour l'installation des bougies poreuses dans SCERES est le suivant :

- fixer l'emplacement de la bougie par rapport au point d'injection et effectuer une première lecture du niveau par rapport à une référence fixe à l'aide du théodolite (WILD Herrbrugg),
- réaliser préalablement un trou à la tarière et vérifier que la profondeur voulue est atteinte au moyen d'une canne sur laquelle est marquée le niveau puis en faisant une seconde lecture avec le théodolite qui permet d'ajuster le nivellement par rapport à la référence,
- placer ensuite la bougie enrobée de silice dans le trou, le tube en téflon étant dans un tube en plastique pour assurer la position verticale de l'ensemble,

- insérer un tube muni d'un entonnoir au fond du trou et verser la pâte de silice préparée précédemment autour de la bougie avec les proportions suivantes : 500 g d'eau pour 700 g de silice. Bien mélanger pour que la pâte soit homogène. Ceci permet d'assurer un bon contact capillaire entre la bougie et le milieu poreux, et puis
- reboucher le trou autour de la bougie avec du sable et attendre une journée avant de faire les premiers prélèvements.

Les prélèvements d'échantillons d'eau sont effectués dans des erlenmeyer de 250 ml munis d'un bouchon en verre rodé et d'une ouverture au fond fermée à l'aide d'une pince. Pendant le prélèvement, un bouchon en caoutchouc préperforé avec 2 trous garantissant l'étanchéité du système est utilisé. Ce dernier permet en même temps de relier l'erlenmeyer à la pompe et au tube en téflon qui plonge dans la bougie poreuse (Cf. Figure 2-7). Un soutirage de 50 ml est effectué avant de procéder à l'extraction de l'échantillon d'eau dans l'erlenmeyer initialement rempli d'un petit volume d'eau. Les opérations de pesage avant et après le prélèvement permettent la détermination du volume d'eau échantillonné.

2.3.3.2.3 Concentrations en vapeurs dans la zone non saturée

Le suivi de concentrations en vapeurs de TCE et de PCE est assuré à l'aide de cannes semblables à celles utilisées pour les prélèvements d'échantillons d'eau dans la zone saturée hormis le tube en téflon. La répartition des cannes sur le bassin est fonction de l'emplacement de la source et des objectifs. Le système de protection géotextile est remplacé par le remplissage de la canne sur la hauteur crépinée par un sable grossier afin d'éviter le passage de fines particules de sable. Ces cannes sont également fermées par des bouchons en plastique à leur extrémité non enterrée pour éviter la fuite des vapeurs dans l'atmosphère.

Successivement, les cannes sont reliées au moyen d'un long tube en téflon à un analyseur de gaz (INNOVA, 1312 Photoacoustic Multi-gas Monitor) équipé d'une pompe interne « on line ».

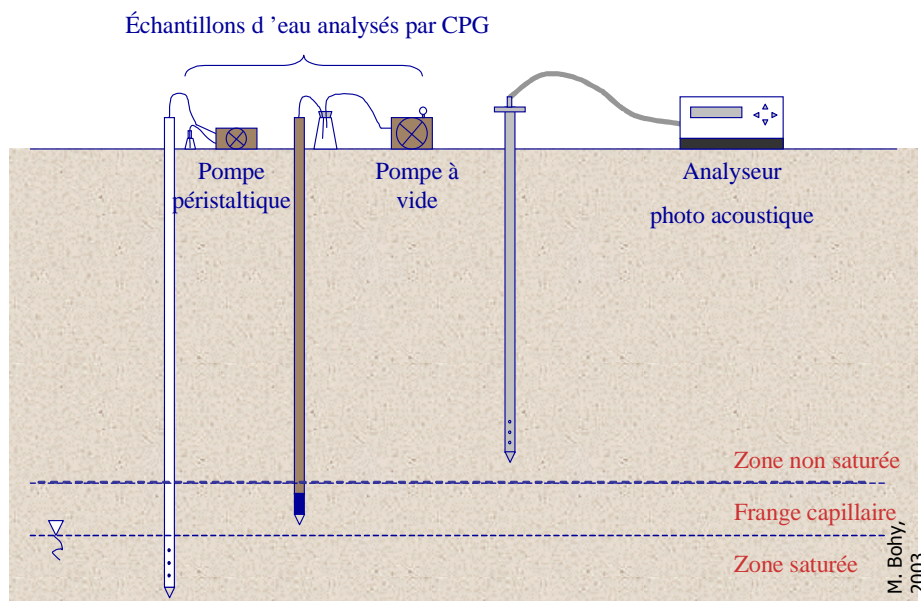


Figure 2-7: Dispositifs de prélèvement d'eau dans la nappe et la frange capillaire et de gaz de la zone non saturée

2.3.4 Saturations en TCE/PCE dans le sol

L'objectif de ces prélèvements consiste à déterminer la saturation en phase huile afin de caractériser la zone source. Le dispositif de prélèvement est une sonde en acier inoxydable conçue et réalisée à l'IMFS/IFARE (Figure 2-8) dont l'avantage est de prélever un échantillon de sol de 20 à 25 g sans perturber le milieu. Cette canne est formée de deux tubes enfilés l'un dans l'autre et associés au moyen d'une goupille, une pointe de prélèvement creuse étant fixée au tube intérieure. Une fois la profondeur à explorer atteinte, la goupille bloquant le déplacement du tube intérieur est enlevée afin de permettre à ce dernier de coulisser pour exposer la pointe au milieu poreux. Il est recommandé de faire tourner le système pour optimiser l'opération d'extraction. Ensuite, la pointe est remontée à l'intérieur du tube extérieur et la sonde est alors enlevée du site. L'échantillon de sol est ensuite plongé dans du méthanol pour extraire la phase organique et puis analysé le teneur en polluant par chromatographie en phase gazeuse.

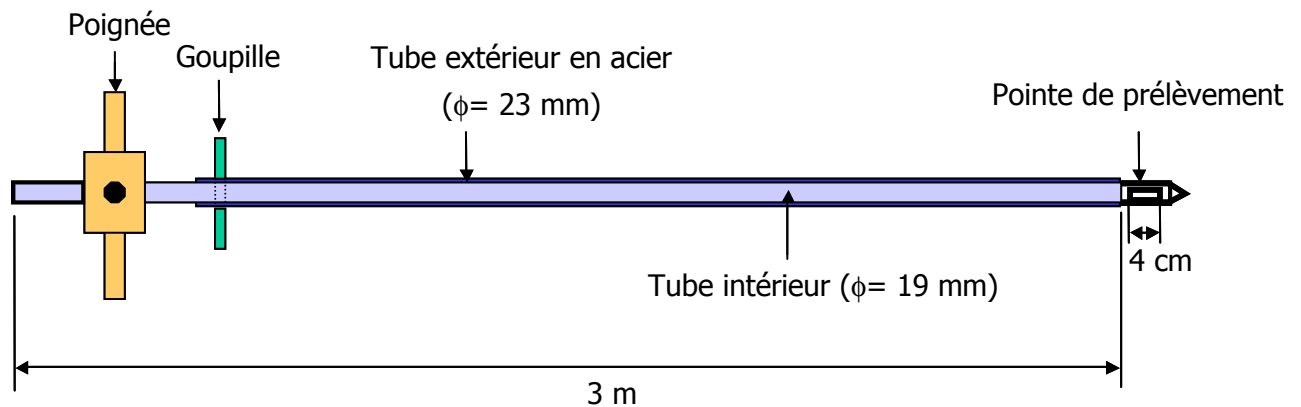


Figure 2-8: Canne de prélèvement d'échantillon de sol

2.3.5 Flux de vapeurs à l'interface sol / atmosphère

La quantification du flux de vapeurs vers l'atmosphère est effectuée au moyen d'un caisson en HDPE (Polyéthylène Haute Densité), matériau de faible interaction aux vapeurs de solvants chlorés, de 30 cm de côté, conçu et réalisé à l'IMFS/IFARE (Jellali, 2000) (Figure 2-9).

Le protocole expérimental consiste à enfoncer légèrement le caisson (10 cm environ) dans le milieu poreux et à travailler en circuit fermé afin d'éviter toute perte. L'air est aspiré hors du caisson en appliquant un débit compris entre 0.5 et 3 l/min et contrôlé à l'aide d'un débitmètre. Toutefois, le débit appliqué ne doit pas favoriser l'évacuation des vapeurs de la zone non saturée vers l'atmosphère. Les vapeurs de TCE et de PCE sont adsorbées sur une cartouche de charbon actif (OrboTM) en deux zones placées à la sortie du caisson. Les deux compartiments désignés par A et B du tube contiennent respectivement 400 et 100 mg de charbon actif et permettent de vérifier si les vapeurs de TCE et de PCE traversant la cartouche ont été totalement adsorbées ou non. La cartouche est orientée de façon à ce que la zone A soit du côté de la sortie du caisson. L'air sortant du tube est réinjecté dans le caisson pour éviter la création d'une dépression. Les orifices supérieurs sont utilisés pour vérifier la pression et la

concentration des vapeurs accumulées dans le caisson : l'un de ses orifices est connecté à l'analyseur de gaz déplacé sur le bassin et l'autre à un micro manomètre.

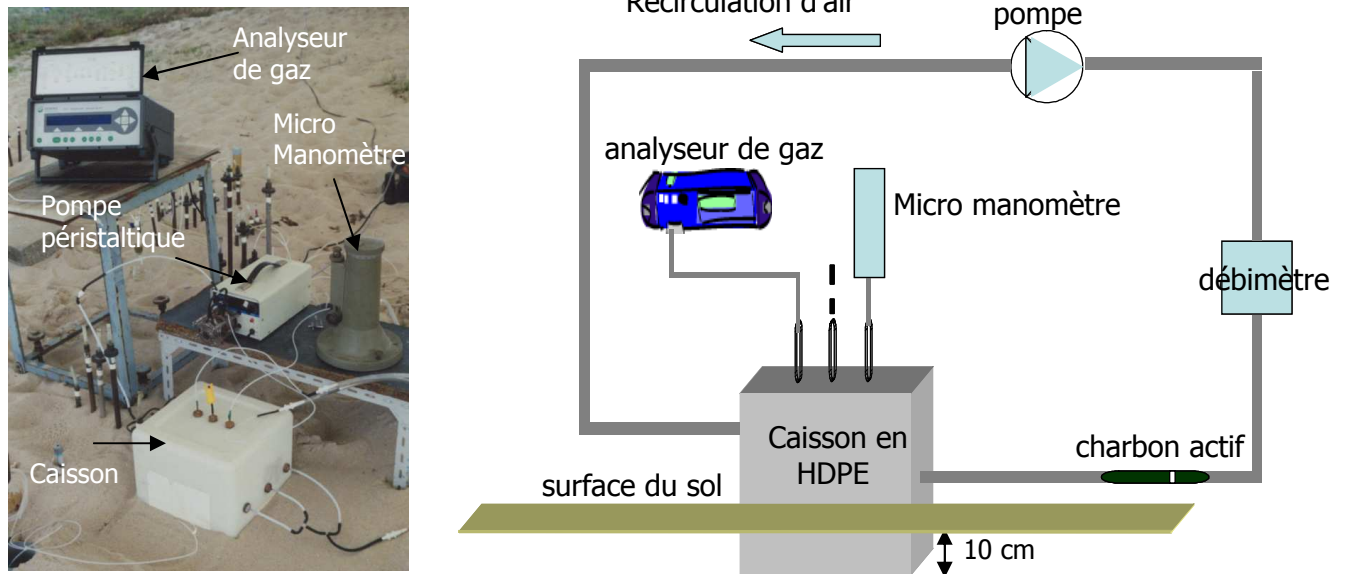


Figure 2-9: Dispositif expérimental pour la mesure du flux de vapeurs de solvants chlorés vers l'atmosphère

2.4 Méthode d'analyse des prélèvements et traitement des données

2.4.1 La chromatographie en phase gazeuse (CPG)

Le mélange se trouvant dans une phase fluctuante (mobile) est guidé le long d'une phase stagnante (stationnaire). Comme les composants de l'échantillon subissent certaines interactions, ils sont ralentis. Si les forces d'interaction qui dépendent du composant individuel et de la phase diffèrent, un retard apparaîtra la sortie du système entre les composants du mélange. Dans ce cas, les composants du mélange ont été séparés.

Le système de détection utilisé dans nos essais est à ionisation de flamme. Ce détecteur est très sensible et ne donne de réponse qu'aux composés organiques. En présence d'un composant, il produit un signal électrique. La colonne capillaire est le cœur du système chromatographique où a lieu la séparation des composés. Elle dépend des produits analysés. Ainsi, pour les composés organiques dissous, le chromatographe en phase gazeuse CP 9000 de Chrompack est équipé d'une colonne capillaire CP SIL 5 CB d'une longueur de 10 m et d'un diamètre intérieur de 0.32 mm et d'une colonne CP WAX 57 CB d'une longueur de 25 m et d'un diamètre intérieur de 0.32 mm pour les alcools. Une fois les chromatographes préparés et avant le démarrage les essais, des courbes d'étalonnages sont construites en préparant des échantillons à concentrations connues.

Tout appareillage de mesure, dans notre cas le chromatographe est caractérisé par quatre qualités fondamentales (Vidal, 1998) :

- Limite de détection : 2 ou 4 fois (suivant les auteurs) le bruit de fond de l'appareillage.
- Sensibilité : rapport de l'accroissement de la grandeur mesurée et de l'accroissement de la concentrée.
- Fidélité ou reproductibilité : aptitude à donner les mêmes résultats à chaque mesure nouvelle.
- Justesse : aptitude à donner un résultat proche de la valeur réelle.

Sur ces bases, la précision est estimée après l'élaboration des courbes d'étalonnage de chaque composé pour la méthode utilisée. Dans notre cas, la procédure d'étalonnage a montré une bonne répétitivité. En effet, nous avons enregistré un faible écart entre les valeurs des concentrations dans les échantillons préparés et celles calculées par le chromatographe. Ainsi, l'erreur de mesure ξ [-] pour chaque composé est calculée par:

$$\xi = \frac{C_0 - C_{cal}}{C_0} \quad (2-1)$$

avec C_0 [ML^{-3}] la concentration théorique et C_{cal} [ML^{-3}] celle calculée par l'appareil.

Par conséquent, l'incertitude sur la précision globale pour l'analyse des OHV dissous dans les échantillons d'eau par CPG avec notre méthode est estimée à +/- 5 %. Pour les traceurs, cette incertitude est de 0.7 % pour l'ipa, 6 % pour le 4M2P et 9 % pour l'octanol.

2.4.2 Analyse des TCE et PCE dissous et des traceurs utilisés dans les échantillons d'eau

Les échantillons d'eau provenant de la zone saturée sont directement analysables alors que ceux de la frange capillaire nécessitent une préparation. Celle-ci consiste à transvaser par le biais de l'ouverture inférieure un volume compris entre 60 et 70 ml depuis l'erlenmeyer dans une fiole munie d'un bouchon rodé et d'un barreau magnétique et remplie d'un volume d'eau distillée moyen de 50 ml. Le volume de l'échantillon est déterminé par pesage avant et après le transvasement.

Une fois le volume d'échantillon d'eau déterminé, nous injectons 1 ml de solvant d'extraction Hexane (Riedel-de Haën) d'une densité de 0.66, contenant un étalon interne, le n-C12 (SUPELCO) à une concentration de 995 mg/l. L'échantillon est ensuite agité pendant 25 minutes et laissé au repos pendant 15 minutes de préférence dans un réfrigérateur pour améliorer la séparation des phases aqueuse et solvant d'extraction. Avant l'injection, il est important de chasser les bulles de solvants qui pourraient être restées dans la phase aqueuse et sur les parois de la fiole. Enfin, 0.5 μl du solvant d'extraction contenant le TCE, le PCE, le n-C12 et l'Hexane sont prélevés à l'aide d'une seringue et injectés dans le chromatographe à travers un septum vers la colonne. Le volume de solvant d'extraction hexane et le temps d'agitation ont été optimisés après plusieurs essais en laboratoire. Le taux d'extraction maximal obtenu est de 86 % (+/- 3%) pour le TCE et de 100 % pour le PCE.

L'analyse par chromatographie permet ainsi d'obtenir les concentrations en TCE et en PCE dans le solvant d'extraction. Nous en déduisons ensuite leur concentration dans l'eau en

tenant compte de la masse d'eau prélevée et du taux d'extraction de l'élément dans l'hexane f_E en appliquant la loi de conservation de la masse du soluté :

$$C_e \times V_e \times f_E = C_h \times V_h \quad (2-2)$$

C_e [ML^{-3}] et C_h [ML^{-3}] sont respectivement les concentrations du TCE ou du PCE dans l'échantillon d'eau et dans l'hexane, V_e [L^3] et V_h [L^3] sont respectivement le volume de l'échantillon d'eau et d'hexane.

2.4.3 Analyse des traceurs

Pour l'analyse des traceurs, un volume de 10 ml est prélevé dans l'échantillon d'eau contenu dans une fiole à l'aide d'une pipette conditionnée et est placé dans un tube d'essai. Puis, 5 μl d'étalon inter Isobutanol (FLUKA) de densité 0.801 sont ajoutés au moyen d'un pipeteur. Le tube est ensuite fermé et agité durant 20 secondes. Comme pour les composés organiques dissous, 0.5 μl sont prélevés et injectés dans le chromatographe.

2.4.4 Analyses des vapeurs de TCE et de PCE

Le principe de fonctionnement de l'analyseur par spectrophotométrie acoustique 1312 INNOVA repose sur la méthode photoacoustique de détection infrarouge. Cet appareil est capable d'analyser tous les gaz qui absorbent l'infrarouge grâce à des filtres optiques spécifiques à chaque composé.

Les concentrations en TCE et en PCE affichées sont exprimées en ppmv (partie par million volumique) :

$$ppmv = \frac{10^6 V'}{V_a} \quad (2-3)$$

où V' [L^3] est le volume propre du composé k qu'il occuperait seul à (P_t, T)

V_a [L^3] est le volume d'air prélevé par l'analyseur

En supposant que ces vapeurs suivent la loi des gaz parfaits, nous pouvons écrire :

$$ppmv = \frac{n_k}{V_a} \cdot \frac{RT}{P_t} \cdot 10^6 = \frac{m_k}{V_a} \cdot \frac{RT}{P_t M_k} \cdot 10^6 \quad (2-4)$$

où n_k [mol] est le nombre de moles du composé k, R [$\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$] est la constante des gaz parfaits, T [K] est la température, P_t [$\text{L}^{-1}\text{MT}^{-2}$] est la pression totale, m_k [M] est la masse du composé k et M_k [Mmol^{-1}] est la masse molaire de ce composé.

La densité des vapeurs d_v [ML^{-3}] du composé à l'état pur s'exprime par :

$$d_v = \frac{P_i M_k}{RT} \quad (2-5)$$

Si la masse du composé k et le volume d'air sont respectivement exprimés en Kg et en m^3 , les ppmv peuvent être convertis en (mg/m^3) suivant la formulation :

$$\text{ppmv} = \frac{\text{mg}/\text{m}^3}{d_v}, \text{ pour les vapeurs d'eau } 1 \text{ ppmv} = 1 \frac{\text{mg}}{\text{m}^3}$$

A 9°C , $1 \text{ ppmv} \propto 5.68 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$ pour le TCE et $1 \text{ ppmv} \propto 7.16 \cdot 10^{-3} \text{ mg L}^{-1}$.

Selon le fabricant, la précision de l'appareil est égale à 1% de la valeur mesurée, le seuil de détection pour le TCE et pour le PCE est de 0.2 ppmv et l'influence de la température est automatiquement prise en compte.

2.4.5 Analyse du TCE et du PCE en phase dans les échantillons de sable

La méthode d'analyse consiste à utiliser le méthanol qui possède un bon pouvoir solubilisant du TCE et du PCE en phase et l'eau contenue dans l'échantillon. La solution de méthanol est marquée avec un étalon interne (butylbenzène BTB) avec une concentration de 15 mg BTB/g méthanol.

L'échantillon de sol prélevé est placé dans un flacon en verre contenant 10 ml de la solution initialement préparée. La masse de l'échantillon de sol est mesurée au milligramme près. L'ensemble est agité pendant trois minutes afin d'obtenir une seule phase liquide comprenant l'eau, le méthanol et les deux composés organiques dissous. Un volume de 0.5 μl est ensuite injecté dans le chromatographe. Une fois l'analyse terminée et la précision du résultat vérifiée, le flacon est placé dans une étuve pendant 24 heures dans le but d'évaporer toute la phase liquide et de ne garder que la phase solide. La masse de sable sec est déterminée par pesée. Les saturations en TCE, PCE et eau sont calculées à l'aide de l'expression suivante :

$$S_{rj} = \frac{m_j(1-\phi)}{10 d_j m_{ss}\phi} \quad (2-6)$$

où j désigne le TCE ou le PCE ou l'eau, S_{rj} [-] est la saturation résiduelle, m_j [M] est la masse du composé j , ρ_j [-] est la densité du composé j et m_{ss} [M] est la masse de l'échantillon de sable sec.

2.4.6 Quantification du flux de vapeur

Les deux zones A et B de la cartouche de charbon actif de la chambre à flux sont analysées séparément selon la protocole expérimental suivant :

- mise en contact du charbon actif de chaque zone avec 3 ml d'hexane + C₁₂ 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 COV dissous.

La zone B de la cartouche, positionnée à l'aval de la zone A, permet de détecter les éventuelles fuites de vapeurs de polluant. Selon le fabricant, si la masse retenue sur la zone B représente plus du 1/10 de celle adsorbée sur la partie A, des fuites ont pu avoir lieu.

Le flux expérimental J_{exp} [ML⁻²T⁻¹] est calculé moyennant la relation suivante :

$$J_{exp} = \frac{(m_{caisson} + m_{adsorbée})}{A_{caisson} \Delta t} \quad (2-7)$$

où $m_{adsorbée}$ [M] est la masse de solvants adsorbée sur le charbon actif], $A_{caisson}$ [L²] est la surface utile du caisson (0.09 m²), Δt [T] est la durée du pompage et $m_{caisson}$ [M] est la masse accumulée dans le caisson pendant Δt estimée comme suit :

$$m_{caisson} = (C(t_i) - C(t_{i-1})) d_v V_{caisson} \quad (2-8)$$

où $C(t_i)$ et $C(t_{i-1})$ [ML⁻³] sont respectivement les concentrations aux instants t_i et t_{i-1} [T], d_v [ML⁻³] est la densité des vapeurs du composé pur et $V_{caisson}$ [L³] est le volume du caisson (18 litres).

L'incertitude sur l'évaluation du flux par cette méthode expérimentale est estimée à 15 % pour le TCE et à 12 % pour le PCE dans une gamme de flux inférieure à 10 g/m².

2.4.7 Essai de traçage

L'opération de traçage a été réalisée par la SAT (Section d'Application des Traceurs) du CEA Grenoble et a eu pour but la quantification du champ de vitesse et de dispersivité. Au niveau du puits placé au centre du bac amont, une masse de 1.5 kg du traceur fluorescent l'AMINO G ACIDE (AGA) a été injectée. D'après des tests préliminaires effectués par le CEA, AGA ne réagit pas avec le TCE et le PCE. Afin d'assurer l'homogénéisation de la concentration sur toute la largeur du bac, un dispositif fonctionnant en boucle fermée a été utilisé. En effet, à l'aide d'une pompe immergée, l'eau chargée en traceur est refoulée du puits vers les extrémités gauche et droite du bac (Figure 2-10). Durant cette injection, un échantillonnage

systematique a été effectuée sur ce circuit de manière à déterminer, après analyse, la loi de disparition du traceur. Cette loi caractérise la fonction d'entrée dans l'aquifère notée $E(t)$. Cette circulation de l'eau a été maintenue sur une période de 22.5 heures à la fin de laquelle la concentration mesurée ne représentait plus que 0.5 % de la concentration initiale.



Figure 2-10: Injection du traceur dans le bac amont

Cette technique consiste en l'acquisition des fonctions de passage $S(t)$ au niveau des différents points d'observation et en la détermination par calcul numérique de la Distribution des Temps de Séjour (DTS) $h(t)$, qui, convoluée par la fonction d'entrée $E(t)$, s'ajustera au mieux à la fonction de sortie $S(t)$:

$$S(t) = E(t) \times h(t) \quad (2-9)$$

A partir de la fonction $h(t)$, les paramètres hydrodispersifs du transfert sont déterminés par ajustement avec une fonction de type convection-dispersion de la forme :

$$h(t) = \frac{\bar{U}}{\sqrt{4\pi D_L t}} \exp\left(-\frac{(L - \bar{U}t)^2}{4D_L t}\right) \quad (2-10)$$

avec \bar{U} [LT^{-1}] est vitesse réelle moyenne, D_L est le coefficient de dispersion longitudinale et $\alpha_L = D_L/\bar{u}$ [] est la dispersivité longitudinale.

2.5 Méthode de caractérisation de la source de pollution

2.5.1 La méthode du traceur bisoluble

Le principe consiste à injecter dans un puit localisé à l'amont de la supposée zone de pollution une quantité connue de deux traceurs, sous un régime d'écoulement permanent de la nappe et de suivre, en fonction du temps, l'évolution de la concentration de ces traceurs dans l'eau dans un puit situé à l'aval.

L'un des traceurs injecté est dit idéal car il ne possède aucune affinité avec le polluant. L'autre, dit réactif est retenu par le polluant en phase.

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:

$$K_{n,w} = \frac{C_n}{C_w} \quad (2-11)$$

C_n [ML^{-3}] est la concentration du traceur dans la phase organique et C_w [ML^{-3}] celle du traceur dans la phase aqueuse.

Dans le puits aval est donc observé un retard entre les courbes de sortie des 2 traceurs. Le facteur de retard R [-] est défini comme étant le temps de séjour moyen du traceur réactif (t_r [T]) divisé par le temps de séjour moyen du traceur idéal (t_i [T]).

$$R = \frac{t_r}{t_i} \quad (2-12)$$

D'après Jin et al., (1995), le facteur de retard est obtenu à partir de la formule suivante:

$$R = 1 + \frac{\rho_b}{\theta_w} K_d + \left[\frac{S_r}{1 - S_r} \right] K_{n,w} \quad (2-13)$$

ρ_b [ML^{-3}] est la densité du milieu poreux, θ_w [-] est la teneur en eau volumique, K_d [-] est le coefficient de partage sol/eau, S_r [-] 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, $K_d=0$. La relation (2-13) devient alors :

$$R = 1 + \left[\frac{S_r}{1 - S_r} \right] K_{n,w} \quad (2-14)$$

La saturation résiduelle en polluant S_r (%) dans le milieu poreux peut être calculée par la relation suivante:

$$S_r = \frac{t_r - t_i}{(K_{n,w} - 1)t_i + t_r} \quad (2-15)$$

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

Enfin, le volume de polluant V_n [L³] en contact avec le traceur réactif est estimé comme suit :

$$V_n = Q \left[\frac{t_r - t_i}{K_{n,w}} \right] \quad (2-16)$$

où Q est le débit d'écoulement.

Ainsi, la quantification d'une source de pollution par la technique du traceur bisoluble implique un choix judicieux des deux traceurs en fonction de la nature exacte du polluant.

2.5.2 La méthode de déconvolution

L'approche se base sur une inversion (ou déconvolution) des concentrations des traces dissoutes mesurées en aval de la source de pollution supposée être immobile et composée d'un fluide non miscible à l'eau. Elle se déroule en trois étapes (Pollet et al., 2006) :

étape 1 : localisation de la phase polluante résiduelle aux instants de mesure des profils verticaux de concentrations en traces dissoutes du polluant,

étape 2 : détermination du volume initial à distribuer dans la zone source afin de retrouver les localisations de la phase polluante établies à l'étape précédente pour chaque profil mesuré,

étape 3 : simulation numérique de la dissolution du polluant mis en place dans la zone source présumée et du transport de traces dissoutes avec un code numérique multiphasique afin de valider ou non les étapes 1 et 2.

Si la distribution des volumes initiaux n'est pas validée par l'étape 3, un réajustement de ceux-ci par une boucle itérative est nécessaire.

Etape 1 : Localisation de la phase polluante

L'objectif de cette première étape consiste à déterminer à un instant t la distribution de la phase polluante permettant de reproduire le profil de concentrations mesuré à cette date. Au voisinage de la source, la concentration en polluant dans la phase aqueuse est supposée proche de la solubilité. Toutefois, quelques mètres à l'aval hydraulique de celle-ci, les teneurs sont nettement plus faibles du fait des mécanismes de diffusion, de dispersion et de la prise de moyenne des concentrations liée au prélèvement de l'échantillon d'eau.

Dans l'approche de calcul, la diffusion et la dispersion sont négligées et seul le transport du polluant par advection depuis la source jusqu'au point de mesure puis la prise d'échantillon

sont considérés. Cette méthode nécessite une discrétisation de la source suivant deux directions dans un plan perpendiculaire à l'écoulement principal de la nappe. La discrétisation verticale (Z) est motivée par la finesse de l'échantillonnage ; dans la direction transversale (Y), elle répond à la nécessité d'une schématisation plus fine de la source par rapport au point de mesure afin de reproduire le phénomène d'homogénéisation du prélèvement (Figure 2-11) (Pollet, 2004). Une manière judicieuse de réaliser cet affinement du maillage au droit du corps d'imprégnation est de tenir compte de la zone d'influence de la prise d'échantillon, de la localisation relative des points d'observation dans la direction y, de la finesse de la description de la source souhaitée et des contraintes liées au code numérique utilisé pour l'étape 3.

En appliquant la loi de conservation de la masse en régime d'écoulement permanent et en négligeant la dégradation, la sorption, la diffusion et la dispersion, la concentration du polluant au point d'observation est calculée de la manière suivante :

$$C_i = \frac{\sum_{j=1}^p (Q_j^i \delta_j^i S_k^0)}{\sum_{j=1}^p Q_j^i} \quad (2-17)$$

où C_i [ML^{-3}] est la concentration du polluant dans la couche i, δ_j^i [-] caractérise la présence ($\delta_j^i = 1$) ou non ($\delta_j^i = 0$) du polluant dans la cellule j de la couche i, Q_j^i [L^3T^{-1}] est le débit volumique de l'eau traversant la cellule j de la couche i, p est le nombre totale de cellules par couche dans la zone source et S_k^0 [ML^{-3}] est la solubilité du composé pur k.

Pour le cas particulier d'un champ d'écoulement uniforme (cas simplifié applicable sur un site pour lequel la distribution des vitesses serait inconnue) et d'une discrétisation régulière, la relation (1) devient :

$$C_i = \frac{1}{p} \sum_{j=1}^p (\delta_j^i S_k^0) \quad (2-18)$$

Notons que cette approche permet d'obtenir plusieurs configurations de la phase polluante aboutissant aux mêmes profils de concentrations calculés si le nombre de cellules imprégnées par couche est inférieur au nombre total de cellule, soit p.

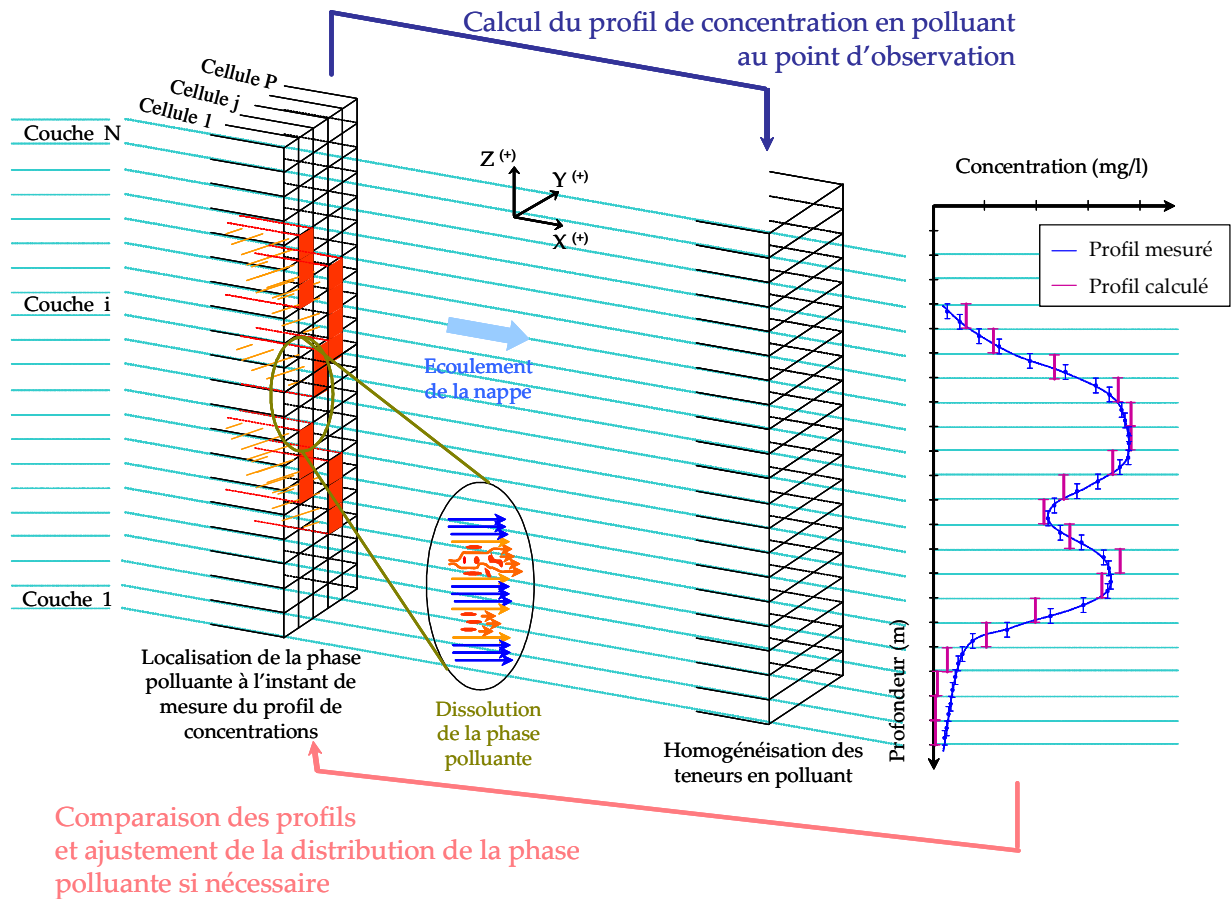


Figure 2-11: Principe de localisation de la phase polluante (étape 1) à un instant donné et pour un point d'observation (Pollet et al., 2006)

Etape 2 : Quantification du volume initial

Cette seconde étape consiste à évaluer les volumes à introduire initialement dans les cellules du modèle numérique afin de retrouver, par dissolution d'une certaine quantité de polluant, la distribution de la saturation en solvants chlorés déterminée à l'instant t dans l'étape 1. Ces volumes sont estimés de la manière suivante :

$$V_j^i = \frac{(t_p - t_0) S_k^0 Q_j^i}{\rho_{po}} \quad (2-19)$$

où V_j^i [L^3] est le volume de TCE à introduire dans la cellule j de la couche i , t_0 [T] et t_p [T] sont respectivement la date de déversement du polluant et la date de mesure du profil de concentrations et ρ_{po} [ML^{-3}] est la masse volumique du polluant.

Le volume calculé V_j^i [L^3] à partir de cette relation ne peut être supérieur au volume correspondant à la saturation résiduelle du polluant car cette méthode suppose que la migration de la phase polluante est achevée. Par ailleurs, en tenant compte de l'évolution temporelle des profils observés, il est possible de déterminer le volume minimal de polluant à introduire par maille au droit de la zone source. Enfin, si une atténuation voire une disparition des concentrations en polluant est observée dans la couche i entre deux instants, la relation (2-19) donne également une estimation du volume maximal initialement présent dans la couche i de la source. Par contre, si le suivi des concentrations dans le panache n'est pas suffisamment long, cette méthode ne permet pas de quantifier très précisément le volume maximal initialement déversé.

Etape 3 : simulation numérique

La fonction d'entrée caractérisant la distribution initiale de la phase polluante dans le modèle numérique est construite à partir des résultats analytiques obtenus dans les étapes précédentes. Dans cette troisième étape, la dissolution de la phase polluante et le transport en phase aqueuse du soluté sont simulés. Contrairement à l'étude analytique, la dispersion hydrodynamique est prise en compte dans le calcul.

Les profils mesurés et calculés sont comparés. Un écart relatif maximal est à définir en fonction de la qualité des mesures et des contraintes de terrain. Si ce critère n'est pas respecté, il est nécessaire d'ajuster la distribution du polluant en fonction à la fois des différentes configurations obtenues à l'étape 1 et de la variation du volume par maille déterminée à l'étape 2.

2.6 Outils numériques

2.6.1 Processing MODFLOW (PMWIN)

Il s'agit d'un code de simulation modulaire pour la modélisation des écoulements monophasiques et la pollution des eaux souterraines en trois dimensions (Chiang et Kinzelbach, 1996). Il utilise la méthode des différences finies pour la résolution des systèmes d'équations. Les champs d'écoulements sont initialement déterminés à l'aide du programme principal MODFLOW. Ensuite, les différents modules sont utilisés en fonction de nos objectifs. Nous pouvons citer à titre d'exemple PMPATH (Chiang et Kinzelbach, 1996, 1998) pour le transport advectif, MT3D (Zheng, 1990) et MT3DMS (Zheng et Wang, 1999) pour le transport de solutés et les programmes PEST (Doherty et al., 1994) et UCODE (Poeter et Hill, 1998) pour l'estimation des paramètres.

Dans notre étude, les modules MT3DMS et PMPATH ont été utilisés pour le dimensionnement des expériences. Le premier désigne une version plus avancée du MT3D qui permet d'étudier le transport de plusieurs espèces et offre plusieurs techniques pour la résolution numérique de l'équation de transport tridimensionnel advection-dispersion-réaction. Le second visualise les trajectoires des espèces transportées par convection. Les domaines étudiés sont définis par une discrétisation rectangulaire (lignes, colonnes) par couches (maximum 80 couches). Les autres paramètres hydrauliques, conditions initiales et aux limites, termes réactionnels et puits sources sont introduits dans différents fichiers en

fonction des modules utilisés. Ce code ne fonctionne qu'en zone saturée et ne tient pas compte des phénomènes de transfert de masse avec la zone non saturée.

2.6.2 SIMUSCOPP

2.6.2.1 Description du code

Le code de calcul SIMUSCOPP (SIMULATION des Sites CONTaminés par des Produits Pétroliers) est un modèle numérique co-développé par l'IFP, BURGEAP et ENI. Ce code permet la simulation des écoulements multiphasiques en milieux poreux saturé et non saturé avec ou sans transfert de masse entre phases en condition isotherme. Le modèle considère trois phases fluides : la phase aqueuse (w), la phase gazeuse (g) et la phase organique ou huile (o). Les équations utilisées sont basées sur le principe de conservation de la masse et l'équation de Darcy généralisée.

La formulation mathématique de l'écoulement et du transport en milieu poreux est basée sur l'établissement des équations de bilan de masse pour un volume élémentaire représentatif (VER) (Bear, 1972). L'équation de conservation de masse généralisée qui tient compte du transfert de masse entre phases pour chaque constituant k en sommant sur les N_p phases est écrite de la manière suivante (Quintard et al., 2006, le Thiez et Ducreux, 1994) :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\varepsilon \left(\sum_{\beta=1}^{N_p} \rho_{\beta} S_{\beta} X_{\beta}^k \right) + (1 - \varepsilon) \rho_{ss} q_s^k \right] + \text{div} \left[\sum_{\beta=1}^{N_p} \left(\rho_{\beta} X_{\beta}^k \alpha_{\beta}^k U_{\beta} + J_{\beta}^k \right) \right] + Q^k = 0 \quad (2-20)$$

où ε [-] est la porosité efficace, ρ_{β} [ML⁻³] est la masse volumique de la phase β , S_{β} [-] est la saturation de la phase β , X_{β}^k [-] est la fraction molaire du constituant k dans la phase β , q_s^k [-] est la fraction molaire du constituant k adsorbé sur les grains du milieu poreux, ρ_{ss} [ML⁻³] est la masse volumique des grains, α_{β}^k [-] est un facteur d'échelle permettant de modifier le flux de masse advectif du constituant k dans la phase β , U_{β} [LT⁻¹] est la vitesse d'écoulement (vitesse de Darcy), Q^k [ML³T⁻¹] représente le terme puits/source du constituant k et J_{β}^k [ML⁻²T⁻¹] est le flux de dispersion hydrodynamique du constituant k dans la phase β .

La vitesse d'écoulement est donnée par la loi de Darcy généralisée :

$$U_{\beta} = - \frac{\overline{kk}_{r\beta}}{\mu_{\beta}} (\overrightarrow{\text{grad}} p_{\beta} - \rho_{\beta} g) \quad (2-21)$$

où \bar{k} [L^2] est le tenseur de perméabilité intrinsèque, $k_{r\beta}$ [-] est la perméabilité relative pour la phase β , μ_β [$ML^{-1}T^{-1}$] est la viscosité dynamique, p_β [$MT^{-2}L^{-1}$] est la pression moyenne de la phase β , g [LT^{-2}] est le vecteur de l'accélération gravitationnelle.

Le modèle nécessite l'introduction des perméabilités relatives et des pressions capillaires (p_c), définies comme différences entre les pressions de la phase non mouillante et celles de la phase mouillante, en fonction des saturations (S) en eau ou en gaz suivant le système dans lequel on travaille. Ces données peuvent être introduites pour chaque type de sol constituant l'aquifère étudié.

La pression en gaz est la pression de référence du modèle ; les pressions en eau et en huile sont déduites à partir de la pression capillaire. Les courbes (p_c - S) qui relient la saturation à la pression capillaire sont déterminées pour chaque système diphasique gaz/eau, huile/eau et gaz/huile. Quant à celles qui représentent la perméabilité relative en fonction de la saturation (Kr - S), elles sont nécessaires uniquement pour les systèmes gaz/huile et eau/huile.

2.6.2.2 Relations constitutives

Différentes expressions qui donnent des relations entre la pression capillaire ou la perméabilité relative avec les propriétés des fluides, des milieux poreux et la saturation de l'eau ont été mentionnées dans la littérature. Les modèles de Brooks et Corey (1964) et van Genuchten (1980) sont les plus utilisés pour les formulations p_c - S . Pour ce qui est des relations S - Kr , plusieurs modèles statiques ont été élaborés. Pour notre cas d'étude, le modèle de Mualem-van Genuchten (MVG) (Parker et Lenhard, 1990) a été retenu pour représenter les courbes p_c - S - Kr . Les formulations mathématiques correspondantes sont données par (van Genuchten, 1980; Lehmann, 1996):

$$\bar{S}_w = (1 + (\alpha p_{cgw})^n)^{-m} \text{ pour un système eau/gaz et } p_{cgw} \geq 0 \quad (2-22)$$

avec α et n sont les paramètres de van-Genuchten caractéristiques du milieu poreux et $m = 1 - 1/n$.

Pour les systèmes diphasiques huile/eau et gaz/huile, les pressions capillaires sont calculées en fonction de la pression capillaire eau/gaz en appliquant le principe de similitude (Parker et al, 1987, Benremita, 2002) et en utilisant les tensions interfaciales gaz/eau, gaz/huile et huile/eau. :

$$p_{cow}(\bar{S}_w) = \frac{1}{\beta_{ow}} p_{cgw}(\bar{S}_w) \quad (2-23)$$

$$p_{cgo}(\bar{S}_o) = \frac{1}{\beta_{go}} p_{cgw}(\bar{S}_w) \quad (2-24)$$

avec $\bar{S}_w = (S_w - S_{wr}) / (S_{ws} - S_{wr})$ est la saturation effective de la phase aqueuse; S_w [-] est

la saturation en eau; S_{ws} [-] est la saturation maximale de la phase aqueuse; S_{wr} [-] est la saturation résiduelle ou irréductible de la phase aqueuse; $\beta_{ow} = \sigma_{gw}^0 / \sigma_{ow}$ et $\beta_{go} = \sigma_{gw}^0 / \sigma_{go}$ sont les facteurs de similitude pour les systèmes fluides huile/eau et gaz/huile, σ_{gw}^0 , σ_{ow} et σ_{go} sont les tensions interfaciales gaz/eau, huile/eau et gaz/huile.

Pour le système diphasique eau/huile, les perméabilités relatives s'écrivent ainsi :

$$K_{rw} = \bar{S}_w^{-1/2} \left[1 - \left(1 - \bar{S}_w^{1/m} \right)^m \right]^2 \quad (2-25)$$

$$K_{row} = \left(1 - \bar{S}_w \right)^{1/2} \left[1 - \bar{S}_w^{1/m} \right]^{2m} \quad (2-26)$$

où K_{rw} [-] est la perméabilité relative de l'eau et K_{row} [-] est la perméabilité relative de la phase huile en système diphasique huile/eau.

Et pour le système diphasique air/huile, les perméabilités relatives sont régies par les équations suivantes:

$$K_{rg} = \left(1 - S_t \right)^{1/2} \left(1 - S_t^{1/m} \right)^{2m} \quad (2-27)$$

$$K_{rog} = S_t^{1/2} \left(1 - \left(1 - S_t^{1/m} \right)^m \right)^2 \quad (2-28)$$

où K_{rg} [-] est la perméabilité relative de la phase gazeuse et K_{rog} [-] est la perméabilité relative de la phase huile en système diphasique huile/air.

avec S_t [-] la saturation effective en huile et qui est défini par:

$$S_t = \frac{S_o - S_{orw}}{1 - S_{orw}} \quad (2-29)$$

S_o [-] étant la saturation de la phase huile et S_{orw} [-] la saturation résiduelle de la phase huile en système diphasique huile/eau.

Les perméabilités relatives de l'air et de l'eau ont été déterminées à partir de chaque système diphasique présenté ci-dessus. Comme la perméabilité relative de l'huile est une combinaison de celle des deux systèmes, le code de calcul SIMUSCOPP offre trois possibilités pour la calculer : une méthode géométrique, un premier modèle de STONE (Stone 1970) et un second modèle de STONE (Stone, 1973).

Dans notre étude, la méthode géométrique ci-dessous a été utilisée :

$$K_{ro}(S_w, S_g) = K_{row} + (K_{rog} - K_{row}) \frac{S_g}{\overline{S_g}} \quad (2-30)$$

où K_{ro} [-] est la perméabilité relative de la phase huile en système triphasique (air, huile, eau); S_g [-] est la saturation de la phase gazeuse et $\overline{S_g}$ [-] est la saturation effective de la phase gazeuse.

avec

$$\overline{S_g} = S_g + (S_w - S_{wr}) \frac{1 - S_{wr} - S_{org}}{1 - S_{wr} - S_{orw}} \quad (2-31)$$

où S_{org} [-] est la saturation résiduelle en huile en système diphasique air/huile.

Chapitre 3 . Caractérisation d'une zone source de trichloroéthylène (TCE) dans un milieu poreux homogène

3.1 Application de la technique du traceur bisoluble sur SCERES

Après avoir optimisé les différents paramètres nécessaires au bon déroulement d'un essai de traçage sur une colonne de milieu poreux, un essai sur SCERES a été mené afin de déterminer les performances de la technique du traceur bisoluble à une échelle 3D.

3.1.1 Coefficients de partage

La réussite d'un essai de traçage dépend de la bonne détermination des coefficients de partage des différents traceurs utilisés. S'agissant d'un mélange ternaire (ipa, 4M2P et 1-octanol), les valeurs des coefficients de partage du 4M2P et du 1-octanol déterminées séparément dans les études antérieures (Bohy, 2003) ne sont plus valables dans notre cas d'étude. En effet, dans les études précédentes, un seul traceur réactif a été mis en contact avec les phases aqueuse et organique. Plusieurs essais en réacteur fermés (Cf. 2.3.1) ont été ainsi conduits afin de les quantifier.

Les valeurs obtenues montrent que les coefficients de partage de l'ipa et du 4M2P, respectivement de 0.1 et de 8 à 20°C, ne sont pas influencés d'une manière significative par la présence d'un second traceur réactif. Cependant, la valeur de ce coefficient pour le 1-octanol passe à une valeur proche de 120 dans le mélange ternaire au lieu de 200 dans un mélange binaire (ipa et 1-octanol). Les résultats de ces essais figurent dans le Tableau 3-1.

Tableau 3-1: Valeurs moyennes du coefficient de partage des composés dans un mélange ternaire (ipa, 4M2P et 1-octanol) à 20°C

| Nombre d'échantillons analysés | Temps d'agitation (h) | K ipa | K 4M2P | K 1-octanol |
|--------------------------------|-----------------------|-------|--------|-------------|
| 3 | 1 | 0,3 | 8,2 | 116 |
| 3 | 2 | 0,1 | 7,8 | 113 |
| 2 | 4 | 0,1 | 7,2 | 135 |
| 3 | 24 | 0,1 | 7,1 | 119 |

3.1.2 Caractéristiques de l'essai

Dans le cadre de cet essai, SCERES garde une configuration bicouche où le milieu principal d'épaisseur 2.5 m formé par le sable H2F repose sur une couche plus perméable d'épaisseur 50 cm, constituée de sable grossier assurant un drainage au fond du bassin.

Après avoir démontré par des essais en colonne qu'une faible vitesse d'écoulement améliore les résultats d'un essai de traçage en favorisant le contact entre les traceurs et la phase organique, nous avons adopté sur SCERES un gradient hydraulique de l'ordre de 0.3 % (une différence de charge de 7.2 cm sur 24 m) correspondant à un débit de 0,78 m³/h et à une vitesse réelle moyenne de 0.4 m/j. Un mélange de 900 litres des traceurs a été injecté le 25/04/03 (t_0) pendant 36 heures avec un débit moyen de 22 l/h. Les concentrations initiales des traceurs injectés vérifiées à la sortie du bac d'injection sont de 1540 mg/l pour l'ipa, de 1570 mg/l pour le 4M2P et de 217 mg/l pour l'1-octanol. Pour récupérer les traceurs, nous avons appliqué un débit moyen de 30 l/h dans le puits de pompage. Afin de limiter la dissolution de la phase organique avant l'arrivée des traceurs, 5.2 litres de TCE ont été injectés sur une surface de 1.50 m × 0.8 m à 0.2 m au dessous du toit de la nappe cinq jours après (le 30/04/03). En supposant, une profondeur d'infiltration de 0.9 m, la saturation moyenne théorique de la zone source est de 1.1 %.

Tenant compte de cette configuration, nous avons simulé la trajectoire des particules de traceurs entre les puits d'injection et de pompage sur SCERES à l'aide du module PMPATH de PMWIN (Figure 3-1). Nous avons ainsi pu vérifier que tous les traceurs issus du puits d'injection sont récupérés dans le puits de pompage.

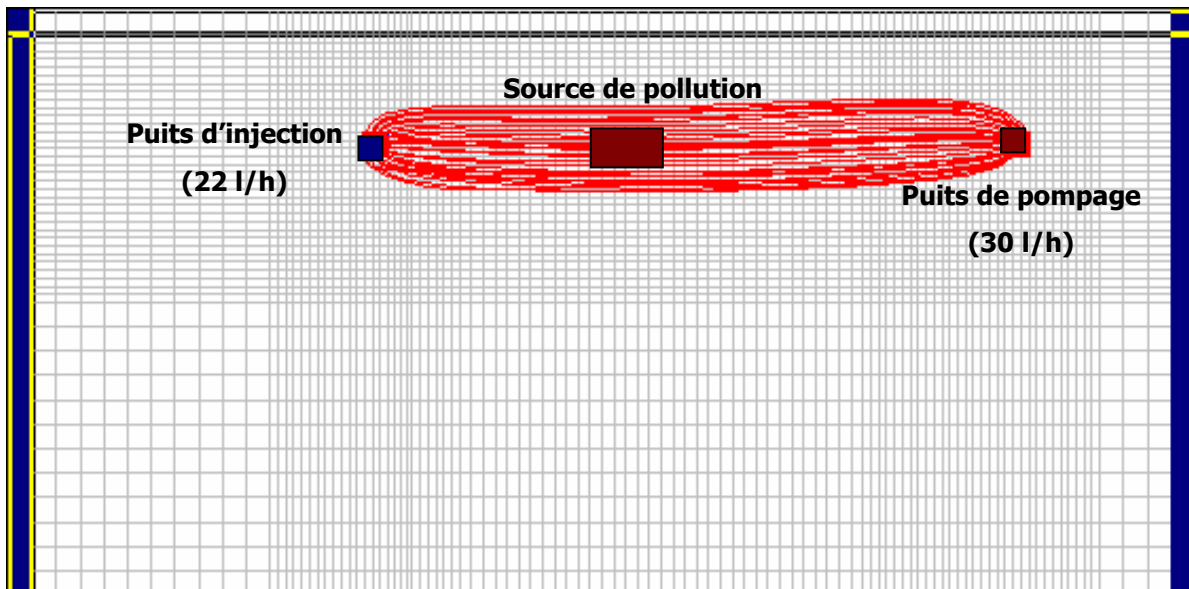


Figure 3-1: Simulation des trajectoires des traceurs entre les puits d'injection et de pompage à l'aide de MODFLOW

Le suivi de l'évolution spatio-temporelle des concentrations des traceurs est assuré par un réseau de points de prélèvement (Figure 3-2) situé à différentes sections et profondeurs entre les puits d'injection et de pompage. Les profils hydriques déterminés à deux dates grâce à la

sonde TDR (Figure 3-3) montrent que le toit de la nappe est situé à 0.85 m de profondeur au droit de la zone source. L'épaisseur de la zone saturée est ainsi de 2.15 m.

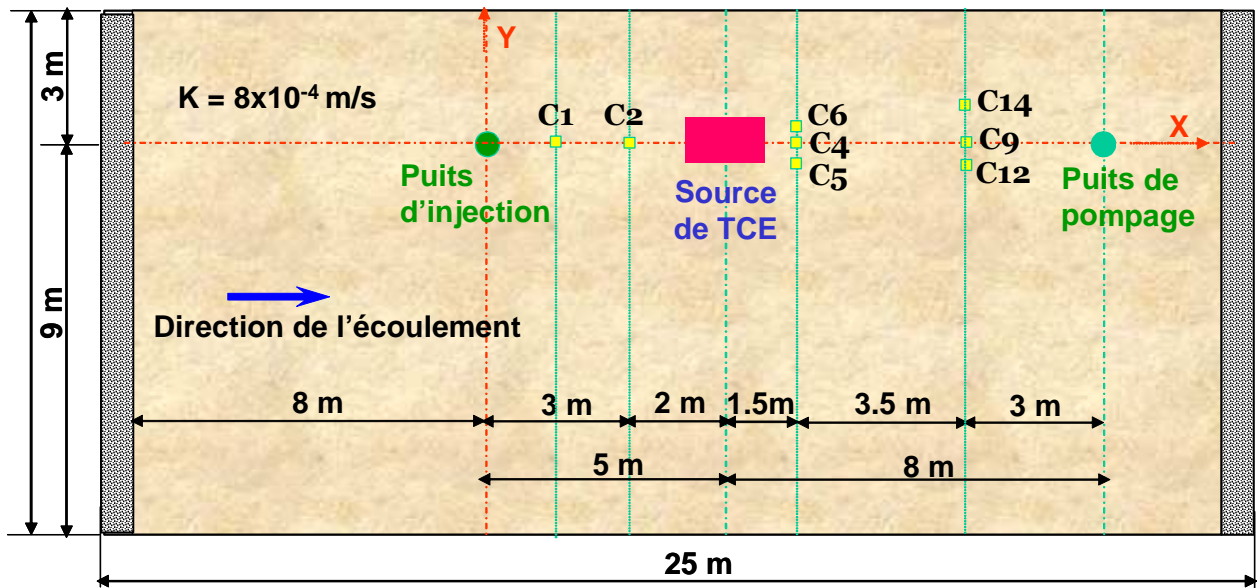


Figure 3-2: Vue schématique de dessus du bassin SCERES

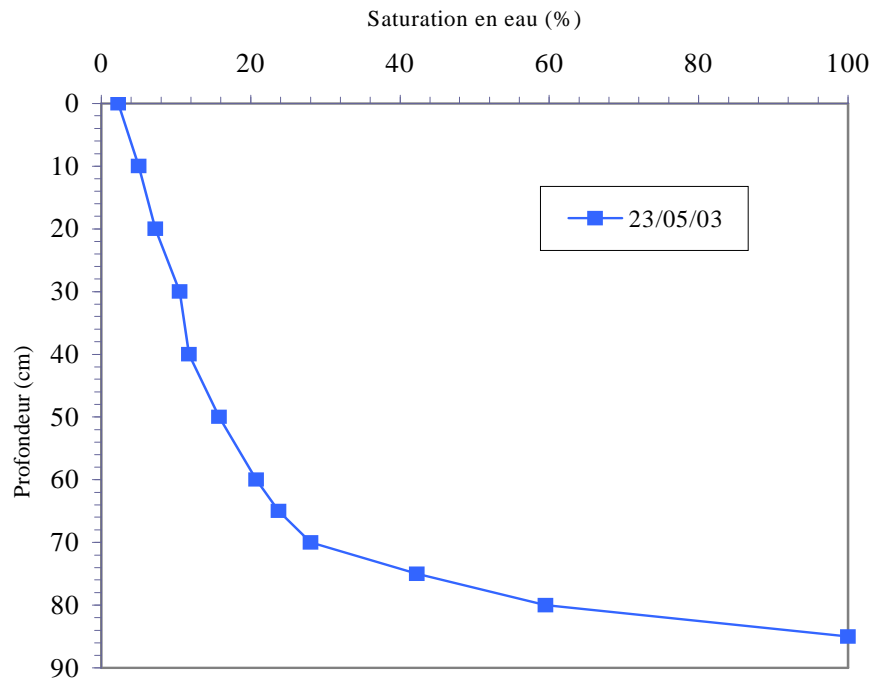


Figure 3-3: Profil hydrique

3.1.3 Résultats

Les courbes de sortie des traceurs au niveau du point d'observation C1 (X=1.5 m, Y=0 m, Z=1.3 m), placé à 2.75 m à l'amont du corps d'imprégnation, montrent un comportement similaire des deux traceurs ipa et 4M2P : pas d'effet de retard et maintien des concentrations initiales (Figure 3-4) alors que, pour le 1-octanol, un léger retard et une faible chute de la concentration ont été enregistrés, probablement du fait de la faible solubilité de ce dernier et une sorption possible sur la phase solide.

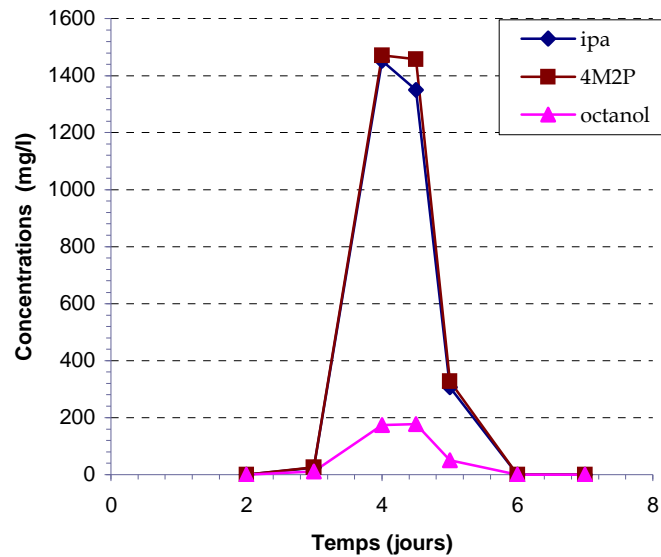


Figure 3-4: Courbes de sortie des traceurs au niveau du point C1

Le comportement des traceurs enregistré au niveau de C2 ($X=3$ m, $Y=0$ m, $Z=1.3$ m), situé à 1.25 m à l'amont de la zone source de pollution (Figure 3-5), montre une nette baisse de la concentration du 1-octanol et une amplification de son retard. L'adsorption de ce traceur sur la matrice solide est la principale cause de ce retard avant qu'il entre en contact avec la phase organique. Cependant, les concentrations de l'ipa et du 4M2P restent proches de celles mesurées au moment de leur injection. De plus, leurs temps de sortie sont identiques ce qui montre l'absence d'interaction entre ces deux traceurs et le milieu poreux. Ce résultat correspond à ceux obtenus lors des essais en colonne (Razakarisoa et al., 2004).

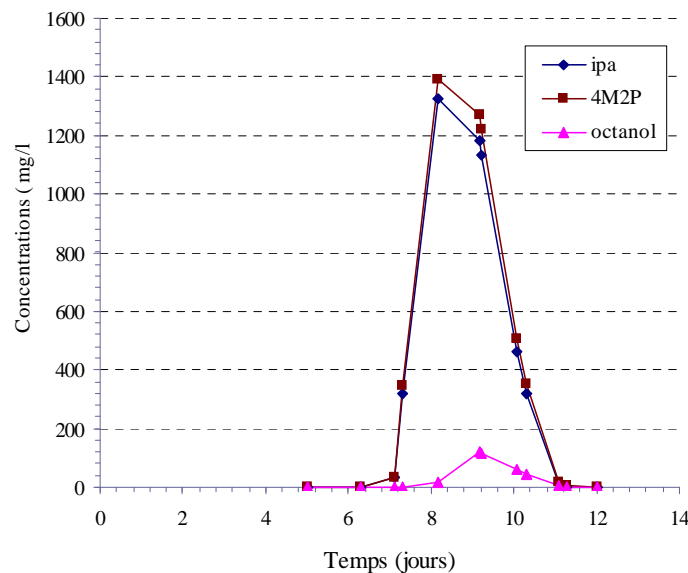


Figure 3-5: Courbes de sortie des traceurs au niveau du point C2

Au niveau du point de prélèvement C4 ($X=6.5$ m, $Y=0$ m, $Z=1.3$ m), placé à 0.75 m à l'aval de la zone source TCE, la courbe de sortie du 4M2P présente un retard de 42 heures par rapport à l'ipa et une baisse de la concentration maximale de 20 % (Figure 3-6). Ce retard est dû à la rétention du 4M2P dissous sur la phase organique de TCE. Quant à l'octanol, les

mesures montrent que ce traceur est présent sous forme de traces non exploitables et que les teneurs varient entre 1 et 2 mg/l. Ce traceur est probablement soumis à l'effet combiné de trois phénomènes : une importante affinité avec le TCE, l'adsorption sur la matrice solide et la dégradation biologique et/ou chimique.

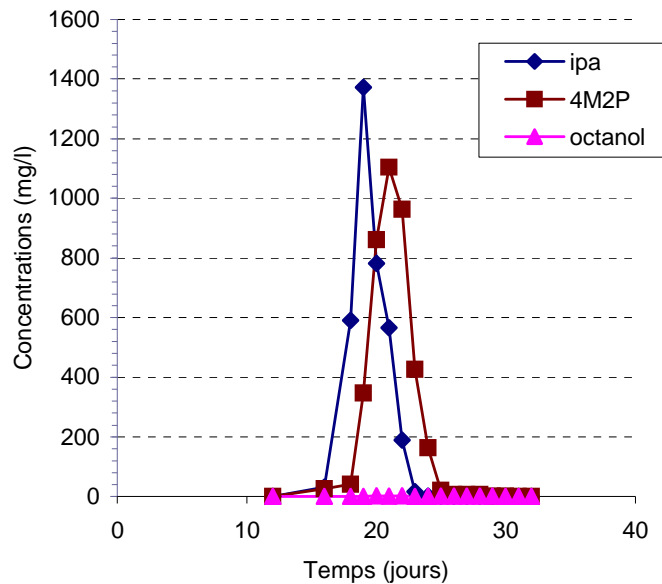
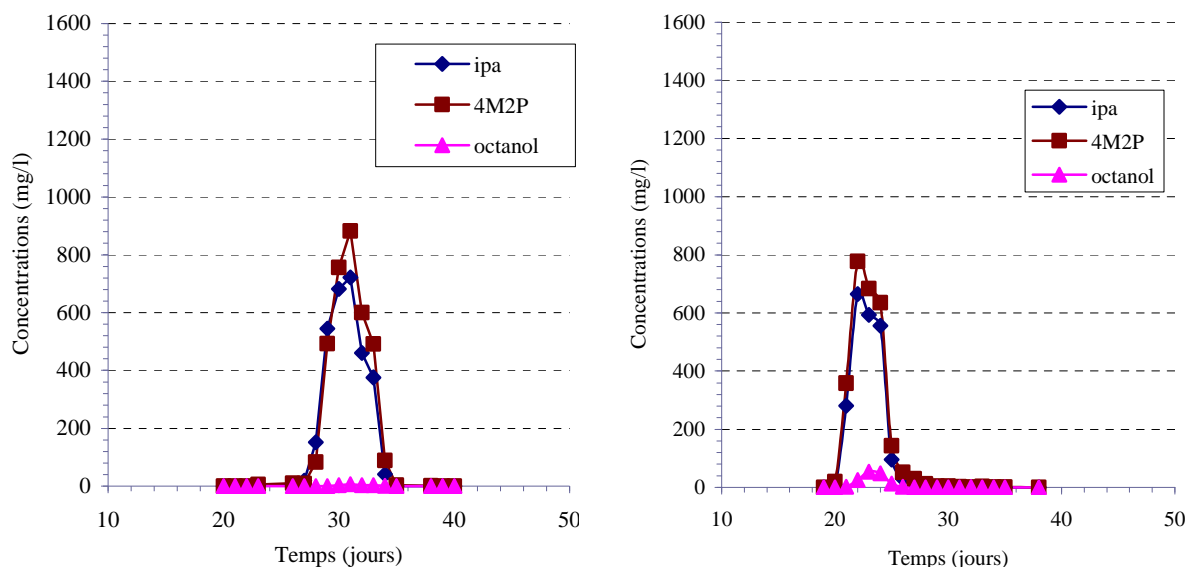


Figure 3-6: Courbes de sortie des traceurs au niveau du point C4

Calculée à partir du retard mesuré entre les courbes de sortie de l'ipa et du 4M2P au point C4, la valeur de la saturation résiduelle estimée moyennant la relation (2-15) est de 1.1 %. Elle est égale à la valeur théorique calculée pour une zone source d'un volume de 1.5 m × 0.8 m × 0.9 m. Cependant, ce bon résultat ne nous permet pas de conclure quant à la performance de la technique du PITT qui est plutôt une approche globale. De plus, en considérant que ce point de prélèvement intercepte le flux de traceurs traversant une section transversale de 0.2 m × 0.2 m, le débit moyen est alors de 0.27 l/h et le volume de TCE estimé à l'aide de l'équation (2-16) est de 1.5 litres, valeur largement inférieure au volume de 5.2 l injecté. Ce résultat n'est que local car les traceurs prélevés n'ont balayé qu'une partie du volume déversé.

Au niveau de la deuxième section de contrôle située à 4.25 m à l'aval du corps d'imprégnation, les courbes de sortie des traceurs enregistrées au point C9 (X=10 m, Y=0 m), à une profondeur de 1.3 m, indiquent que le retard calculé entre l'ipa et le 4M2P au niveau du point C4 a chuté (Figure 3-7 a) et n'est que d'environ 0.2 heure. Ceci peut être expliqué par une convergence de particules n'ayant pas été en contact avec la phase organique vers le point C9 mais aussi la dispersion des traceurs tout au long de la distance entre les points C4 et C9. Nous pouvons également signaler la présence de très faibles concentrations du 1-octanol qui restent inexploitables. Cependant au niveau du même point C9 mais à 1.8 m de profondeur, les concentrations en octanol plus élevées et le temps de sortie des traceurs en avance par rapport à celui enregistré à 1.3 m de profondeur montrent que les traceurs n'étaient pas suffisamment en contact avec la phase organique, synonyme d'un corps d'imprégnation hétérogène (Figure 3-7 b).



a) b)

Figure 3-7: Courbes de sortie des traceurs au niveau du point C9 à 1.3 m de profondeur (a) et 1.8 m de profondeur (b)

En effet, les profils de concentrations en TCE dissous obtenus à 0.5 m de la zone source de pollution (Figure 3-8) montrent que les teneurs les plus élevées sont localisées sur une épaisseur de 30 cm, entre 1.25 m et 1.55 m. Ceci indique aussi que la majeure partie du TCE en phase est située à ce niveau.

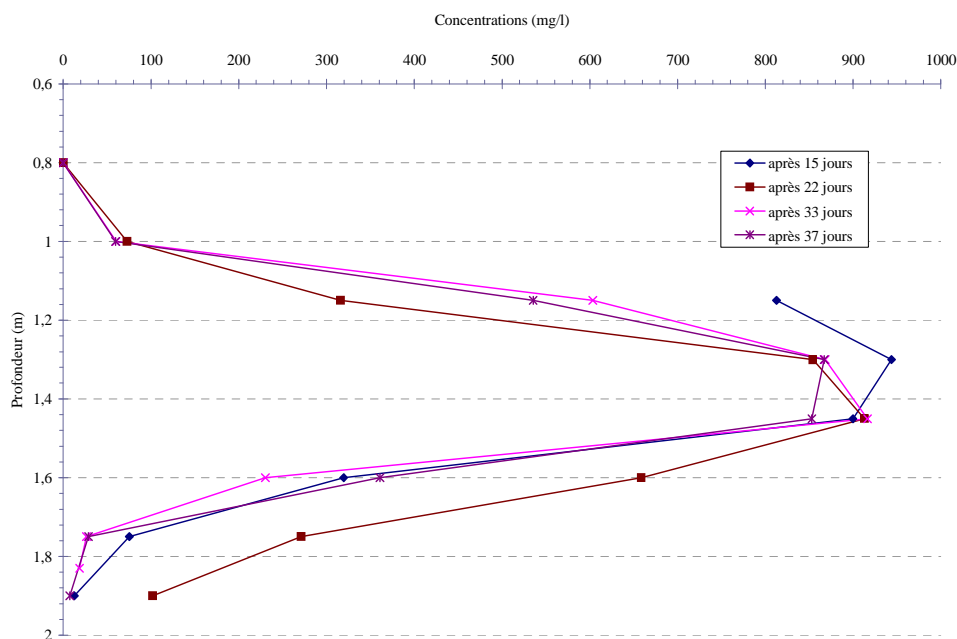


Figure 3-8: Profils de concentration en TCE relevés à 0.5 m à l'aval du corps d'imprégnation

Par ailleurs, les courbes de sortie déterminées au niveau des points C12 (X=10 m, Y=-0.5 m, Z =1.3 m) et C14 (X=10 m, Y=1 m, Z=1.3 m) ne présentent pas de retard du traceur réactif 4M2P. Ceci peut être dû au fait que le TCE se trouve en faible quantité à partir de 0.3 m de part et d'autre de l'axe. Cette explication a été confirmée par la réalisation d'un profil transversal à 0,75 m à l'aval de la source de TCE et à 1,3 m de profondeur, 37 jours après l'injection du polluant (Figure 3-9). Ce résultat soutient aussi l'hypothèse d'une source hétérogène avec des endroits à fortes saturations en TCE (flaques) et d'autres sous forme résiduelle.

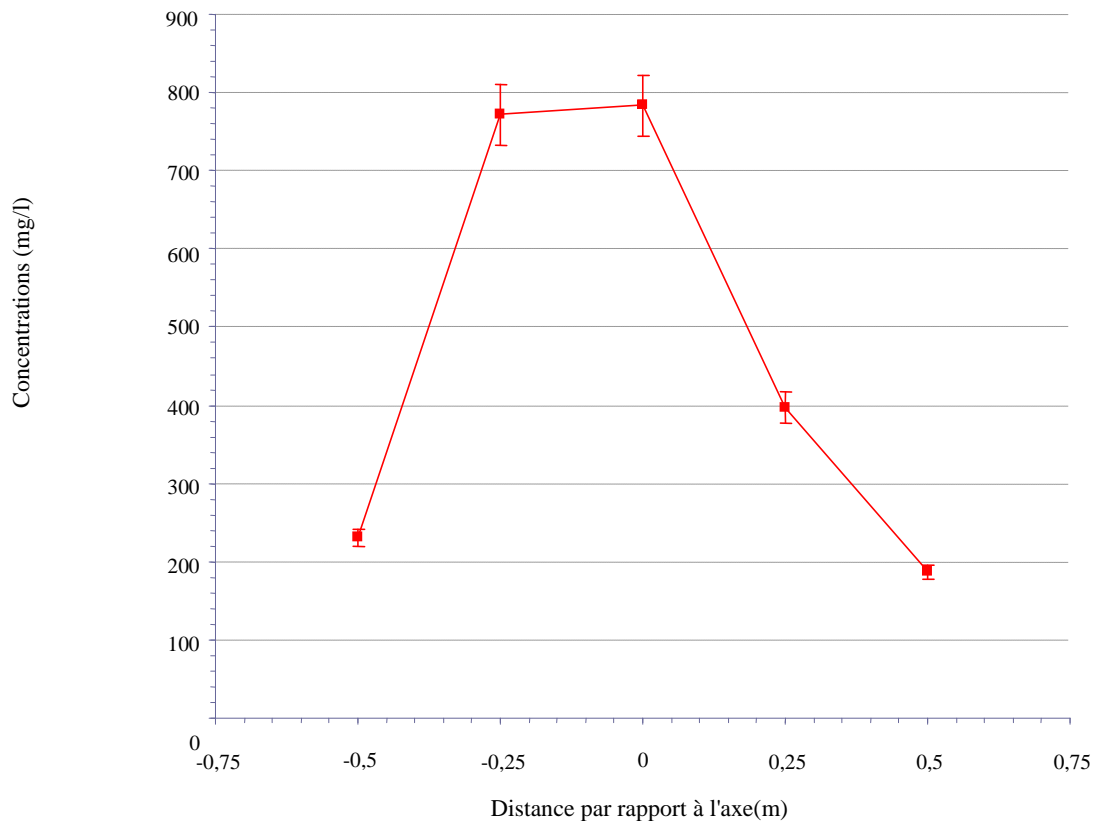


Figure 3-9: Profil transversal des concentrations en TCE relevées à la profondeur 1,30 m à 0,75 m à l'aval de la source, 37 jours après l'injection du polluant

Au niveau du puits de pompage, une dilution importante de tous les traceurs a été observée (Figure 3-10). La concentration maximale du 1-octanol est d'environ 2 mg/l et sa courbe de sortie demeure inexploitable. Les concentrations de l'ipa et du 4M2P ont également baissé et les maxima ne représentent que 7 % de la concentration mesurée au moment de l'injection.

Le calcul du temps moyen de séjour de chaque traceur indique que le centre de masse de la courbe du 4M2P présente un retard de 2.5 h par rapport à celui de l'ipa. L'estimation du volume de TCE et de la saturation résiduelle à partir de cette valeur permet d'obtenir un volume de 9 litres et une saturation de 0.04 %.

Même si, la valeur de la saturation est en bon accord avec les mesures obtenues au moyen de la canne de prélèvement d'échantillon de sol pollué (Cf. 2.3.4), le volume surestime la quantité injectée d'environ 80 %. Ceci est probablement dû à un mélange important de deux flux de particules au niveau du puits de pompage : celles qui ont été largement en contact avec la phase organique et d'autres pas suffisamment ou voire pas du tout en passant latéralement

ou au dessous du corps d'imprégnation, selon l'hétérogénéité de la zone source. De plus, l'estimation du débit d'écoulement, qui dépend de la section de contrôle qui cerne la présence des traceurs et de la phase organique, pourrait amplifier l'erreur commise. Nous pouvons également signaler que les expériences en colonne ont révélé la présence d'une cinétique d'échange entre les traceurs et la phase organique (Bohy et al., 2004) et que, sous ces conditions expérimentales, à savoir un très faible débit d'écoulement, la valeur du coefficient de partage du 4M2P est probablement plus élevée que 8, ce qui entraîne une baisse de la valeur du volume estimé, et donc une amélioration des résultats.

Le bilan de masse effectué au niveau du puits de pompage indique que 76 % de la masse d'ipa injectée et 90 % du 4M2P ont été récupérées. La perte de l'ipa peut être due à une possible dégradation de ce traceur dans le milieu poreux.

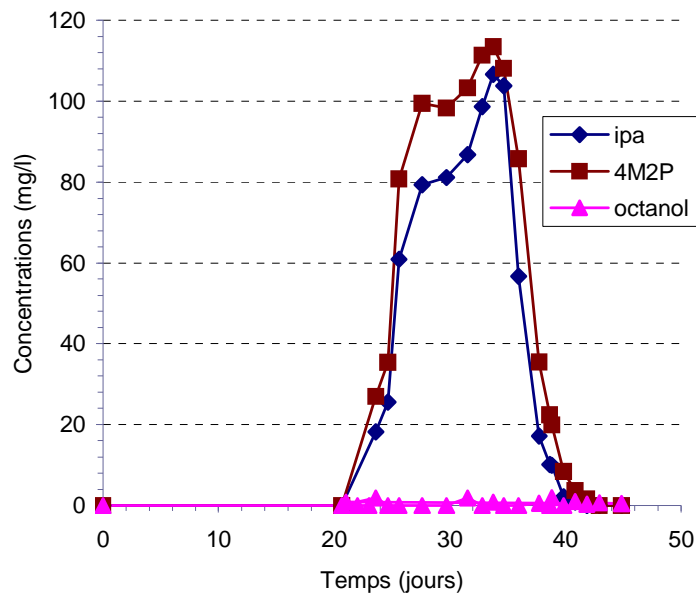


Figure 3-10: Courbes de sortie des traceurs au niveau du puits de pompage

3.2 Détermination de la saturation en TCE dans la zone source

Afin de réaliser une cartographie 3D des saturations en TCE, des prélèvements d'échantillons de sol au niveau de la zone source ont été effectués 70 jours après l'injection du TCE, en 4 points distants de 30 cm ou de 50 cm du centre de la source (Figure 3-11). Au niveau de chaque point, les 4 profondeurs suivantes 1.2 m, 1.4 m, 1.6 m, 1.8 ou 1.9 m ont été explorées au moyen de la sonde de prélèvement d'échantillon de sol.

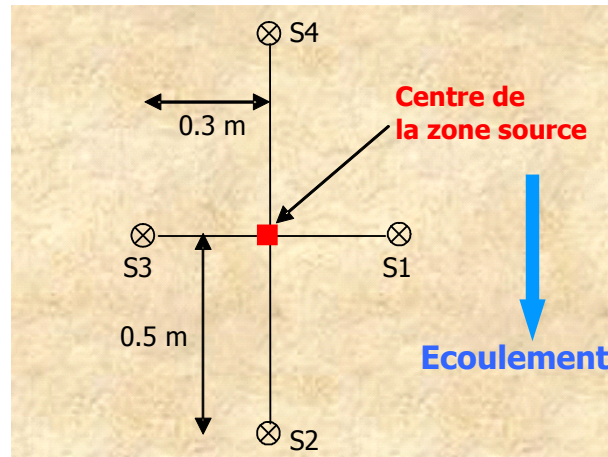


Figure 3-11: Localisation des points de prélèvement d'échantillons de sable

Les mesures de saturations résumées dans le Tableau 3-2 viennent confirmer les hypothèses précédemment portées et sont en bon accord avec les profils de concentrations en TCE dissous. En effet, les plus faibles valeurs de saturation en TCE ont été enregistrées au niveau de S1, ce qui coïncide avec les faibles concentrations relevées à cette même distance (Cf. Figure 3-9). De plus, les saturations les plus élevées sont localisées entre les profondeurs 1.20 m et 1.60 m où les fortes concentrations en TCE dissous ont été relevées (Cf. Figure 3-8).

Dans l'ensemble, les valeurs de saturation en TCE sont globalement comparables à celles déterminées par la méthode du PITT au niveau du puits de pompage, mis à part celles relevées à 1.20 m et 1.40 m de profondeur. Elles montrent également la présence d'une zone source hétérogène. Par ailleurs, les valeurs de saturation en eau proches de 100 % montrent que les joints toriques équipant la pointe de prélèvement ont assuré l'étanchéité du dispositif lors du retrait de la sonde.

A partir de ces données, l'estimation du volume de polluant en place est difficile voire impossible étant donné sa sensibilité au choix de la technique d'interpolation utilisée (Pankow et Cherry, 1996) et au nombre d'échantillons, qui dans notre cas est insuffisant.

Tableau 3-2: Valeurs des saturations en TCE au niveau de la zone source, 70 jours après l'injection

| Position (Point /Profondeur (cm)) | Saturation en TCE (%) | Saturation en eau (%) |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| S1/120 | 0.01 | 99 |
| S1/140 | 0.02 | 102 |
| S1/160 | 0.02 | 95 |
| S1/180 | 0.02 | 101 |
| S2/120 | 0.20 | 100 |
| S2/140 | 0.27 | 101 |
| S2/160 | 0.02 | 99 |
| S2/180 | 0.02 | 95 |
| S3/120 | 0.18 | 101 |
| S3/140 | 0.36 | 100 |
| S3/160 | 0.25 | 98 |
| S3/190 | 0.02 | 102 |
| S4/120 | 0.14 | 97 |
| S4/140 | 0.45 | 95 |
| S4/160 | 0.03 | 100 |
| S4/190 | 0.02 | 98 |

3.3 Application de la méthode de la déconvolution

Dans cette partie, nous allons tenter de déterminer une distribution de la phase polluante de TCE en utilisant la méthode de déconvolution (Cf. 2.5.2). Les simulations numériques ont été effectuées moyennant le code de calcul SIMUSCOPP.

3.3.1 Résultat de l'étude analytique

3.3.1.1 Localisation de la phase polluante

Du fait du contraste de densité et de la faible capillarité du milieu poreux, le front d'infiltration du polluant peut s'avérer instable et former des doigts, nous parlons alors de digitation visqueuse (Wiedemeier et al., 1999). Ce mécanisme est couplé avec l'impact d'éventuelles hétérogénéités du milieu poreux. Le corps d'imprégnation est alors réparti de manière plus ou moins non-uniforme selon l'importance de ces phénomènes. En s'appuyant sur les conditions expérimentales et les profils de concentrations, nous pouvons considérer que le corps d'imprégnation peut s'étendre entre 1.1 m et 2 m de profondeur.

Les échantillons ayant été prélevés tous les 0,15 m, la discrétisation spatiale suivant la profondeur doit être au moins aussi fine au voisinage de la source et du point d'observation. Nous avons donc pris un pas d'espace de 0,10 m. Par ailleurs, la prise de moyenne des concentrations (mélange de flux) visant à calculer le profil des teneurs en TCE au point P (Figure 3-12) est effectuée suivant la direction y, soit transversalement à l'écoulement. La discrétisation spatiale dans cette direction est donc nécessairement plus fine au droit du corps d'imprégnation qu'au voisinage du point P. Nous avons ainsi subdivisé transversalement une cellule au voisinage du point P en 5 cellules de même dimension au niveau de la zone source.

Par conséquent, de manière pratique, nous considérons que :

- dans les mailles de calcul imprégnées par la phase polluante résiduelle, la concentration du TCE dans la phase aqueuse est égale à sa solubilité, soit 1300 mg/l,
- au point de mesure des profils verticaux, les teneurs en TCE sont calculées en effectuant une prise de moyenne des concentrations calculées dans plusieurs mailles latérales adjacentes. Ce choix est motivé par le fait que la complexité de la répartition de la zone source et les différentes trajectoires d'eau chargée en polluant conduisent à un « mélange des flux » au point d'observation

$$C_i = \frac{1300}{5} \sum_{j=1}^5 (\delta_j^i) \quad (3-1)$$

où C_i (mg/l) est la concentration en TCE calculée dans la couche i , δ_j^i (-) caractérise la présence ($\delta_j^i = 1$) ou non ($\delta_j^i = 0$) d'une phase polluante dans la cellule j de la couche i et p est le nombre total de cellules considérées dans le calcul des concentrations par couche (Pollet et al., 2006).

Enfin, les profils de concentrations ayant été mesurés en un seul point situé sur une trajectoire de l'écoulement du polluant dissous, nous manquons d'information permettant d'affiner la répartition de la phase polluante suivant cette direction (x). C'est pourquoi, afin de simplifier l'étude, nous considérons que la phase polluante est distribuée de manière homogène dans la direction longitudinale. Il n'est donc pas nécessaire d'affiner le maillage suivant cet axe.

Sur la Figure 3-12 est présenté le maillage qui sera adopté pour l'étude numérique (étape 3). En rouge apparaît le maillage le plus fin dans lequel est mis en place la phase de TCE. Ce maillage comprend $1 \times 25 \times 25$ mailles, de dimension $1.5 \text{ m} \times 0.05 \text{ m} \times 0.10 \text{ m}$. Par ailleurs, plus nous nous éloignons de la zone source, plus le maillage devient grossier pour une commodité dans le calcul numérique.

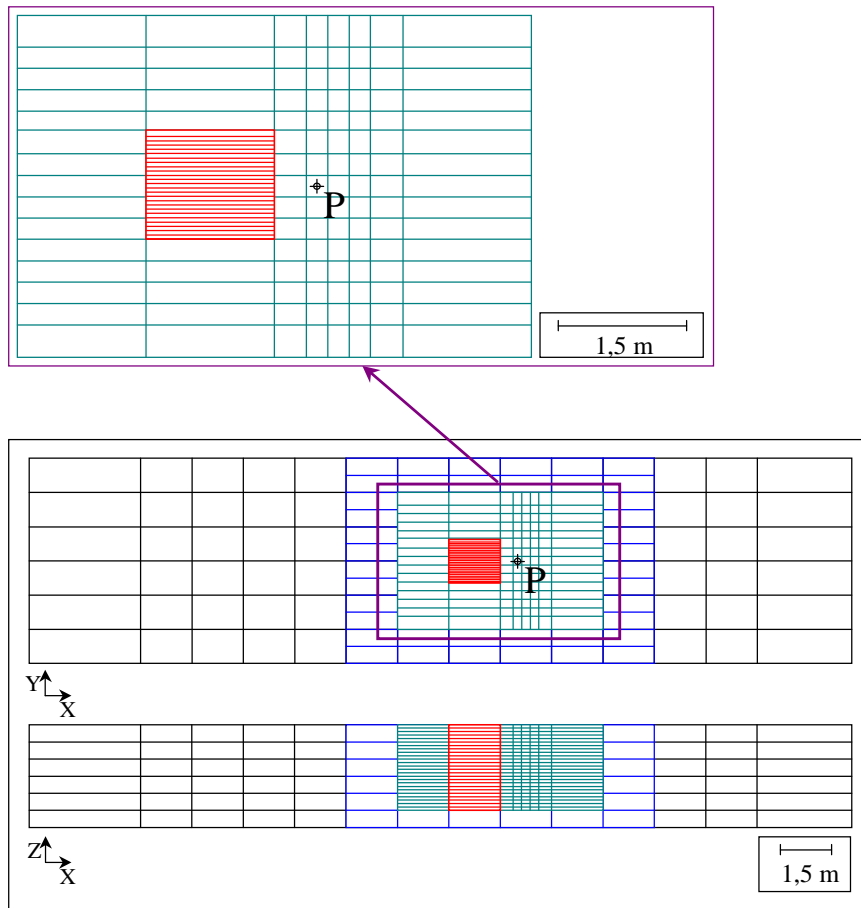
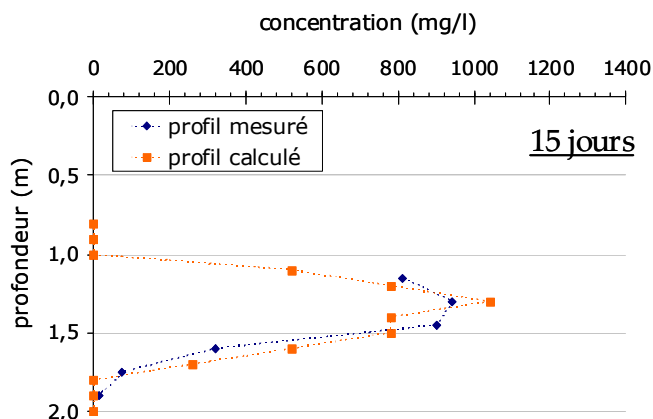


Figure 3-12: Discretisation spatiale utilisée dans le modèle

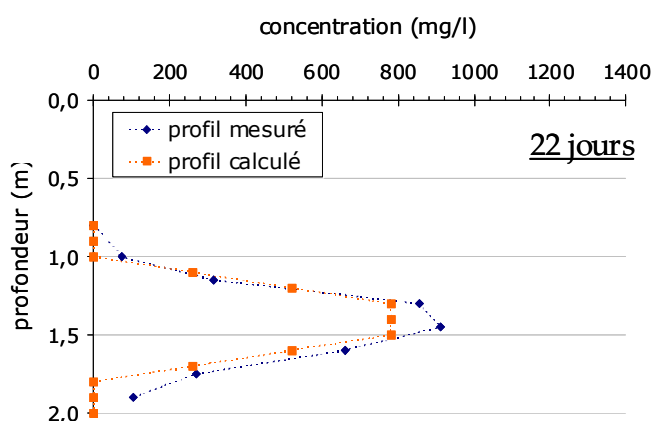
Sur la Figure 3-13 sont présentés les résultats de l'étude analytique, soit la distribution par couche de la phase polluante dans le maillage rouge et les profils verticaux de concentrations calculés et mesurés au point P situé à 0,50 m à l'aval du corps d'imprégnation. Les profils mesurés apparaissent correctement reproduits par la méthode analytique bien que les concentrations maximales calculées soient légèrement inférieures à celles mesurées, excepté pour les premières mesures. Ce résultat peut être lié à la non prise en compte de la dispersion suivant l'axe longitudinale.

Nous remarquons que dans le cas où toutes les cellules de la zone source par couche ne sont pas imprégnées par la phase de TCE, plusieurs possibilités de distribution du polluant nous sont offertes. Dans la suite du travail, nous allons retenir une seule possibilité pour lancer la simulation numérique.

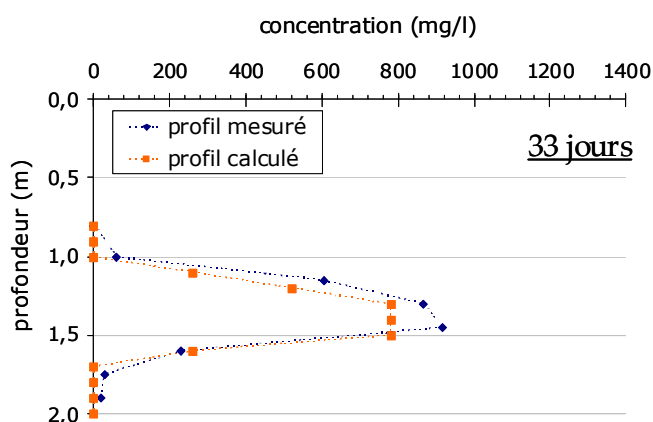
| distribution du polluant | |
|--------------------------|-----------------------|
| Prof(m) | à 15 jours |
| 0,8 | |
| 0,9 | |
| 1 | |
| 1,1 | 2 cellules imprégnées |
| 1,2 | 3 cellules imprégnées |
| 1,3 | 4 cellules imprégnées |
| 1,4 | 3 cellules imprégnées |
| 1,5 | 3 cellules imprégnées |
| 1,6 | 2 cellules imprégnées |
| 1,7 | 1 cellule imprégnée |
| 1,8 | |
| 1,9 | |
| 2 | |



| distribution du polluant | |
|--------------------------|-----------------------|
| Prof(m) | à 22 jours |
| 0,8 | |
| 0,9 | |
| 1 | |
| 1,1 | 1 cellule imprégnée |
| 1,2 | 2 cellules imprégnées |
| 1,3 | 3 cellules imprégnées |
| 1,4 | 3 cellules imprégnées |
| 1,5 | 3 cellules imprégnées |
| 1,6 | 2 cellules imprégnées |
| 1,7 | 1 cellule imprégnée |
| 1,8 | |
| 1,9 | |
| 2 | |



| distribution du polluant | |
|--------------------------|-----------------------|
| Prof(m) | à 33 jours |
| 0,8 | |
| 0,9 | |
| 1 | |
| 1,1 | 1 cellule imprégnée |
| 1,2 | 2 cellules imprégnées |
| 1,3 | 3 cellules imprégnées |
| 1,4 | 3 cellules imprégnées |
| 1,5 | 3 cellules imprégnées |
| 1,6 | 1 cellule imprégnée |
| 1,7 | |
| 1,8 | |
| 1,9 | |
| 2 | |



| distribution du polluant | |
|--------------------------|-----------------------|
| Prof(m) | à 37 jours |
| 0,8 | |
| 0,9 | |
| 1 | |
| 1,1 | 1 cellule imprégnée |
| 1,2 | 2 cellules imprégnées |
| 1,3 | 3 cellules imprégnées |
| 1,4 | 3 cellules imprégnées |
| 1,5 | 3 cellules imprégnées |
| 1,6 | 1 cellule imprégnée |
| 1,7 | |
| 1,8 | |
| 1,9 | |
| 2 | |

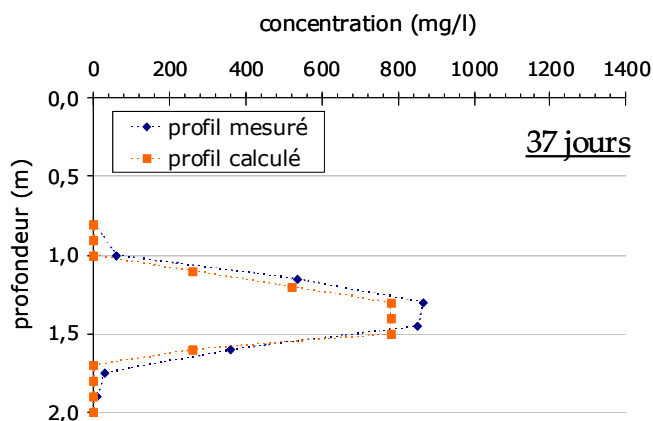


Figure 3-13: Résultat de la première étape de l'étude analytique

3.3.1.2 Estimation du volume à introduire dans le modèle

Cette étape consiste à déterminer les volumes de TCE à introduire dans le modèle et leur distribution pour reproduire la configuration de la source établie à l'étape précédente et donc les profils verticaux et le profil transversal de concentrations en TCE mesurés. Etant donné qu'à partir du résultat de l'étape précédente, différentes configurations du corps d'imprégnation sont envisageables et afin de conserver une cohérence avec le déroulement de l'expérience, nous avons choisi de disposer les cellules imprégnées en respectant le protocole de l'injection de la source, c'est à dire en fonction de la position des cannes d'injection suivant l'axe Y. La quantité de polluant à introduire dans chaque cellule imprégnée est calculée à partir de la relation (2-19) (Cf. 2.5.2).

Prenons l'exemple d'une cellule assainie à une date t_2 . A une date antérieure t_1 , une certaine quantité de polluant était encore présente dans cette cellule. Le volume V à introduire dans la cellule est compris entre V_1 calculé à partir de la relation (2) pour la date t_1 et V_2 pour la date t_2 . Par ailleurs, le volume total de TCE déversé dans SCERES pour cette expérience est de 5,2 litres et chaque cellule du maillage rouge ne peut contenir au maximum que 180 ml de TCE, volume correspondant à la saturation résiduelle maximale du polluant (soit 6%).

Toutefois, les vitesses d'écoulement de la phase aqueuse au voisinage du corps d'imprégnation sont plus faibles bien que le milieu poreux soit globalement homogène car la présence de la phase polluante réduit la perméabilité relative de la phase aqueuse. Les quantités calculées précédemment ont donc été corrigées d'un facteur 0,8 estimé à partir de la courbe de perméabilité relative en système diphasique NAPL/eau (Annexe 2) pour une valeur d'une saturation résiduelle en NAPL de 0.06 afin de prendre en compte ce phénomène. Les volumes introduits dans le modèle numérique sont présentés dans le Tableau 3-3, dans lequel sont reportés les repères des cellules du maillage rouge. Ces volumes ont été ajustés afin d'optimiser les résultats numériques.

Tableau 3-3: Volumes (ml) introduits dans le modèle numérique

| Prof (m) | couche | Numérotation des cellules suivant la direction y dans le maillage rouge | | | | | | | | | | | | | | |
|----------|--------|---|-----|---|---|-----|----|----|-----|-----|----|----|----|-----|-----|----|
| | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | 19 | 20 |
| 0,8 | 17 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 0,9 | 16 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1,0 | 15 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1,1 | 14 | 180 | | | | 180 | | | 5 | 28 | 5 | | | 180 | | |
| 1,2 | 13 | 180 | | | | 180 | | | 28 | 180 | 5 | | | 180 | | |
| 1,3 | 12 | 180 | 180 | | | 180 | | | 180 | 180 | 28 | | | 180 | 180 | |
| 1,4 | 11 | 180 | 180 | | | 180 | | | 180 | 180 | 49 | | | 180 | 180 | |
| 1,5 | 10 | 180 | 171 | | | 47 | | | 43 | 180 | | | | 180 | 50 | |
| 1,6 | 9 | 171 | | | | 16 | | | | 47 | | | | 171 | | |
| 1,7 | 8 | | | | | | | | | 16 | | | | | | |
| 1,8 | 7 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 1,9 | 6 | | | | | | | | | | | | | | | |
| 2,0 | 5 | | | | | | | | | | | | | | | |

3.3.2 Simulation numérique

Les conditions de flux aux limites ont été introduites en respectant les conditions expérimentales alors que la condition initiale portant sur l'injection du TCE a été construite à partir des résultats analytiques obtenus précédemment. Les caractéristiques du milieu poreux et les propriétés des fluides correspondent à celles utilisées dans les études numériques menées sur SCERES précédemment (Benremita, 2002; Bohy, 2003).

Sur la Figure 3-14 sont reportés les profils calculés par la méthode analytique, la simulation numérique 3D et les profils mesurés. Les différences observées entre les profils calculés analytiquement et numériquement sont probablement liées à la dispersion qui n'est prise en compte que dans la simulation numérique. En effet, les concentrations maximales et l'extension verticale du profil calculées numériquement sont légèrement plus importantes que celle que soit la date de mesure tout en restant relativement proches. Néanmoins, les profils mesurés sont mieux reproduits par la simulation numérique : concentrations maximales plus proches et centre de masse des profils mieux localisé.

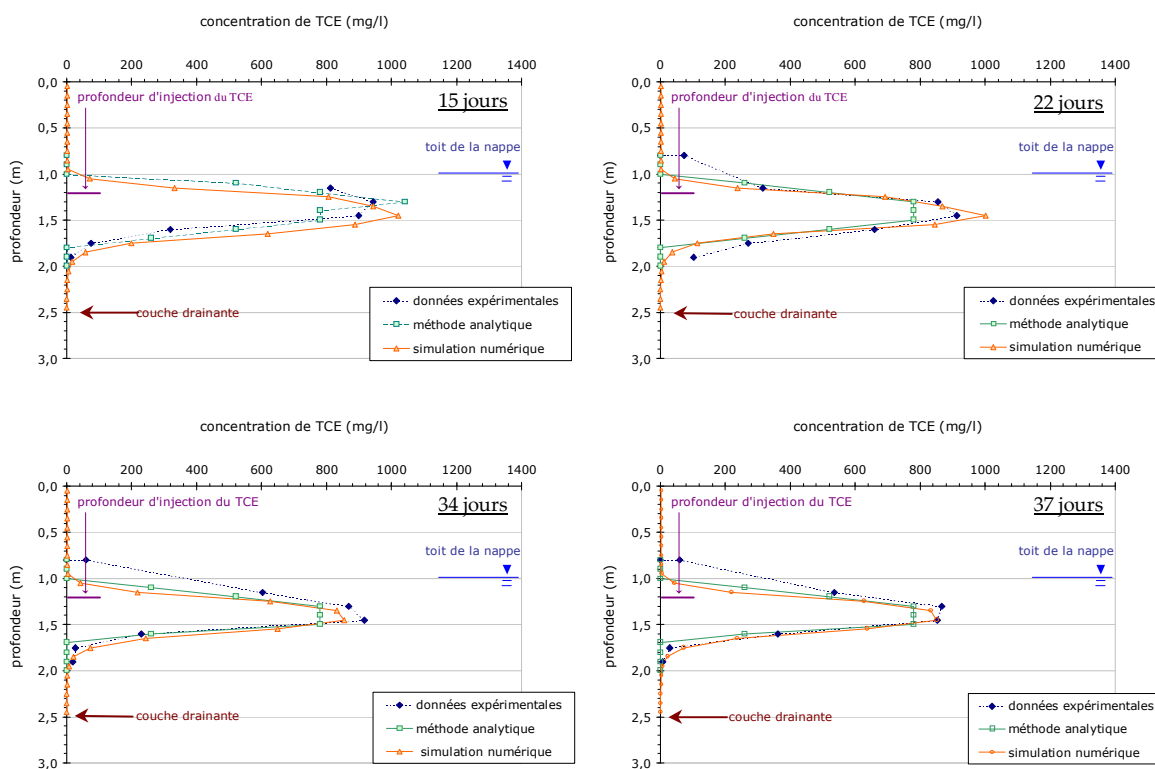


Figure 3-14: Profils verticaux des teneurs en TCE mesurés et calculés à différentes dates

Enfin, les profils transversaux des concentrations en TCE calculés par SIMUSCOPP et mesurés sont présentés sur la Figure 3-15. Les profils calculés aux profondeurs 1,35 m et 1,25 m reproduisent de manière satisfaisante le profil transversal mesuré.

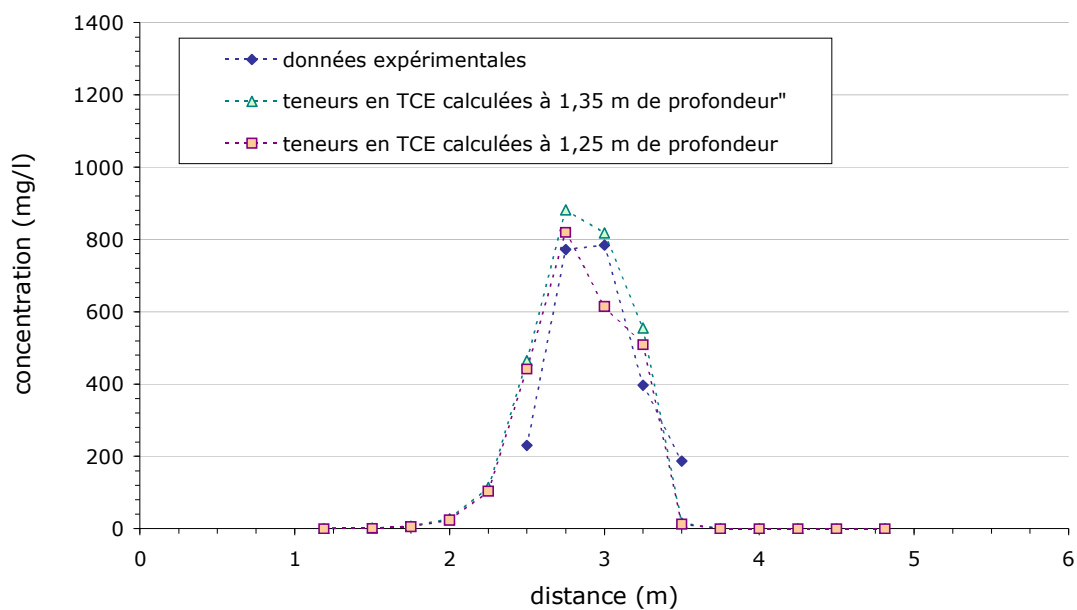


Figure 3-15: Profils transversaux des concentrations en TCE mesurée et calculée à l'aval de la source au voisinage de 1,30 m de profondeur

Chapitre 4. Quantification de l'influence d'une couche peu perméable en surface de SCERES sur le transfert d'un mélange de TCE/PCE

4.1 Déroulement de l'expérience

La configuration bicouche de SCERES a été modifiée en ajoutant une couche peu perméable en surface. L'opération effectuée a consisté en l'excavation du milieu principal (sable H2F) sur 50 cm d'épaisseur en surface, sauf sur les deux premiers mètres à l'amont du bassin, pour mettre en place une couche superficielle composée par du sable H1F. Un système de grillage (mailles de 2.5 cm × 2.5 cm) a été mis en place sur toute la surface du bassin afin de préserver la couche de sable fin de l'érosion (Figure 4-1).

Avant le démarrage de l'expérience, une opération d'imbibition et de drainage a été effectuée afin de maintenir de l'eau capillaire suspendue au niveau de la discontinuité entre la couche superficielle et le milieu principal. Deux jours ont ensuite été nécessaires pour que le toit de la nappe se stabilise à une profondeur de 1.5 m, ce qui correspond à une épaisseur de la zone non saturée (ZNS) de 1.5 m. La température moyenne relevée pendant le déroulement de l'essai est de 6°C en ZNS et de 10°C en zone saturée (ZS). Elle est stable en ZS alors qu'une différence maximale de 3°C a été enregistrée en ZNS étant donné la variation importante de la température atmosphérique durant les 210 jours de l'essai (du 3/12/2003 au 26/06/2004). Le gradient hydraulique adopté pour cet essai est de 0.48 %, ce qui correspond à un débit moyen d'écoulement de 1 m³/h et une vitesse réelle moyenne dans le milieu principal de 0.8 m/j.



Figure 4-1: Le bassin SCERES avec le système de protection et de maintien de la couche superficielle

La masse de polluant composée par 65 % de TCE et 35 % de PCE a été mise en place le 3/12/2003 à 0.70 m de profondeur (Figure 4-2). Le centre de la zone source est situé à 8 m de la limite du bac amont et à 6 m des parois latérales. Les caractéristiques du mélange sont résumées dans le Tableau 4-1.

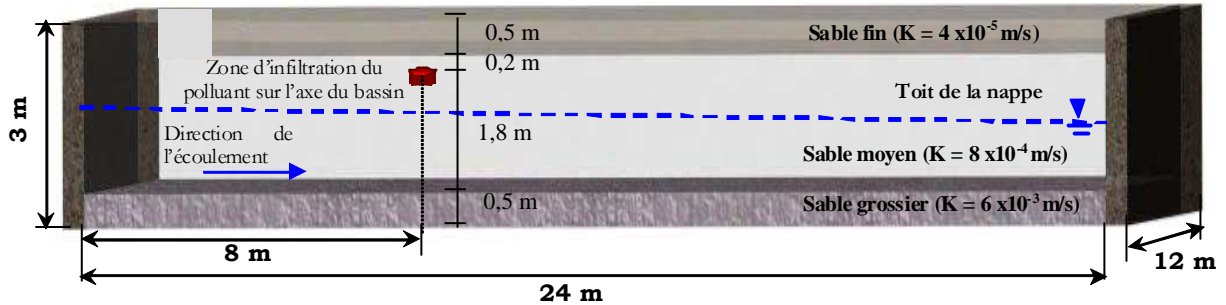


Figure 4-2: Schéma 3-D de la configuration du bassin

Tableau 4-1: Caractéristiques du mélange de TCE/PCE à 6°C (ZNS)

| | TCE | PCE |
|---|-------|------|
| Masse (g) | 6905 | 3703 |
| Concentration d'équilibre dans le mélange (mg/l) | 910 | 65 |
| Pression de vapeur à l'équilibre dans le mélange (ppmv) | 24430 | 2803 |

Le niveau piézométrique de SCERES a été abaissé de 0.5 m, 77 jours après l'injection de la source. Nous avons ainsi travaillé avec une épaisseur de ZNS de 2 m et de ZS de 1 m.

4.2 Réseau de mesures choisi

Le suivi spatio-temporel de l'évolution des concentrations en OHV dissous dans la frange capillaire et dans la nappe, ainsi que des vapeurs dans la zone non saturée a été assuré par un réseau de points de prélèvements situés à différentes sections et profondeurs (Figure 4-3). Dans la ZNS, 52 cannes ont été mises en place à cinq profondeurs : deux dans la couche superficielle à 0.20 m et 0.40 m et les trois autres au dessous de cette zone à 0.60 m, 0.90 m et 1.20 m. Ce choix a été fixé afin de contrôler le rôle de la couche de sable fin sur transfert des vapeurs dans la ZNS et vers l'atmosphère.

Au niveau de la frange capillaire, 6 bougies poreuses ont été placées à 1.3 m et 1.4 m de profondeur en fonction du niveau du toit de la nappe. Ces dernières permettront de suivre le rôle de la frange capillaire sur le transfert du mélange de TCE/PCE de la zone non saturée vers la nappe.

Dans la zone saturée, 15 cannes de prélèvement ont été installées à 1.55 m et 1.7 m de profondeur. Ce dispositif est complété par des capteurs placés lors du remplissage du bassin sur l'axe de l'écoulement et transversalement permettant ainsi un suivi des concentrations des OHV dissous même après l'abaissement du toit de la nappe.

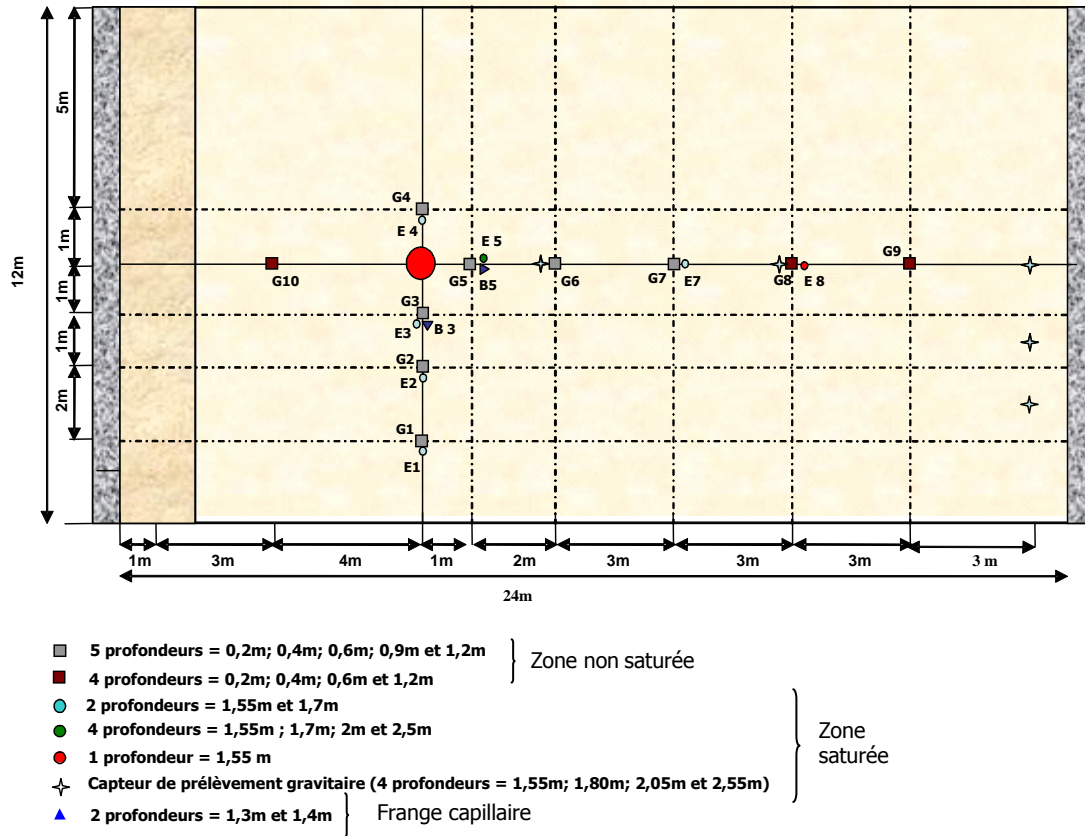


Figure 4-3: Réseau des cannes de prélèvement

4.3 Evolution du profil hydrique

La Figure 4-4 présente le profil hydrique mesuré sur SCERES à différentes dates avant et après l'abaissement du toit de la nappe. Nous remarquons la présence d'une zone fortement saturée en eau tout au long de l'essai (jusqu'à 70 %) au niveau de l'interface de la couche de sable H1F et le sable H2F due à la différence des courbes de pressions capillaires qui se traduit par un saut de saturations à l'interface entre ces deux milieux. Toutefois, l'abaissement du niveau piézométrique, agissant comme un processus de drainage, a entraîné une baisse progressive et très lente de la saturation résiduelle en eau dans le milieu formé par du sable moyen jusqu'à 9 à 12 % à 209 jours. Parallèlement, à cette même date, la valeur maximale de la saturation au niveau de l'eau capillaire suspendue a baissé de 40 % par rapport au début de l'essai. Par ailleurs, un assèchement a été observé à la surface du bassin à cause d'une augmentation continue de la température qui a généré une évaporation croissante. Nous avons ainsi mesuré une valeur nulle de la saturation en eau à la surface du bassin à 209 jours.

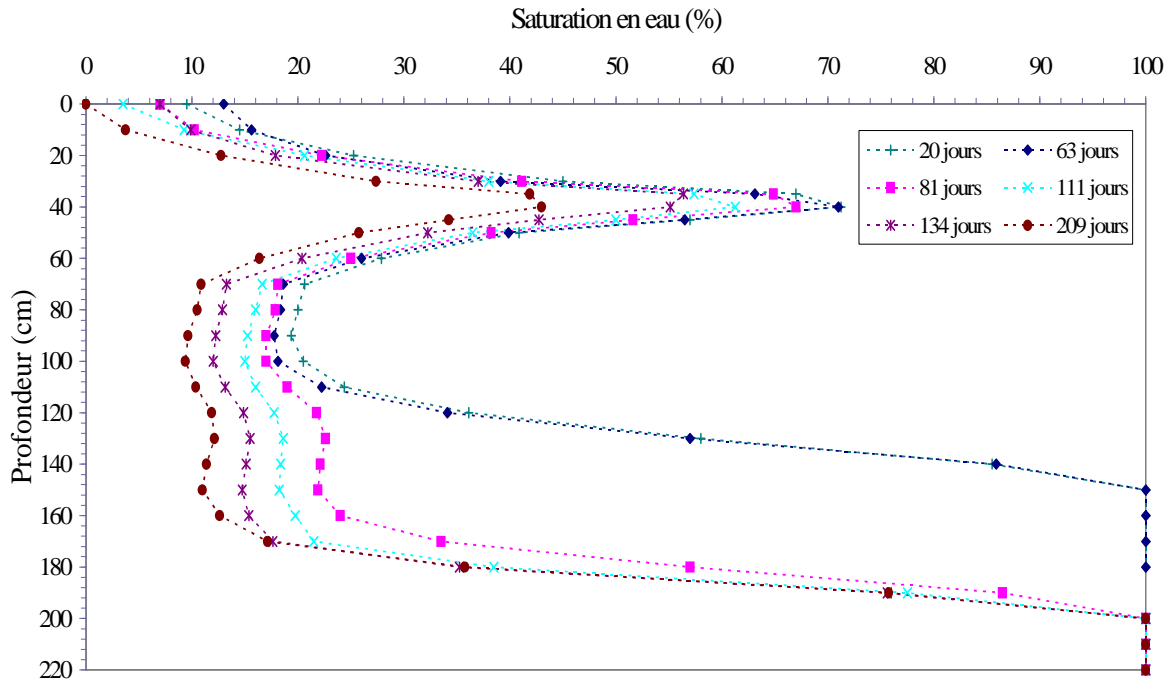


Figure 4-4: Evolution du profil hydraulique en fonction de la profondeur et du temps

4.4 Transfert du mélange TCE/PCE dans la ZNS

La Figure 4-5 présente l'évolution des concentrations en TCE sur l'axe à 1 m du centre de la source de pollution à différentes profondeurs. La valeur maximale de la concentration en TCE est largement inférieure à la pression de vapeur à l'équilibre (Tableau 4-1). L'importance et la rapidité du processus de diffusion des vapeurs, surtout en présence d'un gradient de concentration élevé dans toutes les directions du bassin SCERES au moment de la mise en place de la source, pourrait expliquer cette situation. Les fluctuations des concentrations relevées sur peuvent être dues à la présence des hétérogénéités au niveau du corps d'imprégnation.

Par ailleurs, deux comportements distincts apparaissent sur la Figure 4-5. En effet, avant l'abaissement du niveau piézométrique, les concentrations mesurées dans le sable fin sont trois fois plus faibles que dans le sable moyen. De plus, l'évolution des concentrations au niveau des points placés au-dessous de la couche peu perméable est semblable et l'écart entre les concentrations est, par moment négligeable. Ce résultat s'explique par le fait qu'au niveau de la zone caractérisée par une saturation en eau élevée, la diffusion effective est très faible et les vapeurs se trouvent piégées au-dessous de la couche de sable fin. Par conséquent, la migration latérale du panache des vapeurs augmente (Mendoza et Mc Alary, 1990) et les concentrations tendent alors à s'homogénéiser dans ce milieu.

De plus, après l'abaissement du toit de la nappe, montre une forte diminution des concentrations en TCE est observée, ce qui peut s'expliquer par : i) la présence de faibles saturations du TCE en phase dans la zone dénoyée, ii) l'augmentation du volume de pores occupés par la phase gazeuse qui impose une répartition des vapeurs en TCE sur un volume plus important, iii) l'évolution décroissante des concentrations juste avant l'abaissement du niveau piézométrique que l'aération de la source n'a fait qu'accélérer.

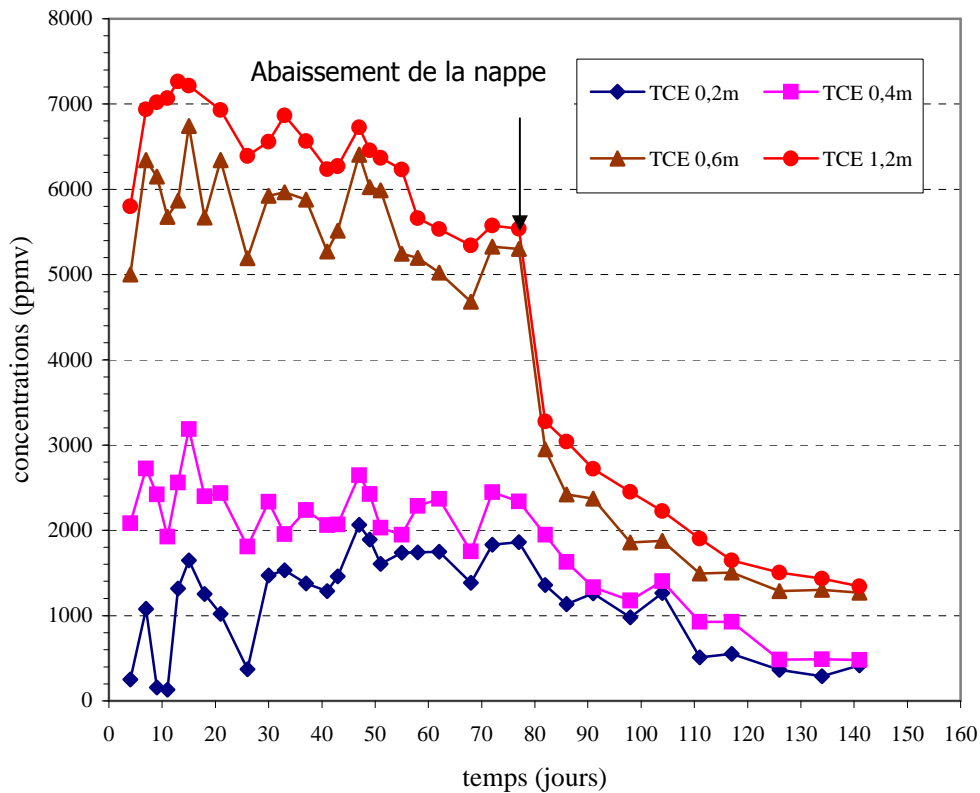


Figure 4-5: Evolution de la concentration en vapeurs de TCE au niveau de G5 à différentes profondeurs

Dans le cas du PCE (Figure 4-6), la valeur maximale de la concentration mesurée est plus proche de la valeur de la pression de vapeur à l'équilibre, indiquée dans le Tableau 4-1, car, i) le gradient de concentration du TCE est largement supérieur à celui du PCE, ii) dans un mélange de OHV, le composé le plus volatil, le TCE dans notre cas, s'évapore en premier lieu et la fraction du PCE augmente dans la source en fonction du temps (Wang et al., 2003). Le PCE se trouve ainsi moins affecté par la volatilisation comparé au TCE au début de l'essai.

Quant au PCE, son comportement est similaire à celui du TCE avant l'abaissement du toit de la nappe : les concentrations dans le sable fin sont quatre fois plus faibles que dans le milieu principal. Par ailleurs, étant donné la tendance croissante des concentrations en PCE mesurées juste avant l'abaissement du niveau piézométrique, une compensation a lieu entre la distribution des vapeurs dans les pores et l'augmentation des concentrations due à l'augmentation de la fraction molaire du PCE dans le mélange et ceci 5 jours après l'aération de la source durant lesquels les concentrations ont chuté.

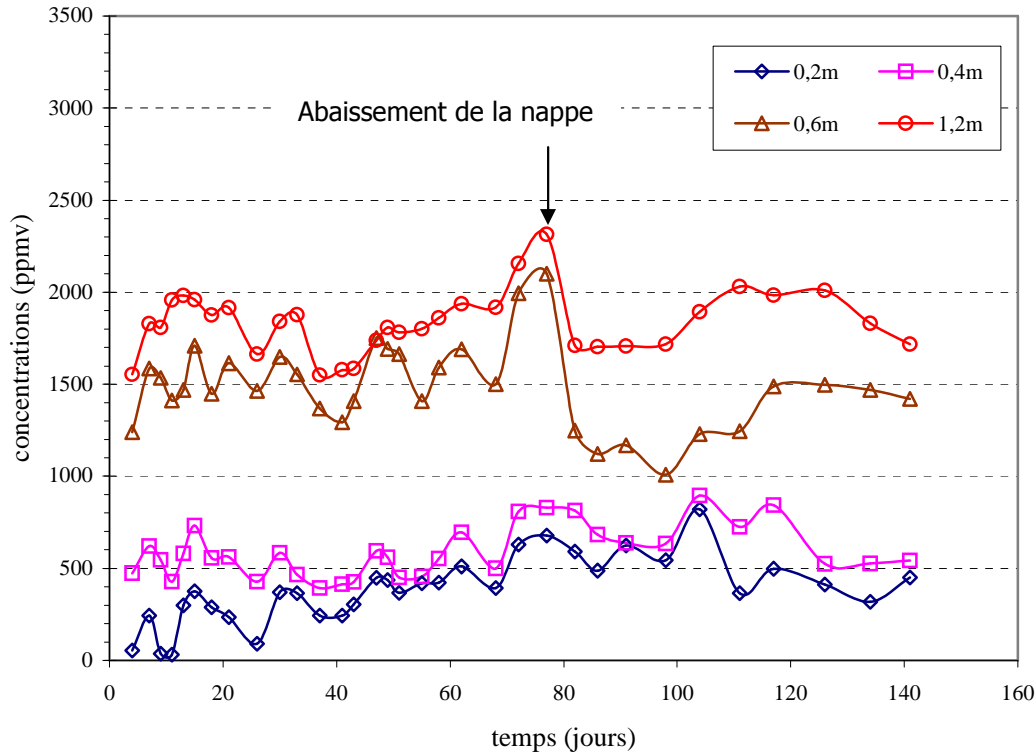


Figure 4-6: Evolution de la concentration en vapeurs de PCE au niveau de G5 à différentes profondeurs

Au niveau du point de contrôle G6, placé à 3 m en aval du centre de la source, nous retrouvons les deux tendances décrites précédemment, avec une augmentation de l'écart des concentrations enregistrées (Figure 4-7). Au dessous de la couche peu perméable, les concentrations maximales enregistrées représentent 50 % de celles mesurées à 1 m de la source, alors que, dans la couche superficielle, elles ne valent que 40 % à 0,4 m de profondeur et entre 10 à 20 % à 0,2 m de profondeur. Après l'abaissement du toit de la nappe, les concentrations diminuent fortement et tendent à s'homogénéiser dans chaque couche.

Il convient aussi de noter que, contrairement à l'évolution des concentrations enregistrée à proximité de la source, au niveau du point G6, la progression du panache de vapeurs à cette distance indique des concentrations qui augmentent dans le temps sous l'effet de la diffusion moléculaire. Ce phénomène génère un flux de masse sous la présence d'un gradient de concentrations et ainsi la propagation du pic de concentration avec le temps (Wang et al., 2003).

Par ailleurs, l'évolution des concentrations de PCE au niveau de ce point est similaire à celle du TCE avant le rabattement du toit de la nappe. En effet, l'arrivée des premières vapeurs de PCE (Figure 4-7b) est enregistrée à la même date que celle du TCE (Figure 4-7a), à savoir 4 jours après l'injection de la source, ensuite une augmentation des concentrations jusqu'à 78 jours a été observée. Après cette date, les concentrations diminuent progressivement, à cause de la répartition du panache des vapeurs sur un volume plus important. Une fois que les pores libérés sont occupés par la phase vapeur, la concentration tend à se stabiliser avant une nouvelle hausse à partir de 110 jours. Cette situation pourrait s'expliquer par l'enrichissement

de la source en PCE pendant qu'elle s'appauvrit en TCE, une hypothèse approuvée par l'investigation du corps d'imprégnation effectuée à 138 jours et qui montre que les saturations en phase organique montrent une fraction molaire de PCE supérieure à celle de TCE.

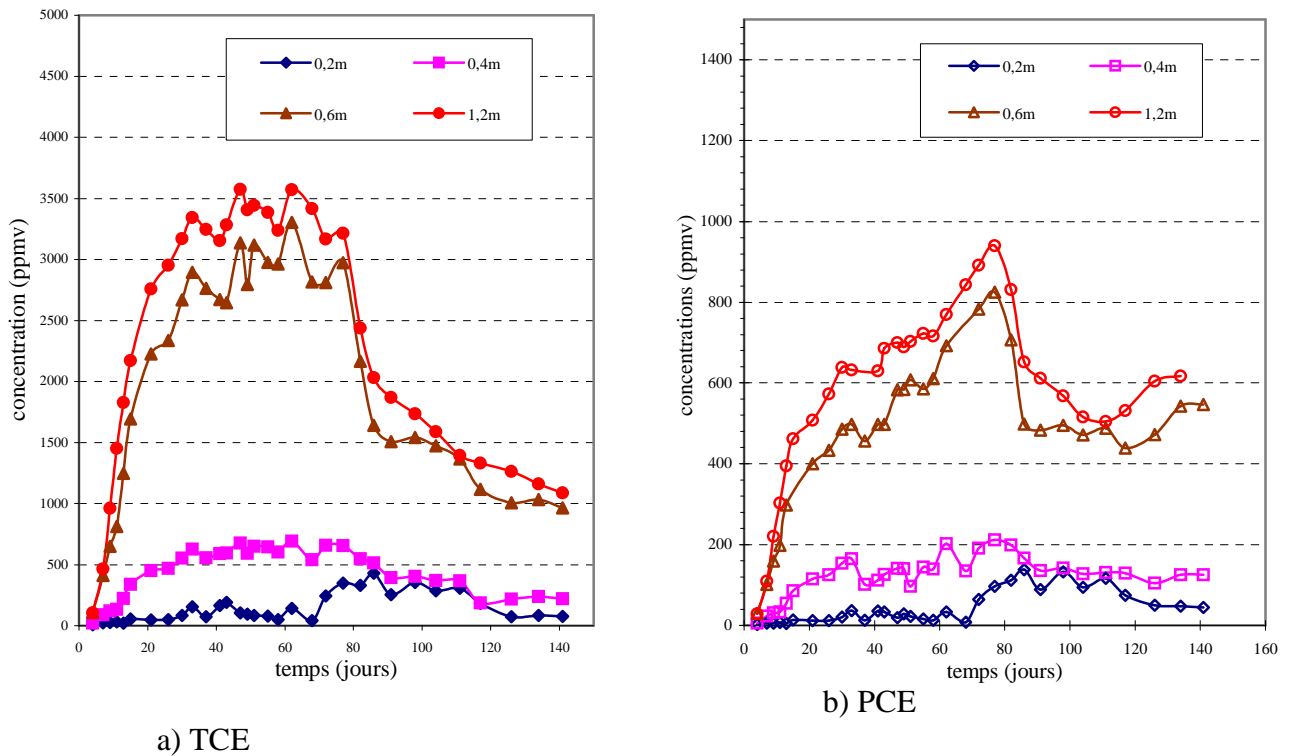


Figure 4-7: Evolution des concentrations en TCE et en PCE sur l'axe à 3 m du centre de la source

La Figure 4-8 met en évidence le rôle de la couche superficielle sur la propagation des vapeurs vers la surface. Elle présente les profils des concentrations en vapeurs de TCE et de PCE obtenus à 8 jours et 77 jours après le démarrage de l'essai, sur l'axe à 1 m en aval de la source. Ces profils indiquent que les teneurs mesurées aux points situés en dessous de la couche de sable fin sont 2 à 3 fois plus élevées que celles enregistrées au niveau des points placés dans cette couche. Par ailleurs, pour le TCE comme pour le PCE, le gradient de concentrations présent entre 0.6 m et 1.2 m est négligeable, ce qui est dû à une répartition uniforme des vapeurs sous la couche peu perméable renfermant la zone d'eau capillaire suspendue. Cependant, au passage dans la couche de sable fin, les concentrations mesurées diminuent fortement ce qui engendre une augmentation du gradient de concentration entre 0.6 m et 0.4 m de profondeur qui diminue entre 0.4 m et 0.2 m à cause d'une augmentation de la diffusion effective. Ce dernier va servir par la suite au calcul du flux de vapeurs vers l'atmosphère. Dans le milieu constitué par du sable moyen, les concentrations en TCE n'ont diminué que de 20 % au bout de 70 jours alors que celles en PCE ont légèrement augmenté. Quant aux concentrations mesurées dans le milieu formé par le sable fin, une faible variation a été enregistrée.

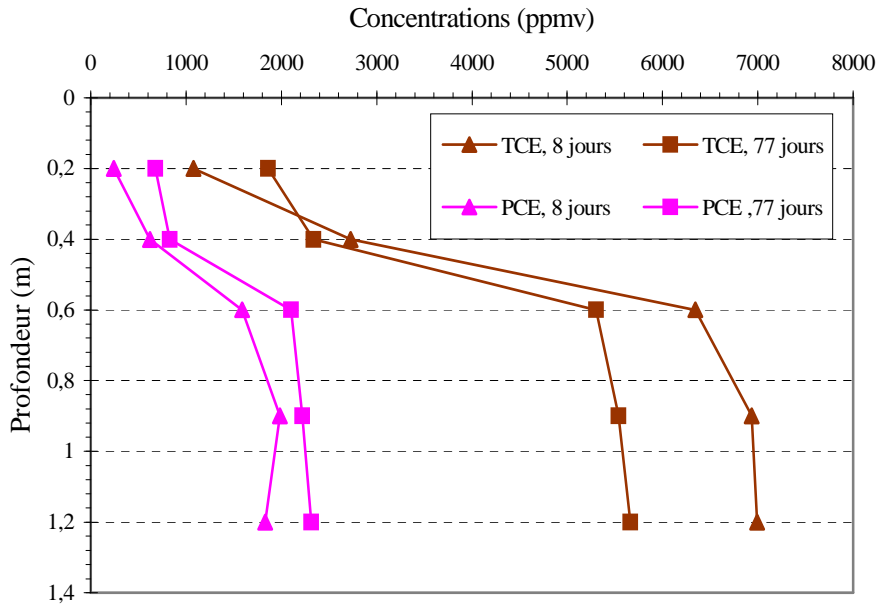


Figure 4-8: Evolution des profils de concentrations en TCE et en PCE à 8 et 77 jours après l'injection de la source, sur l'axe à 0.75 m à l'aval du centre de la zone source

Sur l'axe et à 3 m en aval de la source de pollution, les profils de concentrations en TCE et en PCE montrent également le rôle de la zone fortement saturée en eau à l'interface des deux milieux sur la distribution des vapeurs dans la zone non saturée (Figure 4-9). L'augmentation des teneurs en TCE et PCE enregistrées à 77 jours est accompagnée par une augmentation plus prononcée du gradient de concentrations par rapport à celui observé sur les profils obtenus à 8 j. Le gradient de concentrations entre 0.6 m et 1.2 m de profondeur reste faible, d'où une très faible participation dans le flux de matière évacué vers l'atmosphère.

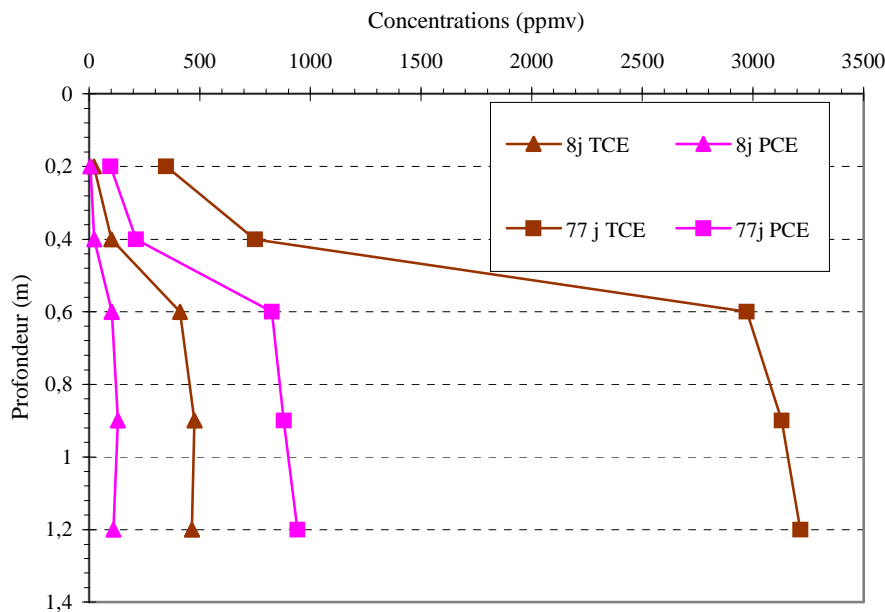


Figure 4-9: Evolution des profils de concentrations en TCE et en PCE à 8 et 77 jours après l'injection de la source, sur l'axe à 3 m à l'aval du centre de la zone source

Cependant, le gradient de concentrations élevé présent entre 0.6 m et 0.4 m de profondeur généré par la présence du corps d'imprégnation à partir de 0.7 m de profondeur et la brusque variation du coefficient de diffusion effective ne peut pas être utilisé pour l'estimation du flux de vapeurs vers l'atmosphère. En effet, entre 0.4 m et 0.2 m de profondeur une baisse importante de ce gradient a été observée. Par conséquent, le calcul du flux des vapeurs vers l'atmosphère a été basé sur le gradient existant entre les concentrations en gaz relevées au niveau des cannes-gaz placées dans la couche de sable fin, soit un calcul 1-D malgré l'effet 3-D de la source (Cf. 4.6).

Il est important de signaler que le piégeage des vapeurs sous la couche peu perméable en surface a contribué dans la contamination de la nappe mise à part la dissolution du corps d'imprégnation. En effet, le suivi de TCE et de PCE dissous au niveau de certains capteurs placés à 1.5 m et 3 m de part et d'autre de l'axe a révélé des concentrations atteignant une valeur de 25 mg/l. Etant donné la faible dispersivité dans le milieu H₂F, cette contamination ne peut avoir comme origine que le transfert de masse des vapeurs issues de la zone non saturée.

4.5 Transfert du mélange TCE/PCE dans la zone saturée

Etant donné que la distribution de DNAPL dans le milieu souterrain a une forte influence sur le processus de dissolution (Wiedemeier et al., 1999), le suivi de l'évolution et de l'extension du corps d'imprégnation a été assuré par l'installation de 4 cannes de prélèvement d'échantillon d'eau placées à 1.55 m, 1.7 m, 2 m et 2.5 m de profondeur à 1 m en aval de la source. Une cinquième canne a ensuite été ajoutée à 2.35 m de profondeur afin de mieux contrôler l'évolution des concentrations entre 2 m et 2.5 m de profondeur.

La Figure 4-10 montre l'évolution des profils de concentrations de TCE et de PCE dissous à différentes dates après la mise en place de la source de pollution. Ces profils présentent une évolution irrégulière : dans le cas du TCE, le gradient de concentrations est négatif entre 1.55 m et 2 m, et est positif entre 2 m et 2.5 m à 9 jours, l'inverse est enregistré à 37 jours et 61 jours. Dans le cas du PCE, l'évolution du gradient de concentrations ne change pas au cours du temps (négatif entre 1.55 m et 2 m, positif entre 2 m et 2.5 m).

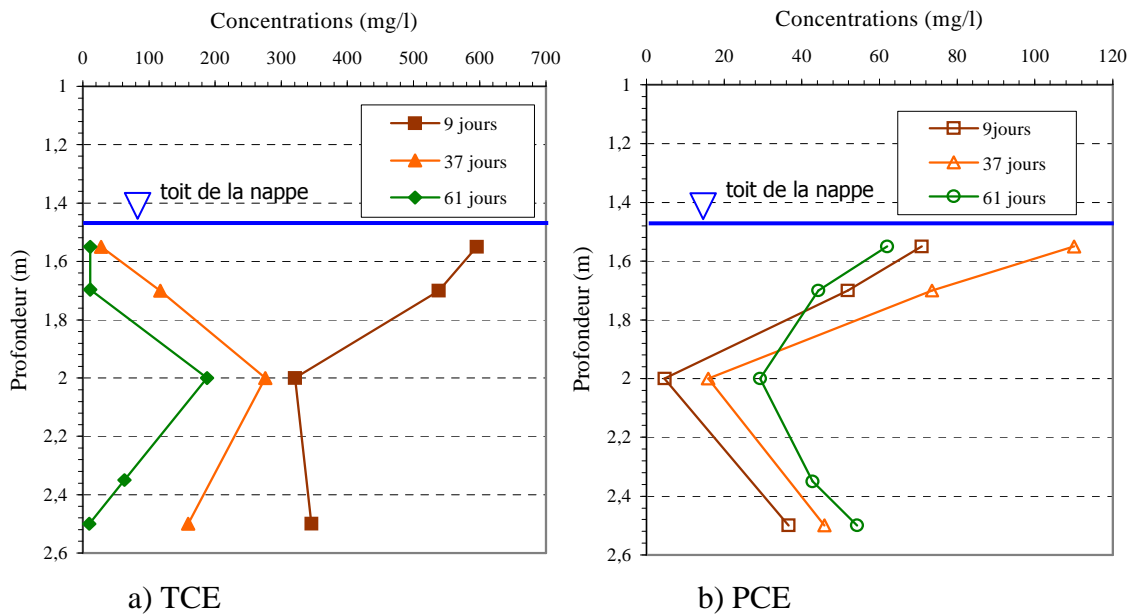


Figure 4-10: Evolution du profil de concentrations en TCE et en PCE dissous à proximité de la source

Les profils de concentrations enregistrés (Cf. Figure 4-10) sont fortement non uniformes, ce qui pourrait s'expliquer par le phénomène d'instabilité du front de déplacement qui peut avoir lieu lors de l'infiltration d'un fluide immiscible (DNAPL) moins visqueux et plus dense que l'eau à travers la zone saturée. Ceci engendre la formation de digitations visqueuses (viscous fingering) qui génèrent une architecture complexe du corps d'imprégnation.

Par ailleurs, le changement de comportement au cours du temps du profil de concentrations de TCE pourrait être le résultat :

- d'une évolution de la zone source en fonction du temps. En effet, Weidemeier et al (1999) présentent plusieurs modèles conceptuels de distribution de NAPL dans le milieu souterrain, parmi eux figure un modèle (Figure 4-11) qui décrit la possibilité du changement de l'architecture du corps d'imprégnation en fonction du temps,
- d'une accumulation du polluant à la surface de la nappe, suivie d'une infiltration plus au moins rapide du mélange de solvants chlorés à travers la zone saturée en fonction de la texture de SCERES une fois la pression d'entrée est dépassée. L'eau ainsi présente à proximité du toit de la nappe a eu le temps pour se charger fortement en TCE et PCE dissous,
- de la loi de Raoult. En effet, alors que les concentrations en TCE diminuent sur toutes les profondeurs celles en PCE ont augmenté entre 9 jours et 37 jours.

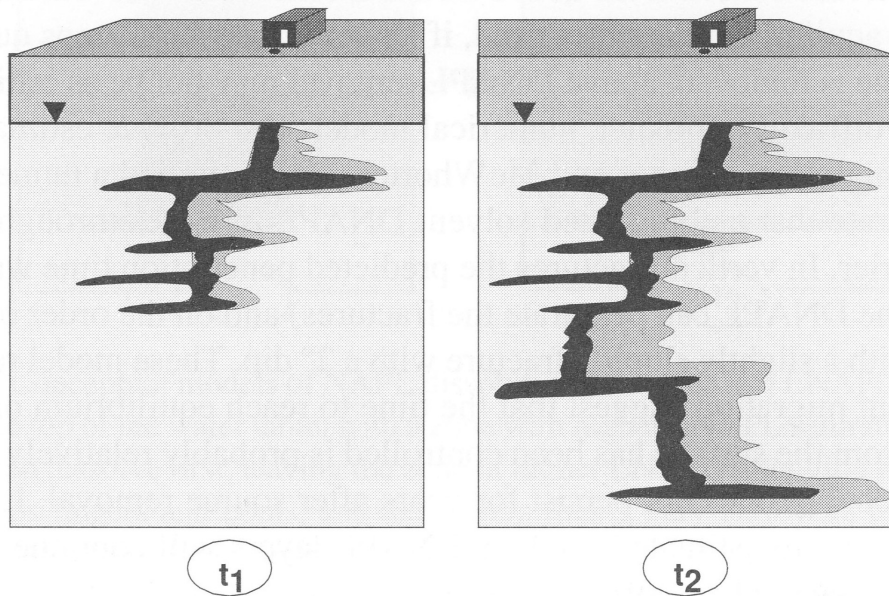


Figure 4-11: Changement de distribution de DNAPL dans le milieu souterrain en fonction du temps

Pour le PCE, le phénomène de dissolution sélective pourrait justifier l'augmentation des concentrations en PCE alors que celles en TCE diminuent (Cf. Figure 4-10). Nous remarquons aussi qu'à 2 m et 2.5 m de profondeur les concentrations en PCE ne cessent d'augmenter vu que les concentrations en TCE à ces mêmes profondeurs tendent à diminuer.

La Figure 4-12 montre l'évolution des concentrations en TCE et en PCE à 1.55 m de profondeur relevées à 1 m et à 6 m en aval de la source. Des concentrations en TCE et en PCE proches de la concentration d'équilibre ont été mesurées à 1 m de la source. Cependant, à une distance de 6 m de la source, la valeur maximale de la concentration en TCE mesurée à ce niveau ne représente que 70 % de celle mesurée à 1 m, ce qui est dû à la dispersion du TCE entre les deux points.

Par ailleurs, supposant que le TCE et le PCE dissous sont véhiculés avec la même vitesse de la nappe, la distance de 5 m séparant les deux points de mesures aurait été parcourue pendant 7 jours environ. Cependant, une durée de 15 jours séparent les deux centres de mesures des deux courbes de sortie du TCE ce qui peut s'expliquer par la réduction de la perméabilité dans les zones imprégnées.

La Figure 4-12 permet aussi de visualiser le phénomène de dissolution sélective, les concentrations en PCE augmentent progressivement lorsque celles en TCE diminuent.

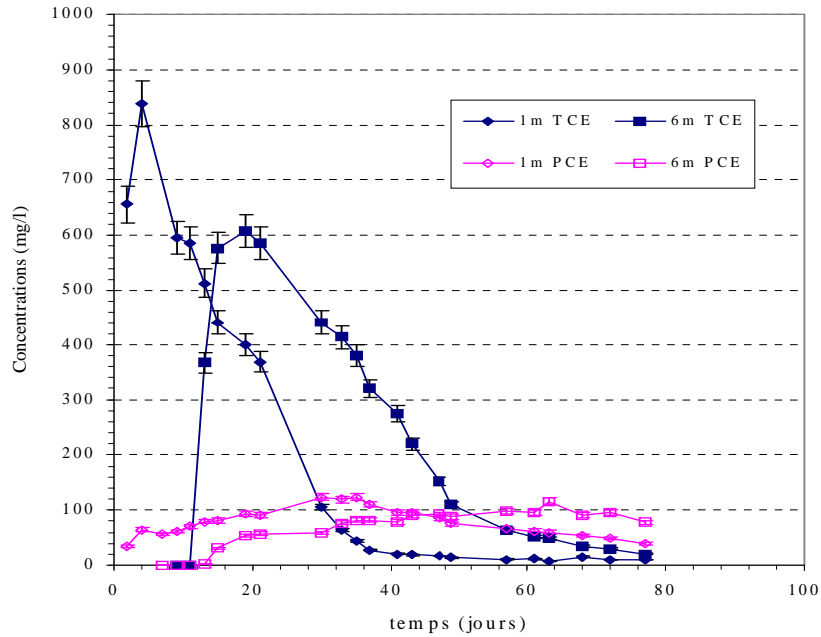


Figure 4-12: Evolution des concentrations en TCE et en PCE dissous à 1.55 m de profondeur à 1 m et 6 m en aval de la source

A 1.7 m de profondeur, l'évolution des concentrations en TCE et EN PCE relevées à 1 m et à 6 m est semblable à celle observée à 1.55 m de profondeur (Figure 4-13). Cependant, les concentrations maximales mesurées à cette profondeur, comparées à celles enregistrées à 1.55 m de profondeur, présentent une réduction de 15 % pour le TCE à 6 m et une légère diminution pour le PCE, alors que la concentration maximale en TCE est toujours celle relevée à 1 m.

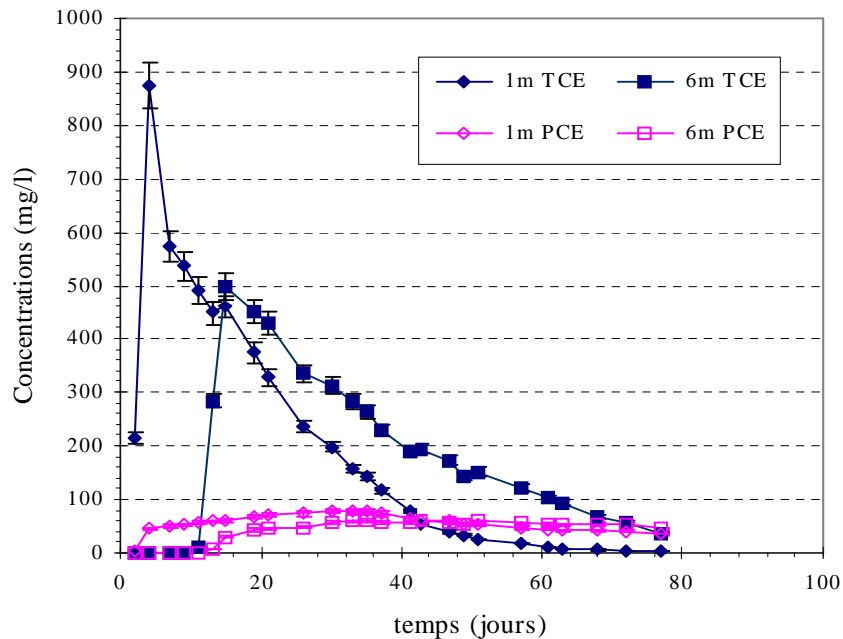


Figure 4-13: Evolution des concentrations en TCE et en PCE dissous à 1.7 m de profondeur à 1 m et 6 m en aval de la source

4.6 Estimation du flux de vapeurs de TCE et de PCE vers l'atmosphère

Deux méthodes ont été utilisées pour l'estimation du flux des vapeurs vers l'atmosphère. La première est par mesures indirectes : la première loi de Fick a été appliquée sur les mesures de concentrations relevées au niveau des cannes gaz (Cf. 4.4). La seconde est par mesure directe à la surface de sol à l'aide de la chambre à flux (Cf. 2.3.4.1.1).

4.6.1 Mesure indirecte

Dans ce calcul, nous avons considéré deux modèles pour l'estimation du coefficient de diffusion effective. Le premier est celui de Millington et Quirk (1961) le plus généralement utilisé et noté MQ (Equation 4-1) et le second est celui de Modrup et al. (1997) noté PMQ (Equation 4-2) développé pour des sols tamisés et compactés, donc le plus adapté aux conditions de SCERES.

$$D_{eg} = D_g \frac{\theta_g^{10/3}}{\phi^2} \quad (4-1)$$

$$D_{eg} = 0.66D_g \frac{\theta_g^2}{\phi} \quad (4-2)$$

Dans le cas MQ, le flux diffusif vertical s'exprime par :

$$J_z = -D_g \frac{\theta_g^{10/3}}{\phi^2} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4-3)$$

Dans le cas PMQ :

$$J_z = -0.66D_g \frac{\theta_g^2}{\phi} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4-4)$$

De plus, étant donné l'hétérogénéité du profil de saturations en eau (Cf. Figure 4-4), le choix de la teneur en air à utiliser pour le calcul est délicat. Afin de respecter les conditions de terrain, deux profondeurs/deux mesures ont été choisies. Par conséquent, comme le gradient de concentrations a été calculé entre 0.2 m et 0.4 m de profondeur, une moyenne arithmétique a été utilisée pour déterminer une valeur de la teneur en air entre ces deux profondeurs. Une valeur de θ_g égale à 0.236 a été obtenue.

Le coefficient de diffusion à l'air libre D_g pour un composé (TCE ou PCE) est fonction de la température. Il a été déterminé par application de la formule suivante (Perry et Green, 1984) :

$$D_{AB}^* = \frac{10^{-3} T^{1.75} \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}}}{P_t \left\{ \left(\sum vd \right)_A^{1/3} + \left(\sum vd \right)_B^{1/3} \right\}} \quad (4-5)$$

où D_{AB}^* est le coefficient de diffusion pour un mélange binaire, T [°K] est la température, P_t [ML⁻²T⁻¹] est la pression absolue, M_i [Mmol⁻¹] est masse molaire de l'espèce i et $\sum vd$ [L³mol⁻¹] est le volume de diffusion atomique.

Pour une température moyenne de 5°C mesurée entre 0.2 m et 0.4 m de profondeur, les valeurs des coefficients de diffusion à l'air libre du TCE et du PCE calculées sont respectivement de $7.4 \cdot 10^{-6}$ m²/s et $6.75 \cdot 10^{-6}$ m²/s. Les données utilisées pour le calcul du flux de vapeurs vers l'atmosphère sont résumées dans le Tableau 4-2 :

Tableau 4-2: Caractéristiques du TCE et PCE pour le calcul du flux de vapeurs vers l'atmosphère

| | Modèle MQ | | Modèle PMQ | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Porosité | | | 0.43 | |
| Teneur en air | | | 0.2365 | |
| | TCE | PCE | TCE | PCE |
| Coefficient de diffusion à l'air libre D_g (m ² /s) | $7.4 \cdot 10^{-6}$ | $6.75 \cdot 10^{-6}$ | $7.4 \cdot 10^{-6}$ | $6.75 \cdot 10^{-6}$ |
| Coefficient de diffusion effective D_{eg} (m ² /s) | $3.27 \cdot 10^{-7}$ | $2.99 \cdot 10^{-7}$ | $6.35 \cdot 10^{-7}$ | $5.79 \cdot 10^{-7}$ |

Par ailleurs, le calcul de flux de TCE et de PCE vers l'atmosphère est entaché par une incertitude élevée liée aux variables utilisées : la porosité, la saturation en gaz, les concentrations et la profondeur. 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).

Suivant le modèle utilisé, l'incertitude sur le flux total est donc :

$$\text{Modèle MQ : } \frac{\Delta J_z}{J_z} = \frac{4}{3} \frac{\Delta \phi}{\phi} + \frac{10}{3} \frac{\Delta S_g}{S_g} + \frac{\Delta \left(\frac{dC}{dz} \right)}{\frac{dC}{dz}} \quad (4-6)$$

où $\frac{\Delta D_g}{D_g}$ est supposé être négligeable (Bohy, 2003).

$$\text{Soit pour le TCE : } \frac{\Delta J_z}{J_z} = 14 \% \quad \text{et pour le PCE : } \frac{\Delta J_z}{J_z} = 12 \%$$

$$\text{Modèle PMQ : } \frac{\Delta J_z}{J_z} = \frac{\Delta \phi}{\phi} + 2 \frac{\Delta S_g}{S_g} + \frac{\Delta \left(\frac{dC}{dz} \right)}{\frac{dC}{dz}} \quad \left(\frac{\Delta D_g}{D_g} \text{ étant négligeable} \right) \quad (4-7)$$

$$\text{Soit pour le TCE : } \frac{\Delta J_z}{J_z} = 11 \% \quad \text{et pour le PCE : } \frac{\Delta J_z}{J_z} = 9 \%$$

La Figure 4-14 présente le flux de vapeurs de TCE et de PCE sur l'axe à 1 m de la source en utilisant les deux modèles MQ et PMQ pour le calcul du coefficient de diffusion effective. Elle montre que le flux de vapeurs est très sensible au modèle de calcul du coefficient de diffusion effective. La valeur maximale du flux de TCE et de PCE calculée avec le modèle PMQ est environ deux fois la valeur calculée avec le modèle MQ. La valeur maximale du flux de TCE obtenue avec le modèle PMQ est égale à $4.14 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{s}$ et correspond à celle obtenue lors de l'essai sans couche superficielle (2,6 litres du mélange TCE/PCE injectés à 35 cm de profondeur, avec une nappe à 2 m de profondeur) (Bohy, 2003). Le flux maximal de TCE y avait atteint $3,1 \cdot 10^{-5} \text{ g/m}^2/\text{s}$ après 8 jours à la distance de 1.5 m.

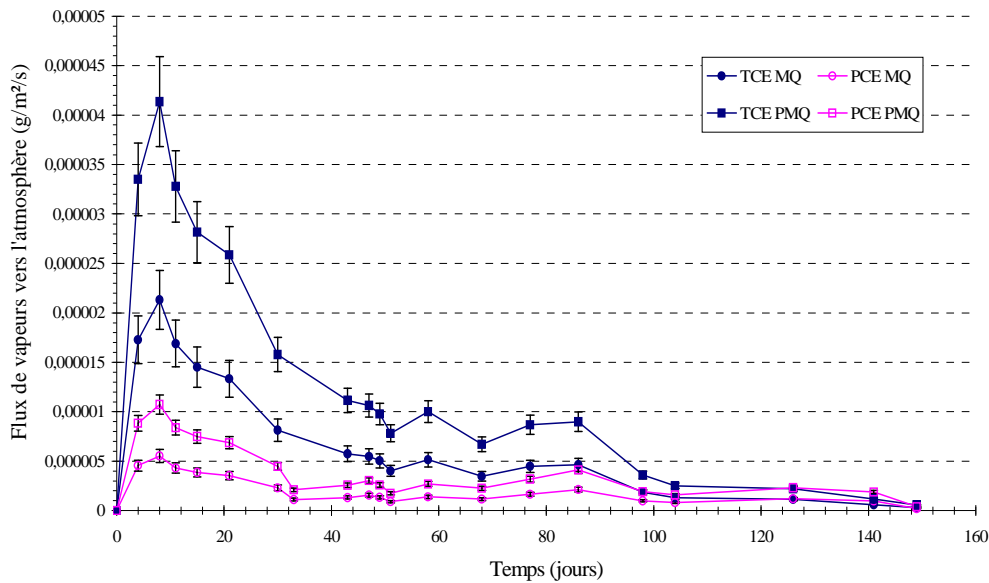


Figure 4-14: Evolution de flux de vapeurs de TCE et de PCE sur l'axe à 1 m en aval de la source en utilisant les deux modèles MQ et PMQ

4.6.2 Résultats obtenus par mesure directe et comparaison avec la méthode de mesure indirecte

Les flux calculés par mesure indirecte seront confrontés avec les mesures directes moyennant la chambre à flux. La durée d'une heure de pompage n'était pas suffisante pour mesurer la quantité de matière adsorbée sur le charbon actif. Ainsi, nous avons adopté une durée plus importante variant entre 3 heures et 4 heures de pompage afin d'augmenter la masse de vapeurs adsorbées sur le charbon actif. Pour la confrontation des flux mesurés avec ceux calculés, il faut tenir compte des incertitudes liées aux analyses par chromatographie, l'adsorption sur le charbon actif, le taux d'extraction et la variation de la teneur en air entre 0,4 m et la surface du bassin.

Les résultats de cette confrontation sont dressés sur le Tableau 4-3 et le Tableau 4-4. Dans chaque tableau est représentée une comparaison entre les flux mesurés à l'aide de la chambre à flux à 1 m, 3 m et 6 m en aval de la source avec les flux calculés avec la première loi de Fick utilisant en premier lieu le modèle MQ et en second lieu le modèle PMQ. Nous remarquons que le rapport entre les valeurs de flux mesurées et celles calculées avec le modèle PMQ est nettement meilleur. En effet, les valeurs calculées avec ce modèle sont généralement proches de ceux mesurés avec la chambre à flux. Ce modèle semble être le plus adapté aux conditions expérimentales de cet essai et est retenu pour calculer la masse de vapeurs de TCE et de PCE transférée vers l'atmosphère par unité de surface.

Par ailleurs, les résultats obtenus avec le modèle PMQ montrent que, pour le TCE, le rapport flux mesuré/flux calculé est toujours près de 1, ce qui approuve la validité de l'utilisation de la chambre à flux pour l'estimation des flux de vapeurs et soutenir l'hypothèse que le transport de vapeurs de TCE vers l'atmosphère est essentiellement régi par le processus de diffusion (Bohy, 2003 ; Bohy et al., 2006).

Quant au PCE, le rapport étant en moyenne de 2, il est possible qu'il y ait une part relative au processus de convection qui ait été négligée. En effet, la présence d'une zone à forte saturation en eau caractérisée par un faible coefficient de diffusion effective et l'effet d'un gradient de concentration relativement faible par rapport au TCE peuvent induire une contribution plus importante de la convection dans le transfert des vapeurs. Dans ces conditions, la méthode semi expérimentale basée sur la loi de Fick peut devenir insuffisante.

Tableau 4-3: Comparaison entre flux mesurés et flux calculés avec le modèle MQ de TCE/PCE

| Distance à la source | Temps (j) | Flux mesuré avec la chambre à flux (g/m ² /j) | | Flux calculé à l'aide de la loi de Fick (MQ) (g/m ² /j) | | Rapport (mes/cal) | |
|----------------------|-----------|--|------|--|------|-------------------|------|
| | | TCE | PCE | TCE | PCE | TCE | PCE |
| 1 m | 44 | 1.05 | 0.52 | 0.49 | 0.15 | 2.14 | 3.4 |
| | 107 | 0.75 | 1 | 0.33 | 0.33 | 2.27 | 3 |
| 3 m | 54 | 0.95 | 0.65 | 0.46 | 0.12 | 2 | 5,4 |
| | 62 | 1 | 0.97 | 0.44 | 0.16 | 2.27 | 6 |
| | 72 | 0.7 | 0.39 | 0.33 | 0.12 | 2.12 | 3.25 |
| 6 m | 72 | 0.44 | 0.12 | 0.23 | 0.04 | 1.9 | 3 |
| | 82 | 0.35 | 0.13 | 0.22 | 0.06 | 1.6 | 2.1 |

Tableau 4-4: Comparaison entre flux mesurés et flux calculés avec le modèle PMQ de TCE/PCE

| Distance à la source | Temps (j) | Flux mesuré avec la chambre à flux (g/m ² /j) | | Flux calculé à l'aide de la loi de Fick (PMQ) (g/m ² /j) | | Rapport (mes/cal) | |
|----------------------|-----------|--|------|---|------|-------------------|-----|
| | | TCE | PCE | TCE | PCE | TCE | PCE |
| 1 m | 44 | 1.05 | 0.52 | 0.96 | 0.26 | 1.1 | 2 |
| | 107 | 0.75 | 1 | 0.66 | 0.65 | 1.1 | 1.5 |
| 3 m | 54 | 0.95 | 0.65 | 0.89 | 0.23 | 1.1 | 2.8 |
| | 62 | 1 | 0.97 | 0.87 | 0.3 | 1.1 | 3.2 |
| | 72 | 0.7 | 0.39 | 0.65 | 0.23 | 1.1 | 1.7 |
| 6 m | 72 | 0.44 | 0.12 | 0.44 | 0.08 | 1 | 1.5 |
| | 82 | 0.35 | 0.13 | 0.44 | 0.12 | 0.8 | 1.1 |

La Figure 4-15 représente l'intégration des flux de TCE et de PCE jusqu'à 149 jours de durée de l'essai. A cette date, nous remarquons que les masses cumulées par unité de surface à 1 m, 3 m et 6 m sont encore en phase croissante et elles diminuent en fonction de la distance par rapport à la zone source. Les masses de TCE et de PCE cumulées à 1 m en aval du corps d'imprégnation sont respectivement de 135.19 g/m^2 et de 50.22 g/m^2 . A 3 m en aval du corps d'imprégnation, la masse cumulée de TCE et de PCE ne représente que 40 % de celle cumulée à 1 m.

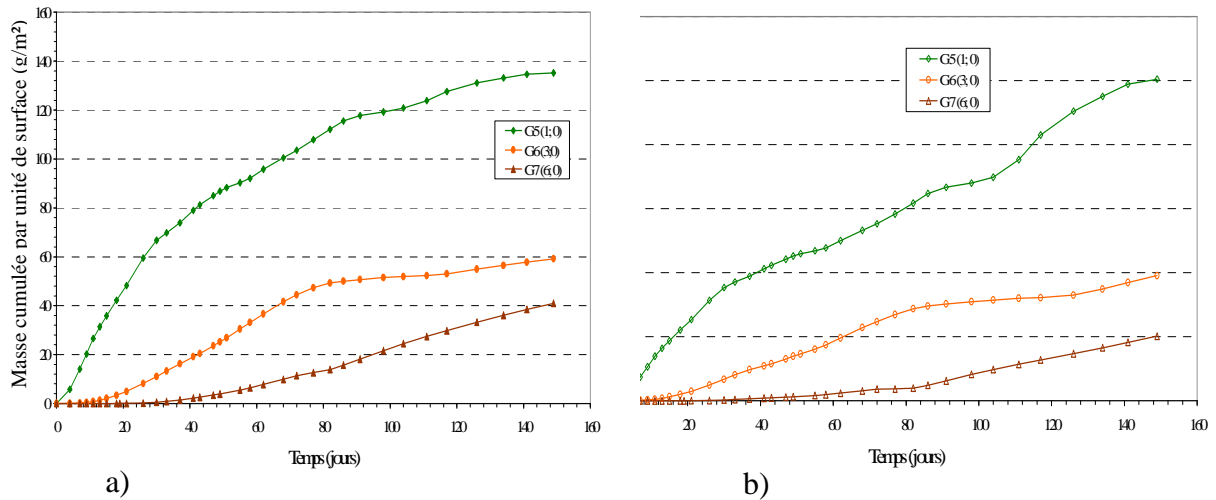


Figure 4-15: Evolution de la masse de vapeurs de (a) TCE et de (b) PCE cumulée à 1 m, 3 m et 6 m de la source

4.6.3 Quantification de l'erreur

L'incertitude commise dans le calcul du flux de vapeurs vers l'atmosphère utilisant la loi de Fick augmente suivant l'hétérogénéité du profil du teneur en air et la stationnarité ou non du régime de diffusion des vapeurs. La quantification du biais relatif à ces variables a fait l'objet d'une note de recherche acceptée dans les comptes rendus de Mécanique de l'Académie des Sciences qui est présentée ci-après.

Quantification du flux de vapeurs de solvants chlorés depuis une source en aquifère poreux vers l'atmosphère : Biais relatifs à la non uniformité de la teneur en eau et à la non stationnarité du transfert

Quantification of the mass flux of solvent vapors from a source placed in a porous aquifer towards the atmosphere : Biases related to a non-uniform water content and a transient mass transfer

Lotfi Dridi, Gerhard Schäfer

Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg, Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement (IFARE), UMR 7507 CNRS-ULP, 23 rue du Loess, B.P. 20, 67037 Strasbourg Cedex, France

Adresse e-mail : schäfer@imfs.u-strasbg.fr (G.Schäfer); tél.: 03 88 10 67 90; fax: 03 88 10 67 95

Résumé

L'étude porte sur une analyse détaillée des erreurs introduites par l'approche de calcul semi-analytique fondée sur la première loi de Fick pour évaluer le flux diffusif de vapeurs de solvants chlorés depuis une zone source vers l'atmosphère. Un modèle numérique mono dimensionnel a été développé et appliqué sur 3 cas d'études caractérisés par différents profils hydriques dans la zone non saturée. Les profils de concentrations obtenus en régime transitoire ont ensuite été utilisés afin d'estimer le flux vers l'atmosphère à partir de l'approche semi-analytique. Il a été montré que l'erreur commise dans la quantification du flux de vapeurs par rapport au flux de surface calculé au moyen du modèle numérique dépend à la fois du régime de transport, de l'évaluation du gradient de concentration dans le milieu poreux, de la méthode choisie pour le calcul du coefficient de diffusion effective moyen et de la valeur de la constante de Henry.

Abstract

The study is focussing on a detailed analysis of the errors introduced by a semi-analytical approach based on the Fick's first law to evaluate the diffusif vapor flux of chlorinated solvents from a source zone towards the atmosphere. A one-dimensional numerical model was developed and applied to 3 study cases characterized by different water content profiles in the vadose zone. The transient concentration profiles obtained were then used in the semi-analytical approach in order to estimate the flux towards the atmosphere. It was shown that the error made in the quantification of the vapor flux compared to the surface flux calculated by the numerical model depends on the given transport conditions, the evaluation of the concentration gradient in the porous medium, the chosen method to calculate the average effective diffusion coefficient and the value of Henry's constant.

Mots clés : milieux poreux ; flux de vapeur ; loi de Fick ; pollution ; solvants chlorés, aquifère

Keywords: porous media ; vapor flux ; Fick's law ; contamination ; chlorinated solvents; aquifer

4.6.3.1 Introduction

La contamination du milieu souterrain par des composés Organo-Halogénés Volatils (OHV) constitue un danger pour la santé humaine et la préservation de l'écosystème. Les composés organo-chlorés, souvent appelés solvants chlorés, représentent la part la plus importante de ces OHV tant en terme d'utilisation industrielle que de source de pollution du milieu souterrain [1]. Etant donné leur forte volatilité, les vapeurs de solvants chlorés peuvent se propager rapidement dans le milieu souterrain mais aussi se transférer vers la nappe [2] et vers l'atmosphère et affecter leur qualité.

Le transport des vapeurs d'OHV en milieu poreux partiellement saturé est généralement régi par la diffusion, la convection et la dispersion. Dans la plupart des études relatives à l'estimation du flux des vapeurs, la convection et la dispersion sont négligées [3, 4] et la 1ère loi de Fick semble donner la meilleure approximation [5, 6]. Récemment, des outils expérimentaux de mesure tels que la chambre à flux de l'IFARE, largement décrite dans Jellali et al. (2003), ont été développés pour quantifier le transfert de vapeur de solvants chlorés vers l'atmosphère. Ils reportent entre autre que les flux de vapeur mesurés à la surface du sol étaient en bon accord avec les flux calculés par une approche semi-analytique basée sur la première loi de Fick. Leurs résultats confortent d'ailleurs l'hypothèse que le flux convectif est négligeable.

L'approche de calcul 1D employée est valable en régime permanent et suppose une variation faible du coefficient de diffusion effective entre deux profondeurs considérées pour le calcul du gradient de concentration. Les limites d'application de cette approche simplifiée sont connues mais rarement quantifiées en termes d'erreur. Par exemple dans le cas d'un milieu poreux hétérogène, le coefficient de diffusion effective D_{eg} peut fortement varier en fonction de la texture du sol à travers des paramètres intrinsèques tels que la tortuosité et la teneur en eau. Une autre source d'erreur est la non prise en compte de la variation temporelle des concentrations de vapeur à une profondeur donnée nécessitant en toute rigueur l'application de la deuxième loi de Fick.

L'objectif de cette étude porte sur une analyse détaillée des erreurs introduites par l'approche de calcul semi-analytique fondée sur la 1ère loi de Fick. A cette fin, une base de données de profils de concentration a été construite à l'aide d'un modèle numérique développé, résolvant la 2ème loi de Fick pour trois cas d'études. Ces données sont utilisées pour déterminer l'erreur relative entre les flux de vapeurs évalués avec la méthode semi-analytique et ceux calculés numériquement à la surface du sol. Le biais a été quantifié d'une part en régime de transport stationnaire en fonction de la distance entre deux points de mesure et d'autre part en régime transitoire, pour une distance fixe, en fonction à la fois du temps et de la constante d'Henry.

4.6.3.2 Modèle mathématique et approche numérique utilisée

En régime de transport transitoire, le transport vertical des vapeurs par diffusion en milieu poreux est décrit par l'équation macroscopique de conservation de la masse, aussi appelée deuxième loi de Fick.

$$\alpha_{cap} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{eg} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (4-8)$$

où D_{eg} [L²T⁻¹] est le coefficient de diffusion effective de la phase gazeuse supposé être invariable dans le temps t [T], α_{cap} [-] est le facteur de capacité, C [ML⁻³] est la concentration du contaminant dans l'air du sol, z [L] est la cote.

En négligeant l'adsorption du contaminant sur la phase solide et en tenant compte d'un équilibre de concentration instantané entre l'air du sol et l'eau du sol, le facteur de capacité α_{cap} est défini comme suit:

$$\alpha_{cap} = \theta_g + \frac{\theta_w}{H} \quad (4-9)$$

où θ_g [-] et θ_w [-] sont respectivement la teneur en air et la teneur en eau et H [-] la constante de Henry. La formulation mathématique du coefficient de diffusion effective est la suivante [7, 8] :

$$D_{eg} = \theta_g \tau D_g \quad (4-10)$$

où τ [-] est la tortuosité du milieu et D_g est le coefficient de diffusion moléculaire à l'air libre. Le coefficient de diffusion effective est déterminé expérimentalement à partir des essais de diffusion des vapeurs en régime permanent dans la zone non saturée [9,10]. Cependant, plusieurs relations de ce coefficient ont été développées à partir de relations empiriques de la tortuosité [11-17]. Nous avons retenu le modèle Penman-Millington-Quirk [11] pour calculer le coefficient de diffusion effective. Ce modèle est décrit par la relation suivante :

$$\tau = 0,66 \frac{\theta_g}{\phi} \quad (4-11)$$

où ϕ est la porosité du milieu poreux et D_{eg} s'écrit ainsi:

$$D_{eg} = 0,66 \frac{\theta_g^2}{\phi} D_g \quad (4-12)$$

Pour la résolution de l'équation 1, la méthode des volumes finis a été utilisée. Le domaine 1D est discrétisé en N mailles égales. Une maille K dont le centre est k , est limitée en amont par un nœud $k-1/2$ et en aval par un nœud $k+1/2$. Les coefficients de capacité α_{cap} et les concentrations sont définis par maille alors que les coefficients de diffusion effective sont définis au niveau des nœuds. En appliquant la technique des volumes finis, on obtient ensuite l'expression suivante :

$$\int_{k-\frac{1}{2}}^{k+\frac{1}{2}} \alpha \frac{\partial C}{\partial t} dz = \int_{k-\frac{1}{2}}^{k+\frac{1}{2}} \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{eg} \frac{\partial C}{\partial z} \right) dz \quad (4-13)$$

Le schéma de résolution utilisé étant implicite, nous aboutissons à la forme suivante après la résolution des intégrales pour la maille K :

$$E(K)C^{k,t+1} + F(K)C^{k+1,t+1} + G(K)C^{k-1,t+1} = C^{k,t} \quad (4-14)$$

avec :

$$E(K) = \left[1 + \frac{\Delta t}{\alpha_{cap}^k \Delta z^2} D_{eg}^{k+\frac{1}{2}} + \frac{\Delta t}{\alpha_{cap}^k \Delta z^2} D_{eg}^{k-\frac{1}{2}} \right], \quad \text{pour } 1 < k < N$$

$$F(K) = \left[-\frac{\Delta t}{\alpha_{cap}^k \Delta z^2} D_{eg}^{k+\frac{1}{2}} \right], \quad G(K) = \left[-\frac{\Delta t}{\alpha_{cap}^k \Delta z^2} D_{eg}^{k-\frac{1}{2}} \right]$$

Les conditions aux limites sont de type Dirichlet :

$$C(0, t) = C_{source}, \quad \forall t > 0; \quad C(L, t) = 0, \quad \forall t > 0$$

Les conditions initiales supposent un sol propre :

$$C(z, t = 0) = 0$$

Etant donné que N est le nombre de mailles du modèle, l'écriture matricielle de ce système peut être formulée comme suit :

$$\begin{pmatrix} E(1) & F(1) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ G(2) & E(2) & F(2) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G(N-1) & E(N-1) & F(N-1) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G(N) & E(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C^{1,t+1} \\ C^{2,t+1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C^{N-1,t+1} \\ C^{N,t+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C^{1,t} + \frac{2\Delta t}{\alpha_{cap}^k \Delta z^2} D_{eg}^{k-\frac{1}{2}} C_{source} \\ C^{2,t} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C^{N-1,t} \\ C^{N,t} \end{pmatrix}$$

avec:

$$E(1) = \left[1 + \frac{\Delta t}{\alpha_{cap}^k \Delta z^2} D_{eg}^{k+1/2} + \frac{2\Delta t}{\alpha_{cap}^k \Delta z^2} D_{eg}^{k-1/2} \right] \text{ et } E(N) = \left[1 + \frac{2\Delta t}{\alpha_{cap}^k \Delta z^2} D_{eg}^{k+1/2} + \frac{\Delta t}{\alpha_{cap}^k \Delta z^2} D_{eg}^{k-1/2} \right]$$

Pour la résolution de ce système linéaire, nous avons utilisé la méthode directe de Gauss Jordan. Le modèle numérique développé a été vérifié dans le cas d'un coefficient de diffusion effectif constant selon z pour lequel une solution analytique en régime transitoire existe [18].

4.6.3.3 Cas d'études

4.6.3.3.1 Description des configurations étudiées

Trois différentes configurations du milieu poreux ont été étudiées (Figure 4-16). Dans la configuration A, une première couche de sable fin (sable 1) ayant une épaisseur de 50 cm, une porosité de 0.43 et une saturation résiduelle en eau de 0.17 repose sur une couche de sable moyen (sable 2) caractérisée par une épaisseur de 50 cm, une porosité de 0.40 et une saturation résiduelle en eau de 0.15. La configuration B correspond à un milieu homogène constitué du sable 2 sur une épaisseur de 1 m. Enfin, la configuration C est une inversion de la configuration A.

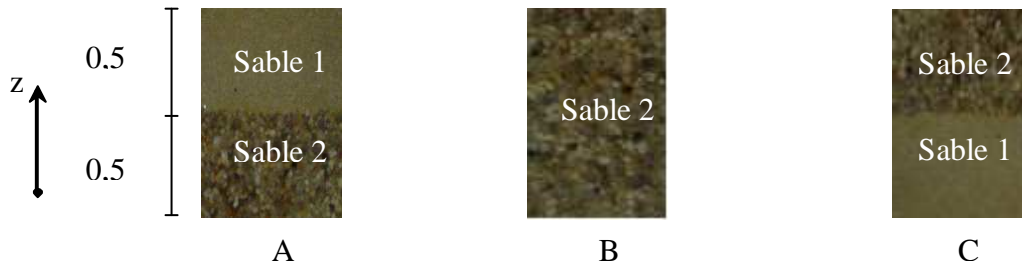


Figure 4-16 : Représentation schématique des trois cas d'études

Figure 4-16: Schematic representation of the three study cases

Le modèle numérique développé a été appliqué à une colonne de hauteur $L=1$ m discrétisée en 200 mailles de 5 mm de longueur. Par la suite, nous définissons la profondeur \bar{z} par la relation suivante :

$$\bar{z} = 1 - z \tag{4-15}$$

Les valeurs numériques des différents paramètres utilisés dans les simulations numériques sont résumés dans le Tableau 1.

Tableau 4-5: Propriétés physico-chimiques des sables et du polluant

Table 4-5: Physical and chemical properties of the porous media and pollutant used

| Propriétés | | |
|---|---------|---------|
| | Sable 1 | Sable 2 |
| Porosité | 0,43 | 0,4 |
| Saturation irréductible en eau | 0,17 | 0,15 |
| Paramètres de van Genuchten | | |
| α [m^{-1}] | 0,0101 | 0,145 |
| n [-] | 13 | 2,68 |
| Concentration de vapeur saturante au niveau de la source [mg/L] à $z = 0$ | | 230 |
| Coefficient de diffusion moléculaire à l'air libre [m^2/j] | | 0,639 |
| Constante de Henry [-] | | 0,229 |

4.6.3.3.2 Profils de la teneur eau et des coefficients de diffusion effective

Les profils hydriques correspondants aux différents cas d'études ont été calculés avec le code de calcul multiphasique SIMUSCOPP [19]. Pour ce faire, nous avons considéré une colonne de 2 m remplie sur le mètre supérieur successivement par les configurations A, B, C et complétée en profondeur avec le sable correspondant à la couche inférieure de chacun des cas. La colonne de milieu poreux a été discrétisée en mailles de 1 mm d'épaisseur et initialement saturée en eau. Après un jour, nous avons effectué un drainage d'eau en imposant à une profondeur de 1,5 m une pression absolue de la phase aqueuse égale à la pression atmosphérique.

Nous avons ainsi obtenu une nappe perchée pour le cas A, une teneur en eau constante pour le milieu homogène et un saut de teneur en eau pour le cas C au niveau de la discontinuité entre les deux couches de sable. Les profils hydriques sont présentés sur la Figure 4-17a. Nous en déduisons les profils de coefficient de diffusion effective représentés sur la Figure 4-17b en appliquant la relation 4-12.

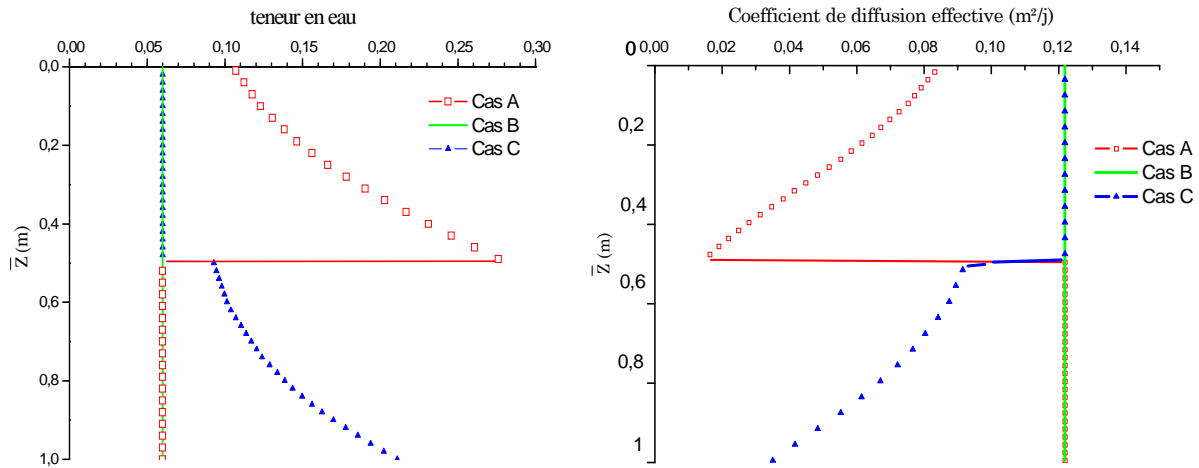


Figure 4-17: Profils des teneurs en eau et des coefficients de diffusion effective utilisés dans les 3 cas d'études

Figure 4-17: Distribution of the water content and effective diffusion coefficient used in the 3 study cases

4.6.3.3 Profils de concentration obtenus

Des études mono-dimensionnelles ont été menées avec le modèle numérique développé pour calculer le transport des vapeurs par diffusion d'un composé organique en milieu poreux partiellement saturé. Initialement, le profil de sol ne contenait pas de concentrations en vapeur. La zone source située à une profondeur de 1m a été maintenue constante durant toute la simulation numérique; la concentration à la surface du sol a été imposée égale à zéro. Les simulations ont été arrêtées au bout de 5 jours puisque la différence entre le profil calculé à cette date et celui à 4,5 jours est négligeable. L'écart relatif calculé est inférieur à 1%. Nous supposons donc que le régime permanent est atteint à 5 jours.

Cas A

En présence d'une forte variation de la teneur en eau, le profil des concentrations est caractérisé par une discontinuité dans l'évolution des concentrations relative à la variation abrupte du coefficient de diffusion effective (Figure 4-18 a). Cette discontinuité se traduit par une chute des concentrations suivant une courbe parabolique dans le milieu fin, alors que dans la couche formée du sable 2, caractérisée par un coefficient de diffusion effective D_{eg} constant, le profil tend vers une droite. En régime stationnaire, le profil de concentration dévie fortement d'une augmentation linéaire de la concentration avec la profondeur (cas B). De ce fait, le calcul du flux de vapeur vers l'atmosphère devra prendre en compte les valeurs locales du gradient de concentration et du coefficient de diffusion effective.

Cas B

La zone non saturée est ici caractérisée par une valeur constante du coefficient de diffusion effective. En régime stationnaire, les concentrations augmentent linéairement avec la profondeur et le flux de vapeur vers l'atmosphère est maximal (Figure 4-18 b). Le coefficient de diffusion effective étant le plus élevé, les vapeurs sont évacuées le plus rapidement vers la surface du sol. Par ailleurs, il est à noter qu'en régime permanent le flux de vapeur vers l'atmosphère peut être calculé de façon appropriée avec l'approche semi-analytique sachant que le gradient de concentration local est constant sur toute la profondeur.

Cas C

Dans ce cas d'étude, le flux de vapeur depuis la source vers l'atmosphère est plus petit que dans le cas B mais plus grand que dans le cas A. En effet, à cause de la forte teneur en eau qui caractérise la couche inférieure (Figure 4-18 c), les vapeurs ne trouvent pas assez de pores occupés par l'air pour "circuler". Cependant, une fois que la couche composée de sable moyen est atteinte, les coefficients de diffusion effective sont plus élevés permettant ainsi un transfert de vapeurs d'OHV vers l'atmosphère plus facile. On note également que les concentrations de la couche superficielle tendent vers un profil de concentration linéaire.

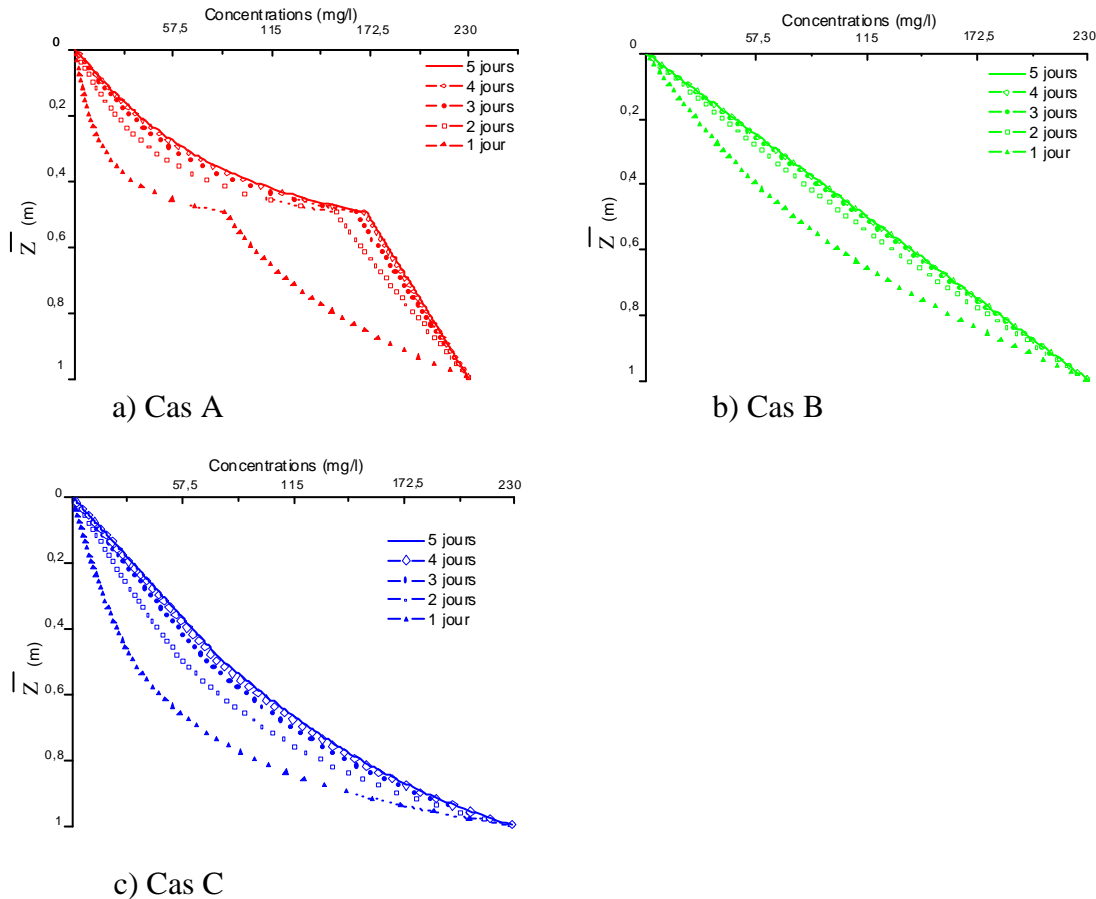


Figure 4-18: Profils des concentrations en gaz pour les différents cas d'étude

Figure 4-18: Calculated gas concentration profiles for the different study cases

4.6.3.4 Analyse détaillée des erreurs

4.6.3.4.1 Approche de calcul et définition de l'erreur relative

La 1ère loi de Fick décrit le flux diffusif de vapeur selon la direction (Oz) à un point donné

$$\vec{J}_z = -D_{eg} \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4-16)$$

En partant de l'équation 4-16 et en remplaçant le différentiel par une formulation en différences finies, la méthode de calcul semi-analytique employée par [3] exprime de façon approchée le flux de vapeur vertical vers l'atmosphère

$$\vec{J}_z \approx -\tilde{D}_{eg} \frac{\Delta C}{\Delta \bar{z}} \equiv \vec{J}_{z,loc} \quad (4-17)$$

$$\text{avec } \vec{J}_{z,loc} = \tilde{D}_{eg} \frac{\Delta C}{\Delta \bar{z}}$$

où ΔC [ML^{-3}] est la différence de concentration entre deux points distants de $\Delta \bar{z}$ [L] et situés sur une même verticale. Dans le cadre de notre étude, l'un des deux points se trouve à la surface du sol. \tilde{D}_{eg} [L^2T^{-1}] représente le coefficient de diffusion effective moyen représentatif du milieu compris entre les deux profondeurs. Deux méthodes ont été utilisées pour le calculer. La première consiste à faire une moyenne sur tout le profil du coefficient de diffusion effective compris entre les deux profondeurs alors que la seconde calcule la moyenne arithmétique entre les deux coefficients de diffusion effective quantifiés localement à ces deux profondeurs.

Afin de pouvoir analyser finement les biais introduits par l'approche de calcul semi-analytique, nous avons utilisé la définition d'une erreur relative entre le flux de vapeurs $\vec{J}_{z,loc}$ calculé à l'aide de l'équation 4-17 et le flux de vapeur à la surface du sol $\vec{J}_{z,surf}$ obtenu par le modèle numérique (entre les deux premières cellules proches de la surface du sol):

$$\delta_{J_z} = \frac{\vec{J}_{z,loc} - \vec{J}_{z,surf}}{\vec{J}_{z,surf}} \quad (4-18)$$

4.6.3.4.2 Régime stationnaire

Dans le cas du milieu homogène, l'erreur relative est nulle car le gradient de concentration et le coefficient de diffusion effective D_{eg} sont constants sur toute la profondeur. Pour les cas A et C, nous notons que l'évolution de l'erreur change avec la méthode de calcul du coefficient de diffusion moyen utilisée. Ainsi, nous observons pour la configuration A que, avec la méthode 1, l'erreur augmente avec $\Delta \bar{z}$, mais elle est réduite par la présence de la seconde couche caractérisée par un coefficient de diffusion effective constant (Figure 4-19). Dans ce cas, l'erreur atteint un plateau de 37 % à partir de $\Delta \bar{z}$ de 72,5 cm. Cependant, avec la méthode 2, l'erreur maximale est presque doublée. De plus, une fois le maximum atteint à $\Delta \bar{z}=0,5$ m, l'erreur diminue considérablement. Enfin, quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul d'un D_{eg} moyen, le flux calculé surestime le flux de surface dans le cas A.

Pour la configuration C, l'évolution de l'erreur calculée avec la méthode 1 est caractérisée par un plateau presque nul jusqu'à $\Delta \bar{z}=0,5$ m, puis une augmentation accrue à partir du passage dans la seconde couche. L'erreur maximale enregistrée est de 13,5 % à $\Delta \bar{z}$ de 1 m et le flux calculé surestime le flux de vapeur à la surface du sol. Cependant, avec la méthode 2 et à partir de

$\Delta \bar{z} = 0,5$ m, l'erreur devient négative et le flux ainsi calculé sous-estime le flux de vapeur à la surface du sol.

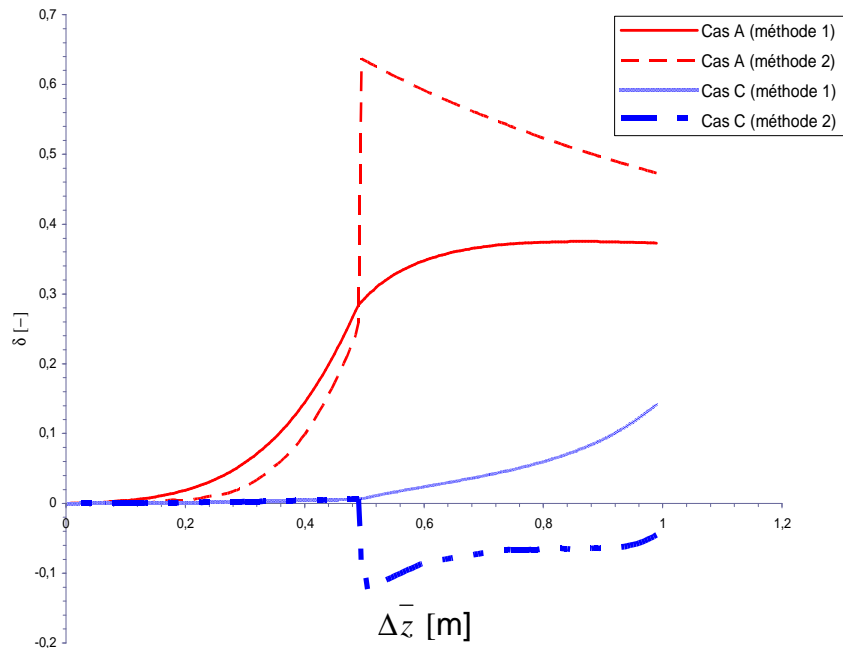


Figure 4-19: Erreur relative en fonction de la distance entre les deux points considérés $\Delta \bar{z}$, pour les cas d'études A et C

Figure 4-19: Relative error as a function of the distance between the two points considered $\Delta \bar{z}$, for study cases A and C

4.6.3.4.3 Régime transitoire

Pour l'étude en régime transitoire, la méthode 1 a été utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion effective. Ensuite, nous avons déterminé l'erreur en fonction du temps pour une distance $\Delta \bar{z}$ constante valant 0,5 m (Figure 4-20). Les résultats montrent que, pour les trois cas d'études, l'erreur est élevée au début de la simulation et diminue en fonction du temps. Dans la configuration A, l'erreur relative au bout de 5 jours est de l'ordre de 25 %. elle ne représente que 30 % de celle calculée à 0,5 jour. Pour les cas B et C, l'erreur relative évolue d'une manière similaire. Ceci s'explique par le fait que les concentrations enregistrées dans les cas B et C pour $\Delta \bar{z}$ inférieure à 0,5 m tendent vers une répartition linéaire en régime stationnaire (Cf. Figure 4-18) et que les propriétés du milieu et le profil du coefficient de diffusion effective D_{eg} sont identiques (Cf. Figure 4-17). A 5 jours, l'erreur atteint 1 % pour ces deux cas.

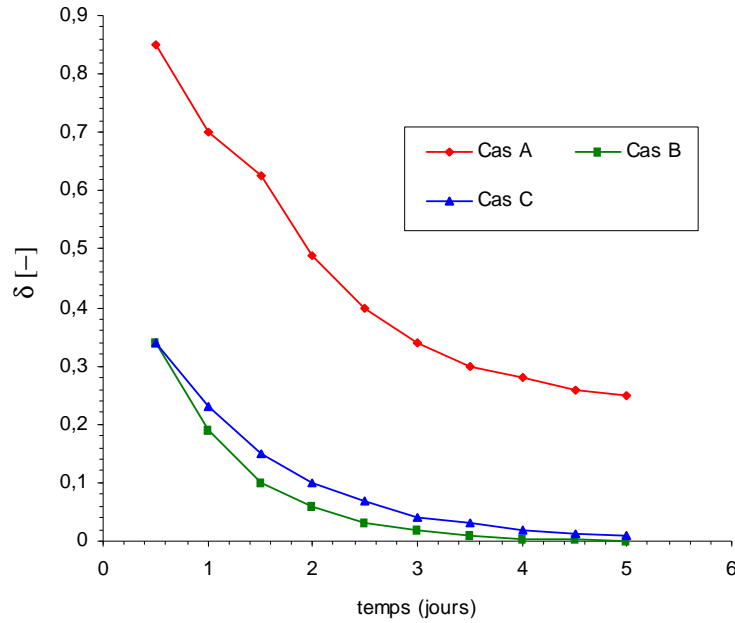


Figure 4-20: Erreur relative en fonction du temps pour une distance verticale constante $\Delta z̄$ de 0,5 m

Figure 4-20: Relative error as a function of time for a constant vertical distance $\Delta z̄$ of 0,5 m

4.6.3.4.4 Influence de la constante d'Henry

La Figure 4-21 montre l'évolution de l'erreur en fonction du temps pour différentes valeurs de la constante d'Henry dans le cas d'étude B. Les valeurs choisies représentent celles de différents solvants chlorés à 15°C calculées selon l'équation de van't Hoff [20]: trichloroéthylène ($H1 = 0,229$; valeur de référence), tétrachloroéthylène ($H2 = 0,418$), 1,1-dichloroéthylène ($H3 = 0,647$). $H4$ désigne une constante d'Henry dont la valeur tend vers l'infini. Pour un instant donné, plus la constante d'Henry est grande, plus l'erreur diminue. Ceci s'explique par le fait qu'une constante élevée signifie une préférence du constituant volatil de quitter la phase aqueuse (Figure 4-21). En d'autres termes, lorsque la valeur de la constante d'Henry augmente, le coefficient de capacité diminue et tend vers la teneur en air θ_g .

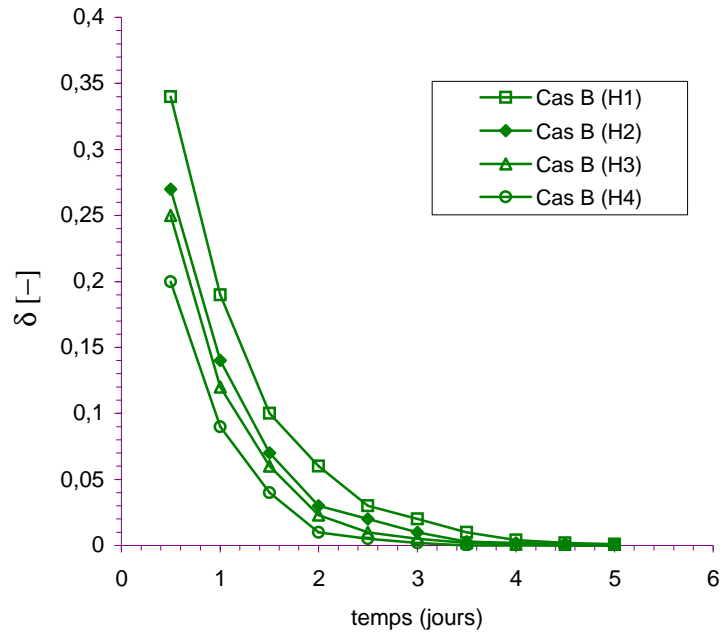


Figure 4-21: Erreur relative en fonction du temps pour différentes constantes d'Henry pour le cas d'études B

Figure 4-21: Relative error as a function of time for different Henry's constant for the study case B

5 Conclusion

Les différents cas étudiés ont permis de mettre en évidence l'erreur commise dans l'évaluation du flux de vapeur vers l'atmosphère utilisant l'approche de calcul basée sur la 1^{ère} loi de Fick lorsque qu'un profil hydrique non uniforme est présent dans la zone non saturée. Il a été montré que la méthode de calcul du coefficient de diffusion effective moyen entre deux profondeurs influence également l'erreur en fonction de la distance verticale entre les deux points de mesure considérés. Suivant le cas d'études et la moyenne utilisée, l'approche de calcul, surestime ou sous-estime le flux de vapeur à la surface du sol. L'erreur relative peut atteindre 60%. Par ailleurs, l'erreur commise en régime transitoire est plus importante qu'en régime permanent. En régime transitoire, la 2^{ème} loi de Fick doit être prise en compte pour l'évaluation du flux basée sur des mesures de concentrations à différentes profondeurs.

Dans les conditions de source choisies, le flux calculé en régime transitoire surestime systématiquement le flux de surface. Ceci peut être différent lorsque la source s'appauvrit en fonction du temps.

Enfin, le temps nécessaire pour atteindre le régime de transfert permanent est plus élevé lorsque l'échange avec la phase aqueuse est important et, de ce fait, l'erreur dépendra de la constante d'Henry du contaminant volatil.

Remerciements

Ces travaux ont reçu le soutien financier du programme REseau Alsace de Laboratoires en Ingénierie et Sciences pour l'Environnement (REALISE), de la Région Alsace et de l'ADEME.

Références

- [1] M. Bohy, G. Schäfer, O. Razakarisoa, Caractérisation de zones sources de DNAPL à l'aide de traceurs bisolubles : mise en évidence d'une cinétique de partage, C. R. Geoscience 336 (2004) 799–806.
- [2] H. Benremita, G. Schäfer., (2003). Transfert du trichloroéthylène en milieu poreux à partir d'un panache de vapeurs. C. R. Mecanique 331. doi : 10.1016/j.crme.2003.08.006
- [3] Jellali S., Benremita H., Muntzer P., Razakarisoa O., Schäfer G., 2003. A large-scale experiment on mass transfer of trichloroethylene from the unsaturated zone of a sandy aquifer to its interfaces. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60: 31-53.
- [4] Renault P., Sierra J., 1994. Modelling oxygen diffusion in aggregated soils. II. Anaerobiosis in topsoil layers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58, 1023-1030.
- [5] Gras R., 1988. *Physique du sol pour l'aménagement*. Masson, 587 pp.
- [6] Mendoza, C.A., R.L. Johnson, R.W. Gillham. 1996. Vapor migration in the vadose zone. Pp.179-201. In J.F. Pankow and J.A. Cherry (ed.) *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater: History, behavior, and remediation*. Waterloo Press, Portland, OR.
- [7] Grathwohl, P. 1998. *Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- [8] Wang, G., S.B.F. Reckhorn, and P. Grathwohl. 2003: Volatilization of VOC from multicomponent mixtures in unsaturated porous media. *Vadose Zone Journal* 2:692-701
- [9] Werner, D., and P. Höhener. 2003. In situ method to measure effective and sorption-affected gas-phase diffusion coefficients in soils. *Environ. Sci. Technol.* 37:2502-2510.
- [10] Werner, D., P. Grathwohl, and P. Höhener. 2004. Review of field methods for the determination of the tortuosity and effective gas-phase diffusivity in the vadose zone. *Vadose Zone Journal* 3:1240–1248.
- [11] Millington, R.J. 1959. Gas diffusion in porous media. *Science* 130, 100-102.
- [12] Millington, R.J., Quirk J.,M., 1960. Transport in porous media. P. 97-106. In 7th International Congress of Soil Science. SSSA, Madison, WI.
- [13] Millington, R.J., Quirk J.,M., 1961. Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* 57: 1200-1207.
- [14] Moldrup, P., T. Olesen, J. Gamst, P. Schjonning, T. Yamaguchi, DE Rolston. 2000. Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil: Water-induced linear reduction model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 64, 1588-1594.
- [15] Moldrup, P., T. Olesen, D.E. Rolston, T. Yamaguchi. 1997. Modeling diffusion and reaction in soil:VII. Predicting gas and ion diffusivity in unsaturated and sieved soil. *Soil Sci.* 162, 632-640.
- [16] Penman, H.L. 1940. Gas and vapor movements in the soil. I. The diffusion of vapors through porous solids. *J. Agric. SCI.* 30, 437-462.
- [17] Sallam, A., W.A. Jury, J. Letev. 1984. Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48, 3-6.
- [18] Dridi L., 2006. Transfert d'un mélange de solvants chlorés en aquifère poreux hétérogène: expérimentations et simulations numérique. Thèse de l'Université Louis Pasteur (en préparation).

- [19] P.A Le Thiez, J. Ducreux, 1994. A 3-D numerical model for analysing hydrocarbon migration into soils and aquifers. In: Siriwardane & Zaman (Eds.), Computer Methods and Advances in Geomechanics, Balkema, Rotterdam, 1165-1170.
- [20] J.M Gossett, 1987. Measurement of henry's law constants for C₁ and C₂ chlorinated hydrocarbons. Environ. Sci. Technol., 21 (2).

4.7 Investigation du corps d'imprégnation

Une investigation détaillée du corps d'imprégnation a été effectuée, 138 jours après la mise en place du mélange TCE/PCE. Pour ce faire, le centre de la zone source (P10) et 10 points distants de P10 tout en restant dans l'aire d'infiltration ont été fixés pour l'exploration (Figure 4-22). Au niveau de chaque point, des échantillons de sol ont été relevés à dix profondeurs différentes variant entre 0.90 m et 2.50 m, soit 110 échantillons au total.

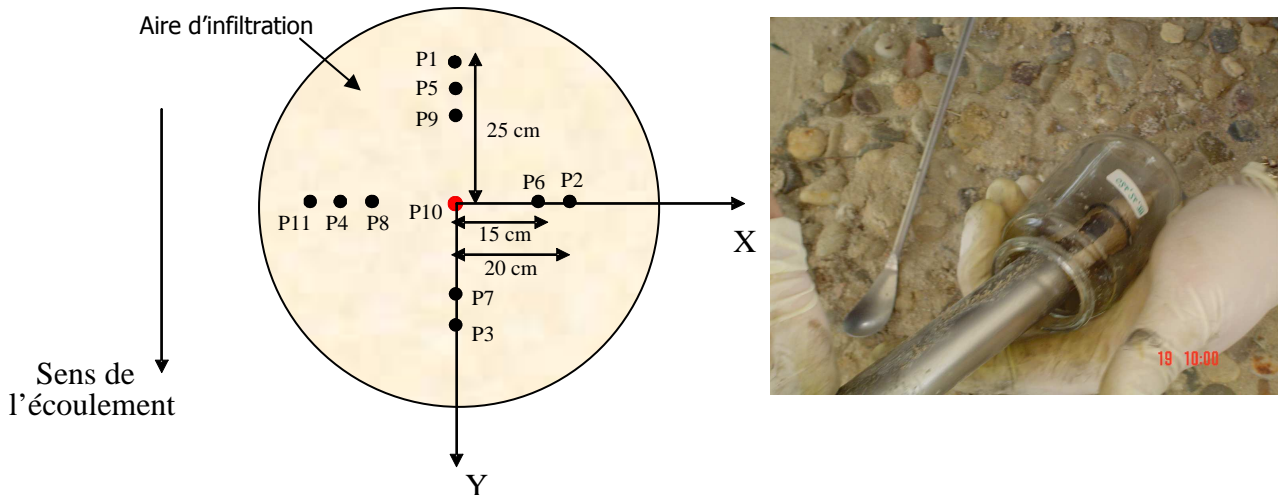


Figure 4-22: Positionnement des points de prélèvements dans le corps d'imprégnation

Les résultats ont montré des valeurs de saturations à la fois très hétérogènes et globalement faibles (max~1.5 %). A la date de prélèvements, les saturations en PCE sont systématiquement supérieures à celle en TCE. Les valeurs les plus élevées ont été mesurées à 1.8 m et 2 m de profondeur. Sur les autres profondeurs, la saturation en OHV est très faible et inférieure au seuil de quantification (<0.01 %). Il est également à signaler que tous les points situés sur un rayon de 0.25 m présentent des saturations faibles.

Le Tableau 4-6 récapitule les valeurs des saturations en OHV mesurées aux différents points. Les points présentant des saturations non mesurables n'ont pas été reportés. Il illustre également que la composition du mélange initialement de 65% pour le TCE et 35% pour le PCE a changé suite à l'appauvrissement de la zone source (volatilisation et dissolution sélective).

La Figure 4-23 présente l'évolution des saturations en OHV suivant le sens de l'écoulement à 1.8 m de profondeur. Cette figure met en relief l'hétérogénéité de la distribution du OHV dans le corps d'imprégnation.

Tableau 4-6: Les principales valeurs de saturations de OHV mesurées

| Points | X (m) | Y (m) | Z (m) | S_{OHV} | Fraction massique du TCE (W_{TCE}) (%) | Fraction massique du PCE (W_{PCE}) (%) |
|--------|-------|-------|-------|-----------|--|--|
| P2 | 0.2 | 0 | 1.8 | 1.53 | 16 | 84 |
| P3 | 0 | 0.2 | 1.8 | 1.25 | 14 | 86 |
| | 0 | 0.2 | 2 | 1.43 | 4 | 96 |
| P4 | -0.2 | 0 | 1.8 | 0.18 | 0 | 100 |
| P5 | 0 | -0.2 | 1.8 | 0.34 | 6 | 94 |
| P6 | 0.15 | 0 | 1.8 | 1.08 | 16 | 84 |
| P7 | 0 | 0.15 | 1.8 | 0.27 | 13 | 87 |
| P8 | -0.15 | 0 | 1.8 | 1.32 | 12 | 88 |
| P9 | 0 | -0.15 | 1.8 | 0.51 | 7 | 93 |
| P10 | 0 | 0 | 1.8 | 1.42 | 16 | 84 |

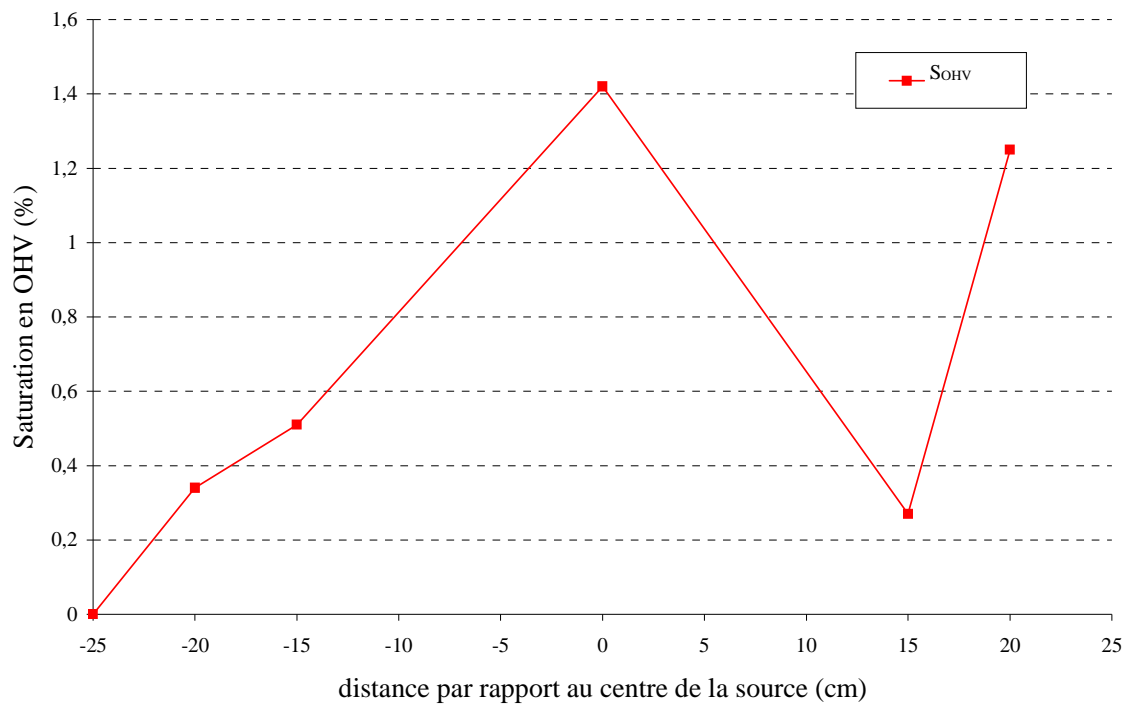


Figure 4-23 : Evolution des saturations en OHV suivant l'axe Y (axe de l'écoulement) à 1.80 m de profondeur

4.8 Bilan de masse

L'expérimentation a été arrêtée après 204 jours afin de permettre le démarrage des travaux sur SCERES avec changement de la configuration (Cf. 5.1). A cette date, des concentrations importantes en gaz et en traces dissoutes de TCE et PCE ont été encore mesurées. A proximité de la source, nous avons mesuré des concentrations en PCE plus élevées que celles en TCE dans la zone non saturée. Les concentrations maximales de vapeurs enregistrées à 1m en aval de la source et à 1,2m de profondeur étaient encore de l'ordre de 850 ppmv pour le PCE et 400 ppmv pour le TCE. Par ailleurs dans la zone saturée, les concentrations maximales ont été repérées au niveau des capteurs de SCERES qui se trouvent en aval à 15 m de la source, à une profondeur de 2,05 m de l'ordre de 17 mg/L pour le PCE et 4 mg/L pour le TCE. Une interpolation spatiale appliquée sur tout le bassin et l'estimation des concentrations basées sur le gradient de concentrations entre les divers points de mesures ont permis de quantifier les masses de TCE et de PCE restantes dans SCERES, et de pouvoir compléter le bilan de masse présenté dans le Tableau 4-7.

Etant donné que le suivi des concentrations de vapeurs de TCE et de PCE dans la zone non saturée a montré que la distribution n'est plus radiale symétrique (Benremita, 2002), l'application de cette hypothèse pour l'estimation de la masse transférée vers l'atmosphère n'est plus valable. Par conséquent, nous avons déterminé des zones d'influence entourant les différentes cannes gaz. Une nouvelle hypothèse a consisté à délimiter une zone d'influence autour d'une canne et à supposer que le flux déterminé au niveau du point de mesure est le même sur toute cette surface. Ensuite nous avons couvert tout le bassin en exploitant les concentrations enregistrées aux différentes profondeurs des points de mesure transversaux pour déterminer un gradient entre l'axe et ces points.

En appliquant ce gradient tout au long de l'axe de l'écoulement, tout le bassin a pu être couvert, permettant l'estimation des flux de vapeurs vers l'atmosphère. Cette hypothèse a pu être vérifiée grâce à des cannes mobiles ajoutées au cours de l'essai.

Le bilan de masse de cet essai comprenant une zone source présente à la fois dans la zone non saturée et dans la zone saturée montre l'importance des masses de TCE transférées vers l'atmosphère. Cette quantité peut atteindre facilement plus de 40 % de la masse totale injectée même en présence d'une zone fortement saturée en eau dans la zone non saturée qui limite la diffusion des vapeurs. Au moment de l'arrêt de l'expérience, les quantités en PCE évacuées vers l'atmosphère sont plus faibles, mais une persistance de ses teneurs ainsi qu'une augmentation progressive après l'épuisement de la zone source en TCE incitent à considérer que la quantité de PCE volatilisée pourrait être du même ordre de grandeur que le TCE.

Les masses de TCE et de PCE dissoutes et comptabilisées à la sortie de SCERES au niveau du déversoir aval ont respectivement atteint à cette date 51 % et 38 %. Afin de distinguer la part provenant de la dissolution directe du corps d'imprégnation et le transfert des vapeurs de la zone non saturée vers la nappe, il a été supposé que la zone source présente dans la nappe est répartie selon une forme cylindrique de 50 cm de diamètre et de 60 cm d'épaisseur suite à l'investigation du corps d'imprégnation. Pour le calcul de la quantité en phase dans la nappe, la valeur moyenne de la saturation en polluant choisie est de l'ordre de 4 %. Cette quantité estimée a été soustraite de la masse totale récupérée au niveau du déversoir aval. Elle représente la fraction relative à la dispersion des vapeurs à travers la frange capillaire. Cette quantité est du même ordre de grandeur que celle provenant de la dissolution du corps d'imprégnation (Tableau 4-7).

Tableau 4-7: Bilan de masse effectué à 204 jours

| | TCE | PCE |
|--|--------|--------|
| Masse totale injectée (g) | 6906.5 | 3703.8 |
| Masse transférée vers l'atmosphère (%) | 44 | 29 |
| Masse dissoute issue du lessivage du corps d'imprégnation dans la nappe (%) | 25 | 23 |
| Masse dissoute issue du transfert par dispersion des vapeurs vers la nappe (%) | 26 | 15 |
| Masse de panache de vapeurs (%) | 1 | 6 |
| Masse de panache dissous (%) | 0.1 | 2 |
| Masse restante estimée dans le corps d'imprégnation (%) | 3.9 | 25 |

4.9 La simulation numérique de l'essai

4.9.1 Le maillage

Le maillage utilisé pour discrétiser l'aquifère SCERES est un maillage cartésien tridimensionnel, avec des affinements locaux en introduisant deux sous-maillages. Les études numériques précédentes ayant montré que la propagation des polluants se faisait de manière radiale symétrique, la simulation de la migration et du transfert des polluants la moitié du bassin SCERES, tout en tenant compte de cette simplification lors de l'établissement des bilans de matière ou du calcul de la masse du mélange TCE/PCE à injecter.

L'aquifère SCERES a été discrétisé dans la direction verticale selon 36 couches pour le maillage principal, selon les épaisseurs suivantes, en m : 31×0.1 ; 1×0.3 ; 1×0.5 ; 1×1 ; 1×10 et 1×200 . Ces dernières couches représentant une épaisseur de 211.9 m ont été rajoutées en surface de l'aquifère afin de permettre la simulation de l'évacuation des vapeurs vers l'atmosphère. Les deux sous-maillages ont été limités aux 31 premières couches. De plus, le maillage utilisé dans la direction longitudinale est plus fin que le maillage principal afin de limiter la diffusion numérique.

Dans la direction horizontale, l'aquifère a été discrétisé avec un maillage principal régulier avec des mailles qui font 1 m dans le sens de l'écoulement (direction X), et 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 (bleu) est constitué de 38 mailles de 0.5 m dans la direction X et 12 mailles de 0.5 m dans la direction Y. Le second sous-maillage (rouge) situé au

niveau de la zone d'injection de la source comporte 16 mailles de 0.125 m dans la direction X et 4 mailles de 0.25 m dans la direction Y. Le maillage ainsi créé est présenté dans la Figure 4-24.

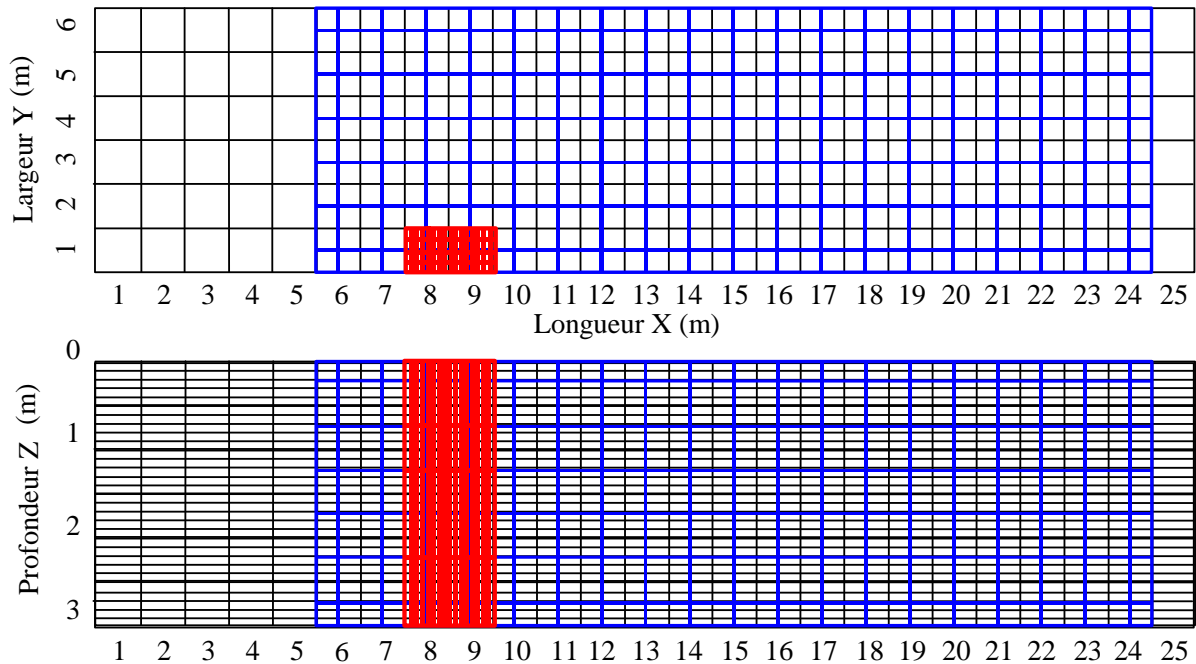


Figure 4-24: Discretisation spatiale du bassin SCERES

4.9.2 Données physiques et conditions aux limites

Les propriétés du milieu poreux et du mélange de TCE/PCE ainsi que les conditions initiales et aux limites introduites dans SIMUSCOPP sont présentées dans le Tableau 4-8. Les données hydrodynamiques et les saturations résiduelles ont été quantifiées dans des essais préliminaires en laboratoires et sur SCERES. Les propriétés physico-chimiques (pression de vapeur saturante, constante de Henry, solubilités,...) de TCE et PCE ont été choisies pour une température moyenne correspondant à 5°C. Les variations spatiales et temporelles observées lors de l'expérimentation sont de l'ordre de 5°C. Cela conduit à une incertitude sur les pressions de vapeur, de l'ordre de 10 %, qui ne sont pas complètement négligeables mais elles ne peuvent pas être prises en compte par le modèle SIMUSCOPP.

Initialement, et afin d'obtenir la nappe perchée après l'opération de drainage, le bassin a été complètement rempli d'eau. Un jour après, et compte tenu du gradient hydraulique donné de l'ordre de 0.48 %, une charge hydraulique égale à 1.508 m a été imposée sur toutes les mailles de la limite amont du bassin et une charge égale à 1.378 m sur toutes les cellules 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 1.5 m et la surface d'injection de la source de pollution à 0.7 m. A la surface du sol, les concentrations en vapeur sont supposées proches de zéro durant toute la durée de l'expérience.

Tableau 4-8: Paramètres du modèle numérique

| Propriétés du milieu poreux et des NAPL | Unités | Valeurs |
|---|--------|--------------------|
| Conductivité hydraulique dans la couche 1-5 | m/s | 6×10^{-3} |
| Conductivité hydraulique dans les couches 6-25 | m/s | 8×10^{-4} |
| Conductivité hydraulique dans les couches 26-30 | m/s | 5×10^{-5} |
| Porosité dans la couche 1-5 | - | 0,38 |
| Porosité dans la couche 6-25 | - | 0,40 |
| Porosité dans la couche 26-30 | - | 0,43 |
| Dispersivité longitudinale | m | 0,01 |
| Dispersivité transversale | m | 0,001 |
| Saturation Irréductible en eau dans la couche 1-25 Swr | - | 0,15 |
| Saturation Irréductible en eau dans la couche 26-30 Swr | - | 0,17 |
| Saturation résiduelle en NAPL du sable H2F en ZNS | - | 0,025 |
| Saturation résiduelle en NAPL du sable H1F en ZNS | - | 0,04 |
| Saturation résiduelle en NAPL du sable H2F en ZS | - | 0,06 |
| Saturation résiduelle en NAPL du sable H1F en ZS | - | 0,08 |
| Conditions aux limites et initiales | | |
| Pression de référence du gaz à la surface du sol | bar | 1 |
| Charge hydraulique fixée à la limite amont | m | 1,508 |
| Charge hydraulique fixée à la limite aval | m | 1,378 |

Avant de simuler l'infiltration du mélange TCE/PCE à travers la zone non saturée, il convient d'abord de reproduire convenablement le profil hydrique qui présente une variabilité spatiale (en profondeur) et temporelle.

Un choix judicieux des paramètres α et n de van-Genuchten est nécessaire pour reproduire au mieux l'évolution des saturations en eau mesurées. Pour le sable moyen, les paramètres ont été calculés dans le cadre des travaux menés précédemment (Benremita, 2002; Bohy, 2003), il reste donc à estimer les paramètres de la couche superficielle (sable fin), lesquels vont être déterminant dans la bonne reproduction de la zone fortement saturée en eau. Dans ce but, trois différentes approches ont été testés pour déterminer ces paramètres.

Dans le cadre de la thèse de Beydoun (2005), une expérience en colonne de laboratoire remplie de sable H1F et équipée de sondes TDR et de capteurs de pression a été effectuée (Figure 4-25).

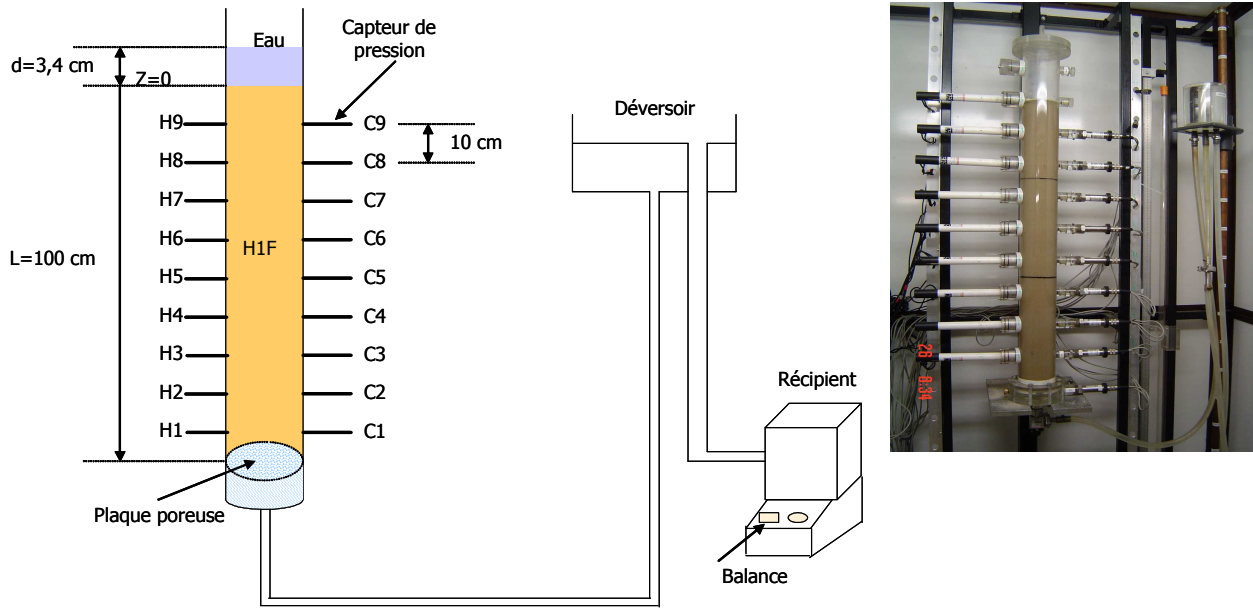


Figure 4-25: colonne d'expérience pour la détermination des paramètres α et n

Les paramètres hydrodynamiques du sable fin sont ensuite estimés par approche inverse (Beydoun et Lehmann, 2006), en utilisant les mesures d'une expérience de drainage.

La deuxième approche repose sur la base de données du code de calcul hydrus 1-D. En effet, la valeur de la conductivité hydraulique déterminée à l'aide d'un essai en colonne et les données du fournisseur concernant le sable H1F ont été utilisés pour définir un sable qui se rapproche de ces caractéristiques. La base de données de Hydrus fournit ensuite le couple (α, n) approprié.

Enfin, nous avons procédé par calage de la courbe $P_c=f(S)$ de van Genuchten avec celle déterminée à partir des profils hydriques mesurés sur SCERES (Figure 4-26).

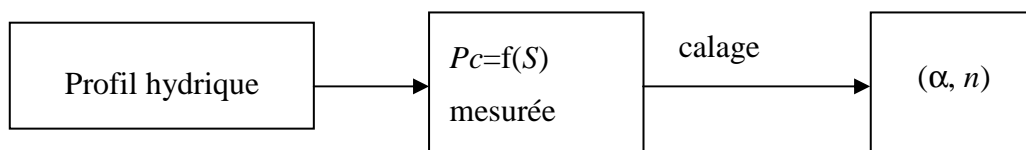


Figure 4-26: Principe de détermination des paramètres α et n par calage

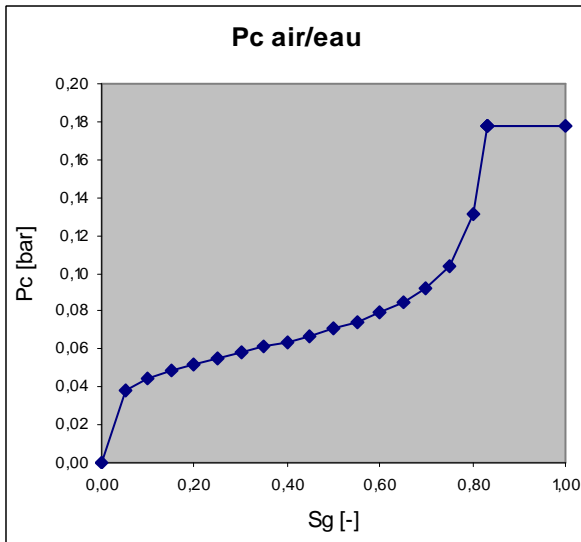
Le Tableau 4-9 résume les différents paramètres hydrodynamiques obtenus et les valeurs de perméabilités relatives et pressions capillaires correspondantes.

Tableau 4-9: les paramètres hydrodynamiques utilisés

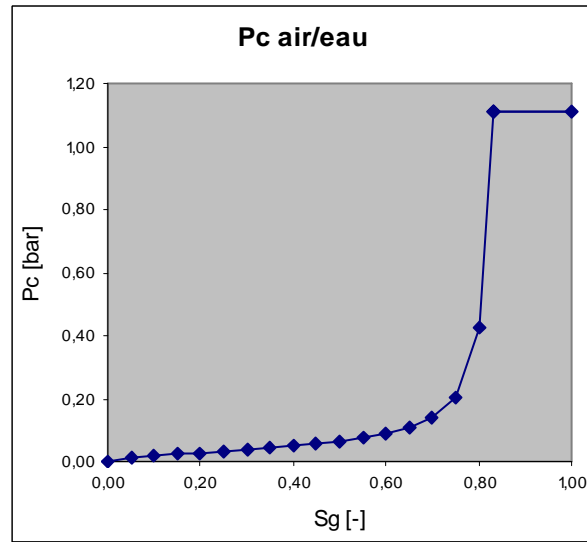
| Paramètres | Sable moyen | Sable fin | | |
|--|-------------|------------------------|----------------------------|---------------------|
| | | Approche expérimentale | Base de données Hydrus 1-D | Approche par calage |
| Van Genuchten : α [cm^{-1}] | 0.145 | 0.016 | 0.0281 | 0.0101 |
| n | 2.68 | 5.33 | 2.3318 | 13 |
| Perméabilité relative maximale de la phase aqueuse à saturation résiduelle en NAPL (K_{rwmax}) | 0.49 | 0.65 | 0.4 | 0.73 |
| Perméabilité relative de la phase gazeuse à saturation résiduelle en NAPL (K_{rgmax}) | 0.08 | 0.74 | 0.85 | 0.67 |
| Pression capillaire maximale pour un système gaz/eau (bars) à une saturation irréductible en eau +0.01 | 0.04 | 0.29 | 1.85 | 0.16 |
| Pression capillaire minimale pour un système gaz/eau (bars) | 0 | 0 | 0 | 0 |

Dans la Figure 4-27 sont présentées les courbes $p_c=f(S)$ du sable fin (H1F) obtenues avec les différents paramètres et du sable moyen (H2F) pour un système diphasique eau/air et calculées à partir de l'équation 2-22. Dans un tel système la pression capillaire est fonction de la saturation en gaz, qui varie entre S_{org} et $(1 - S_{wr})$. Il est important de signaler que SIMUSCOPP ne tient pas compte du phénomène d'hystérésis. Les autres courbes de pression capillaires et de perméabilités relatives en fonction de la saturation en eau figurent dans l'annexe 2.

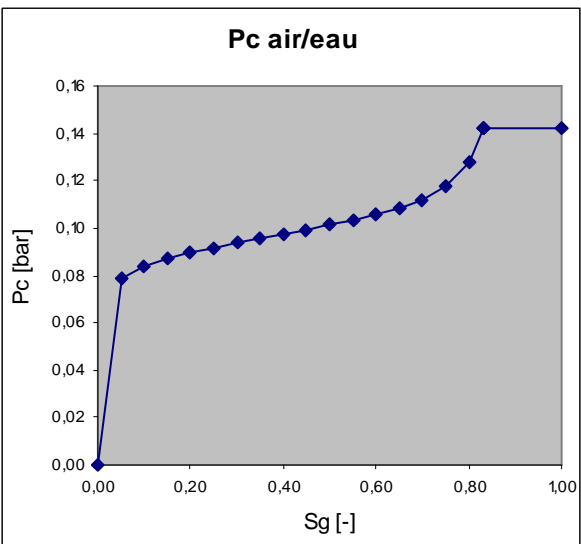
Il est à noter que les courbes sont fortement sensibles au couple (α, n) utilisé. La pression capillaire maximale du sable fin est toujours supérieure à celle du sable moyen indépendamment de l'approche utilisée et la valeur la plus élevée (~5 fois) est calculée avec le couple (α, n) obtenu avec la base de données de Hydrus 1-D.



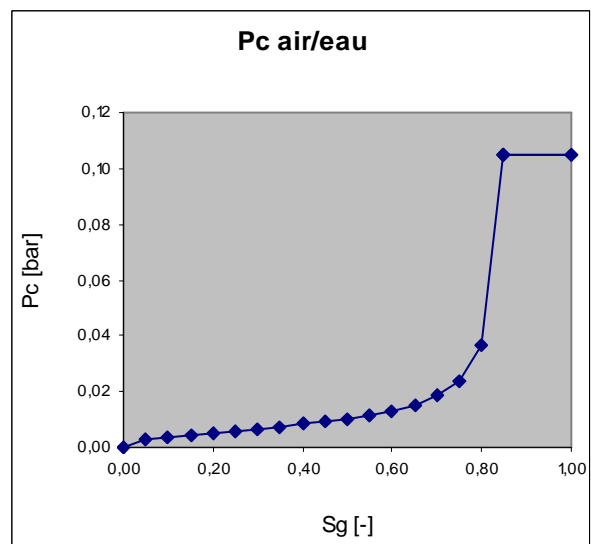
a) H1F : Approche expérimentale



b) H1F : Approche base de données Hydrus



c) H1F : Approche par calage



d) H2F

Figure 4-27: Courbes de pression capillaire

La Figure 4-18 présente les différents profils hydriques obtenus en utilisant les valeurs des paramètres hydrodynamiques du tableau 4-9. Il s'avère que la saturation maximale enregistrée au niveau de la zone fortement saturée en eau est relevée 5 cm plus bas sur les profils simulés par rapport à celui mesuré. Ceci est due à la distribution du champ électromagnétique de la sonde de mesure TDR qui s'effectue autour des plats en aluminium dont la longueur est de 175 mm. Par conséquent, les valeurs enregistrées par la sonde ne sont qu'une moyenne sur toute la hauteur des plats.

Par ailleurs, la saturation maximale de l'ordre de 93 % (surestimation de ~25 % de la valeur mesurée) est enregistrée avec les paramètres calés, ce qui correspond au courbe $pc=f(S)$ caractérisée par la plus faible valeur maximale de la pression capillaire et vice versa. En effet, avec les paramètres Hydrus-1D une saturation maximale en eau est obtenue dans la zone non saturée de 60 % (sous-estimation de 15 % de la valeur mesurée) ce qui coïncide avec la courbe $pc=f(S)$ indiquant la valeur la plus élevée de la pression capillaire.

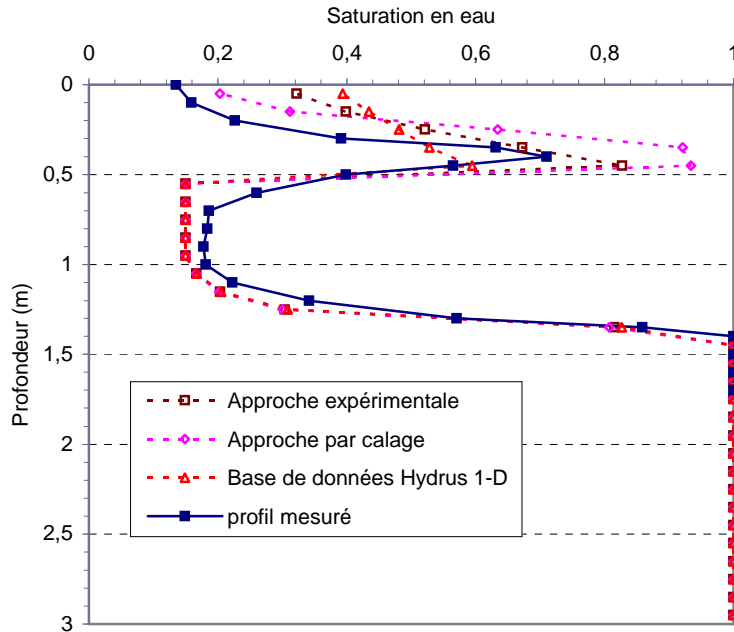


Figure 4-28: Evolution des profils hydriques mesuré et simulés utilisant les différentes approches

4.9.3 Migration du mélange TCE/PCE

La source de pollution a ensuite été créée en infiltrant simultanément du TCE et du PCE de façon uniforme en respectant le volume, la durée (40 minutes) et l'aire d'infiltration. Lors de cette étape de simulation, la géométrie détaillée des points d'injection du dispositif expérimental n'a pas été prise en compte. Néanmoins, comme nous travaillons sur la moitié du bassin, le volume total de polluant mis en place dans le modèle doit être divisé par 2, à savoir 3724 ml. Dans les cellules sources un débit de $0.0819 \text{ m}^3/\text{j}$ pour le TCE et de $0.0441 \text{ m}^3/\text{j}$ pour le PCE a été imposé de façon uniforme afin de respecter la fraction massique de 65 % pour le TCE et de 35 % pour le PCE.

Sur la Figure 4-29 sont présentées en coupes longitudinale et transversale la distribution des saturations du polluant un jour après l'injection obtenus avec les paramètres expérimentaux. Il est à noter que même en injectant simultanément sur les mêmes cellules un débit de TCE et de PCE, la distribution du polluant simulée avec SIMUSCOPP est hétérogène. Le corps d'imprégnation est caractérisé par une saturation en polluant proche de la saturation résiduelle en zone non saturée jusqu'à une profondeur de 1,25 m. Au delà, à l'encontre du domaine plus saturé en eau (frange capillaire) une accumulation du polluant est observée atteignant un maximum sous le centre du dispositif d'injection. Ce résultat est dû au faible effet des forces capillaires au centre.

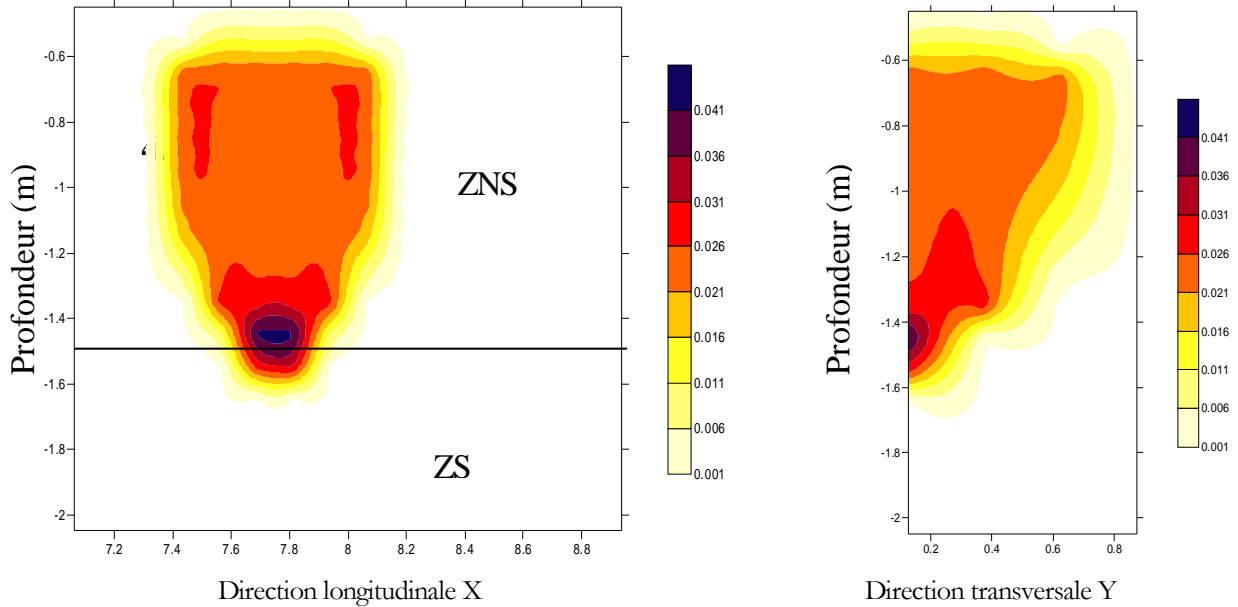


Figure 4-29 : Coupes longitudinale et transversale de la distribution des saturations en polluant, 1 jour après l'injection

4.9.4 Transfert de TCE/PCE

Sur le plan de la propagation des vapeurs, sachant que le mécanisme le plus important qui régit le transport des vapeurs dans la zone non saturée et vers l'atmosphère est la diffusion, la tortuosité du milieu poreux est dans ces conditions expérimentales un facteur prépondérant dans la mesure où il conditionne le coefficient de diffusion effectif dans l'air du sol D_{eg} . Les simulations numériques avec SIMUSCOPP ont été effectuées sur la base du profil de tortuosité du milieu poreux qui a été calculé suivant le modèle Penman-Millington-Quirk.

Par la suite, trois simulations ont été effectuées avec les courbes p_c - S - Kr obtenues respectivement en se basant sur les différents couples de paramètres de van Genuchten afin d'étudier l'influence de ces courbes sur le transfert de TCE/PCE.

La Figure 4-30 présente les profils de concentrations en vapeurs de TCE mesuré et simulés en utilisant les différentes approches à 7 et 77 jours. La meilleure reproduction est obtenue avec les paramètres Hydrus 1-D. En effet, en observant le profil hydrique simulé (Cf. Figure 4-28) avec ces paramètres, la présence de la plus faible saturation maximale en eau au niveau de l'interface entre les sables fin et moyen favorise une évacuation des vapeurs vers l'atmosphère.

Cependant, les profils hydriques simulés avec les autres paramètres indiquent une surestimation de la saturation maximale en eau au niveau de la zone fortement saturée en eau ce qui empêche le transfert des vapeurs vers la surface du sol et engendre ainsi une forte surestimation des concentrations au-dessous de la couche de sable fin en fonction du temps.

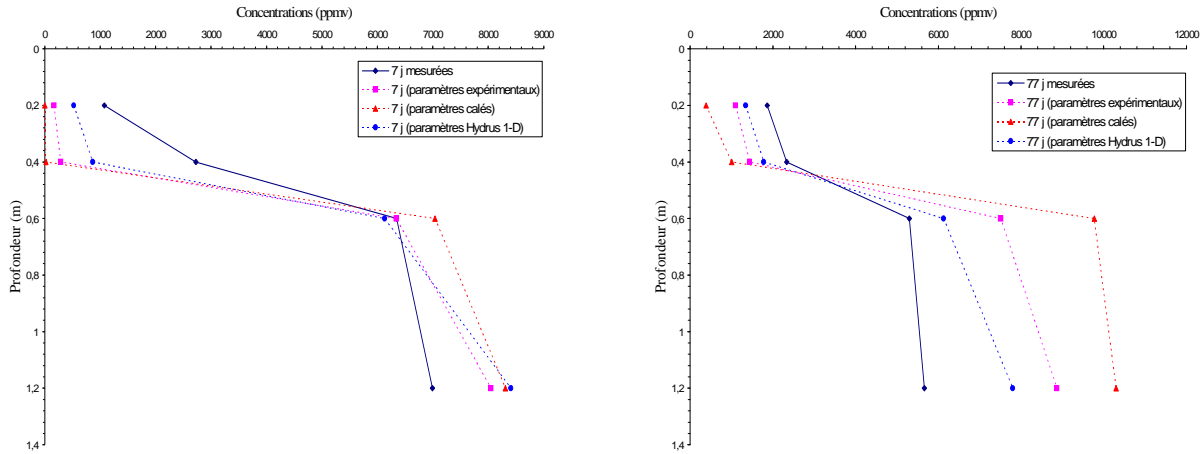


Figure 4-30: Profils de concentrations en vapeurs de TCE mesurées et simulés

Par ailleurs, la tendance générale (Figure 4-30) montre que l'écart relatif diminue dans la couche de sable fin et augmente en profondeur en fonction du temps. Ce constat est souligné par la Figure 4-31 qui montre l'évolution des concentrations en vapeurs de TCE mesurée et simulées à 0.4 m et à 0.6 m de profondeur moyennant les paramètres de hydrus 1-D. Les concentrations simulées sont décalées par rapport à celles observées ce qui est particulièrement significatif à la profondeur de 0.4 m. Ceci est dû au fait que SIMUSCOPP tient compte d'un équilibre thermodynamique entre les phases gazeuse et aqueuse. Par conséquent, et en présence d'une saturation en eau importante, une grande quantité des vapeurs va se dissoudre.

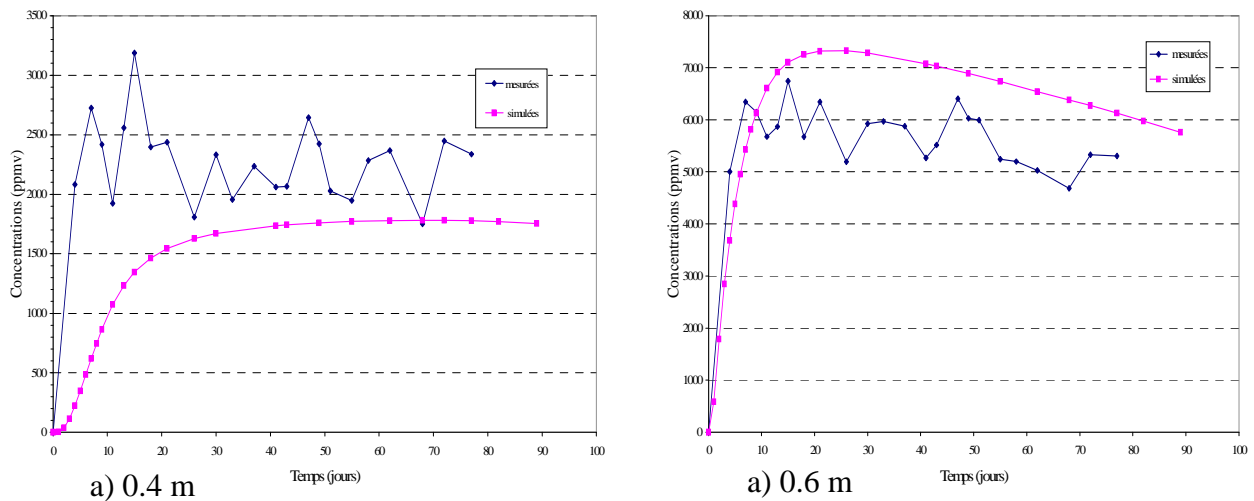


Figure 4-31: Evolution des concentrations en vapeurs de TCE à 0.4 m et à 0.6 m de profondeur sur l'axe à 1 m à l'aval de la source

La Figure 4-32 présente les profils de concentrations en vapeurs de PCE mesuré et simulées à 7 et 77 jours après l'injection du mélange TCE/PCE. Contrairement au TCE, à 7 jours une sous-estimation des concentrations est observée au niveau de toutes les profondeurs. La meilleure reproduction générale est obtenue avec les paramètres de Hydrus 1-D. Il est à noter que l'écart entre les profils mesuré et simulés diminue en fonction du temps. Par conséquent, une bonne reproduction du profil de concentrations de PCE est obtenue à 77 jours moyennant l'approche Hydrus.

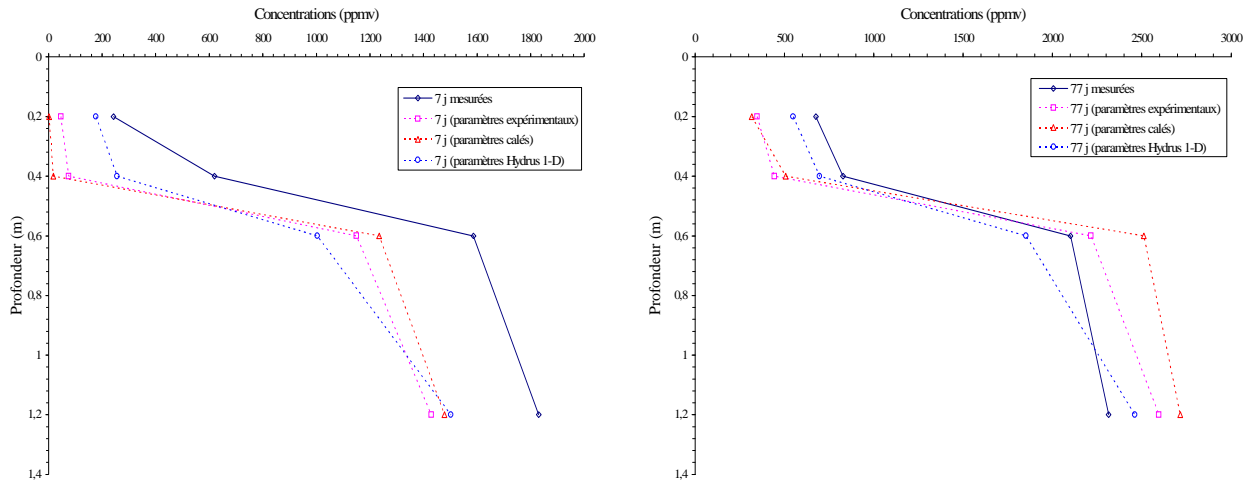


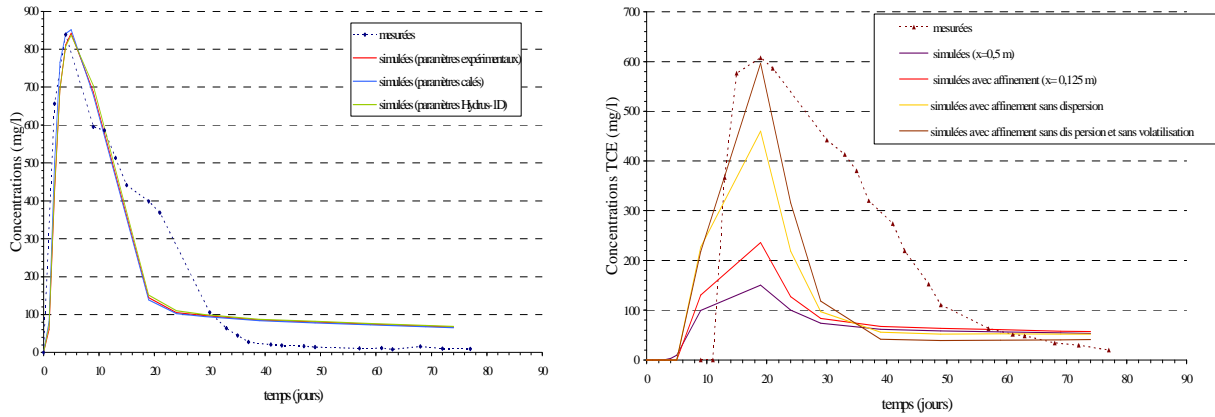
Figure 4-32: Profils de concentrations en vapeurs de PCE mesurées et simulées à 7 et 77 jours

Enfin, des profils de gaz de TCE et de PCE simulés montrent la présence d'un faible gradient de concentrations entre 0,6 m et 1,2 m de profondeur, qui sont dû au fait que les vapeurs piégées au-dessous de la couche peu perméable tendent à se répartir uniformément en profondeur. Par ailleurs, Mendoza et McAlary (1990) ont montré des résultats numériques similaires dans le cas d'une surface de sol imperméable. Par ailleurs, un gradient important de concentrations s'établit entre 0,6 m et 0,4 m de profondeur qui tend à diminuer entre 0,4 m et 0,2 m.

Les résultats de la simulation numérique avec les paramètres Hydrus 1-D numérique reproduisent correctement les profils mesurés bien que des écarts importants sont observés à 0,4 m et 1,2 m de profondeur. Ceci peut être expliqué par le fait que la saturation en eau est élevée au niveau du profil hydrique simulé. Toutefois, des ajustements sur le profil de tortuosité et la température moyenne pourront améliorer ces résultats.

La Figure 4-33 a présente les évolutions de la concentration en TCE dissous mesurée et simulées à 1,55 m de profondeur sur l'axe à 1 m de la source. Du point de vue de transport du TCE dissous dans la zone saturée, les paramètres (α , n) utilisés ont peu d'incidence sur l'évolution des concentrations en OHV dissoutes. Les courbes simulées se superposent quasiment et présentent le même pic de TCE correspondant environ à la valeur de solubilité effective dans le mélange avec une légère variation suivant les paramètres de van Genuchten (entre 837 mg/l et 850 mg/l). Cependant, un écart non négligeable entre simulation et observation est remarqué se traduisant par un retard au niveau de l'apparition des traces dissoutes de TCE simulées jusqu'à 15 jours et une longue traînée. Ceci pourrait être dû à une sous estimation des vitesses de migration de la phase huile et à sa répartition dans la zone saturée.

La Figure 4-33 b montre l'évolution des concentrations en TCE dissous mesurées et simulées à 1,55 m de profondeur et à 6 m en aval de la source fonction de différents paramètres qui interviennent dans la simulation numérique. Les concentrations maximales simulées sont fortement sensibles au maillage (diffusion numérique), à la dispersion et à la volatilisation. Cependant, la masse obtenue en intégrant les courbes simulées sous-estime celle mesurée, ce qui est probablement due à une zone source simulée dans la nappe moins importante que dans l'expérience.



a)

b)

Figure 4-33: Evolution des concentrations en TCE dissous mesurées et simulées sur l'axe à 1.55 m de profondeur (a) à 1 m et (b) à 6 m en aval de la source

La Figure 4-34 suivante présente l'évolution des concentrations en TCE et en PCE mesurées et simulées à 1.55 m de profondeur sur l'axe et à 1 m de la source. Elle montre que la modélisation numérique reproduit bien la dissolution sélective observée de deux composés organiques.

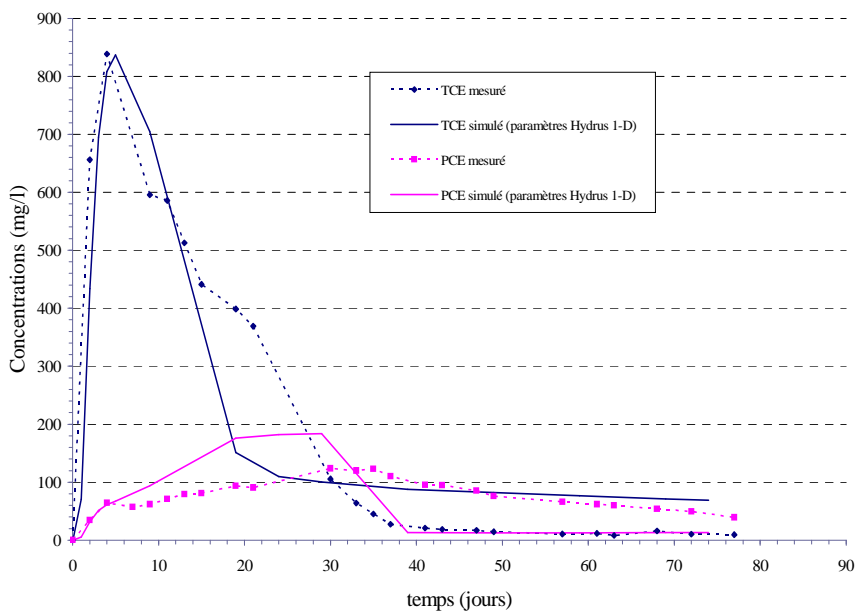


Figure 4-34: Evolution des concentrations de TCE et de PCE mesurées et simulées

4.9.5 Effet du maillage et du mode d'injection

Le maillage a été modifié afin de pouvoir comparer les deux modes d'injection possibles. Le premier mode d'injection déjà étudié consiste à injecter d'une manière homogène sur des cellules juxtaposées un débit de TCE et de PCE correspondant aux observations, le second est basé sur une injection sous forme de multipoints dans le but de se rapprocher du mode d'injection expérimental. Travaillant sur la moitié du bassin, 15 cellules sources ont été utilisées correspondant à la moitié du nombre des tubes composant le dispositif d'injection.

Le taille des mailles au niveau de l'aire d'infiltration a été réduit à 5 cm × 5 cm dans un premier temps et à 2 cm × 2 cm en second temps et ce, dans le but d'obtenir un corps d'imprégnation hétérogène conformément aux observations. De plus, étant limité en nombre de mailles, un maillage écossais a été utilisé avec seulement un sous maillage au niveau de la zone source représenté pour chaque cas étudié (Figure 4-35).

Le maillage vertical a aussi été affiné entre 0.5 m et 1.1 m de profondeur avec des couches d'une épaisseur de 5 cm afin de diminuer la diffusion numérique et avoir plus de précision pour simuler la migration du mélange TCE/PCE.

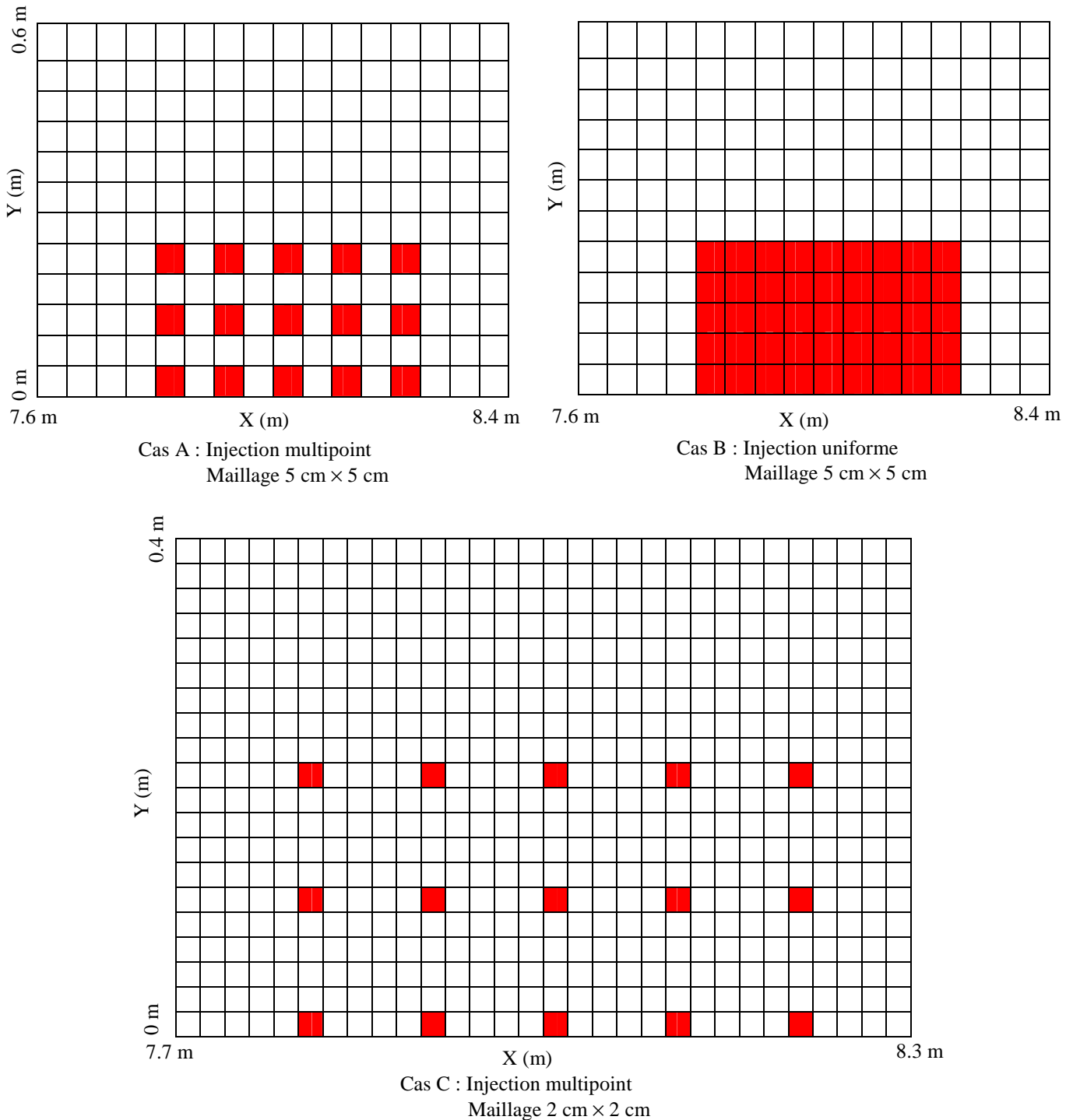


Figure 4-35: Différents maillages sources et modes d'injection

La Figure 4-36 présente la distribution des saturations en polluant en coupes horizontales (X-Y) au niveau de la couche d'injection du mélange située à 0.675 m de profondeur, 1 jour après l'injection. Il est à noter que l'hétérogénéité de la répartition des saturations paraît plus prononcée pour le cas C et ce, étant donné qu'une distance plus importante sépare les cellules sources. Un étalement du front plus important vers l'aval est observé pour les cas A et B (faible pour le cas C), il peut être attribué à la technique d'interpolation utilisée (kriging), la taille des mailles est multipliée par 4 à partir de X=8.4 m.

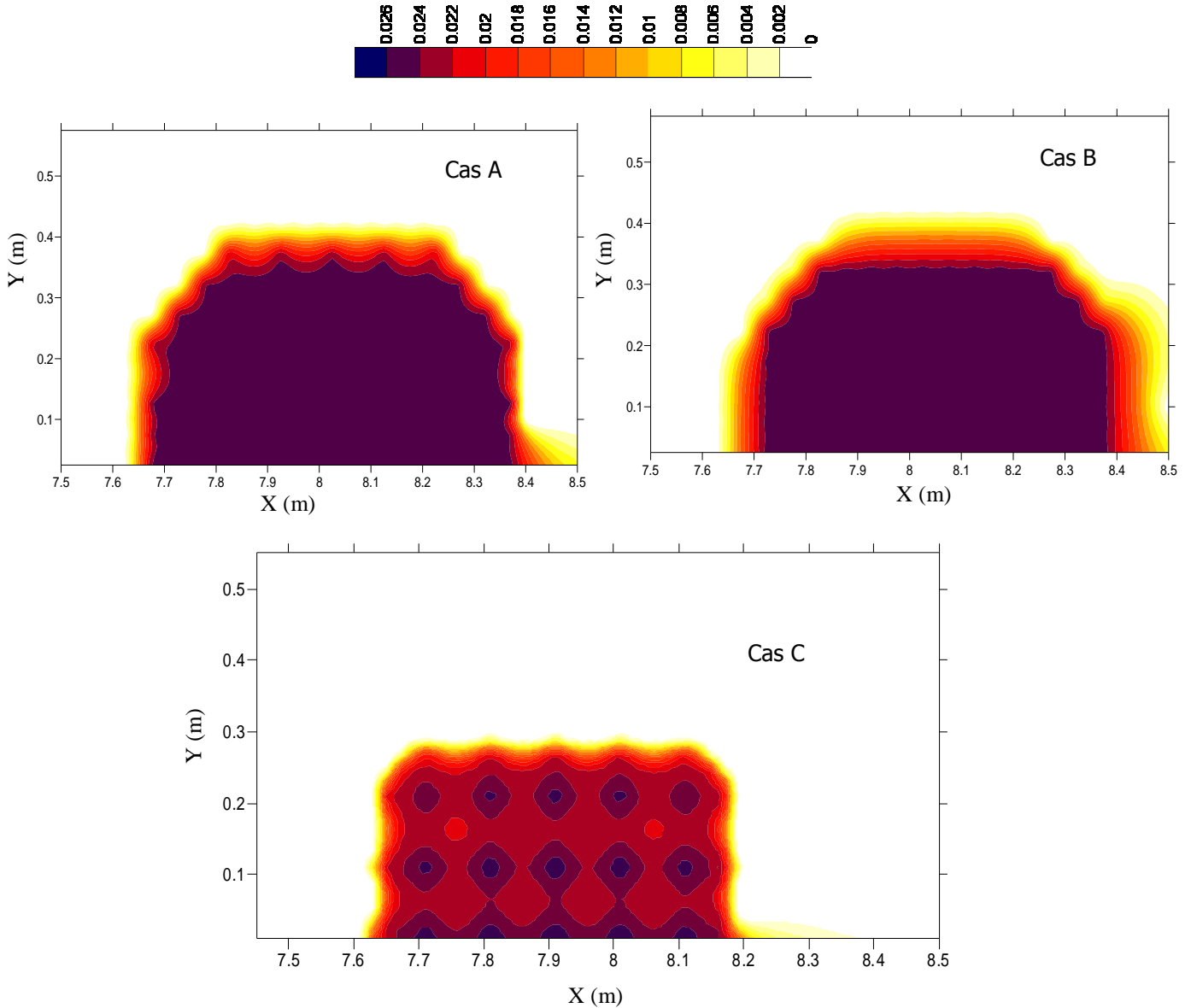


Figure 4-36: Répartition des saturations en polluant au niveau de la couche d'injection

Cependant, la distribution des saturations en polluant tend à s'homogénéiser pour les différents cas étudiés au niveau des couches inférieures. Ce résultat pourrait être attribué à la domination des forces capillaires par rapport aux forces de gravité et l'homogénéité du milieu poreux. En effet, les coupes verticales (X-Z) de la zone source présentées par la Figure 4-37 montrent que la distribution des saturations pour les différents cas d'études est presque la même.

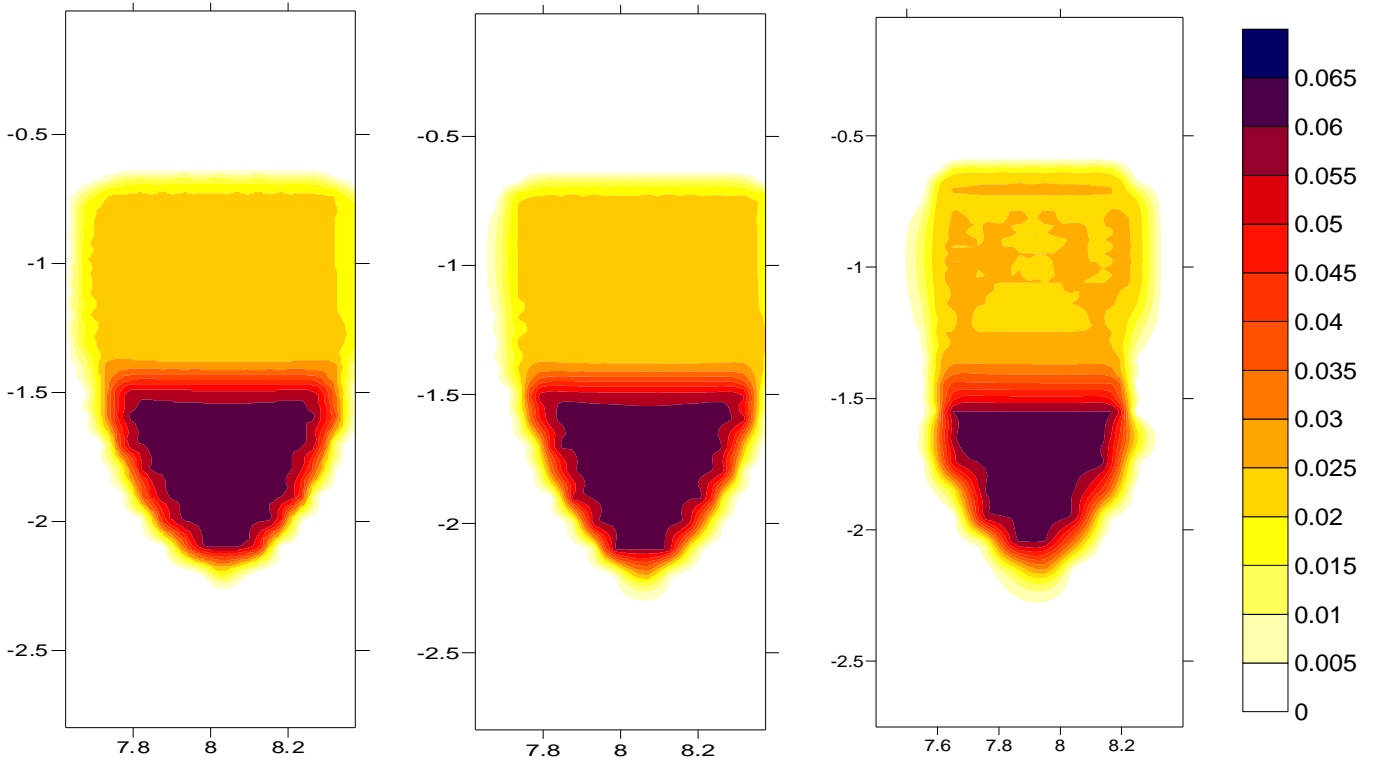


Figure 4-37: Coupe verticale (X-Z) de la répartition des saturations en NAPL

La Figure 4-38 présente l'évolution des concentrations en TCE et PCE dissoutes mesurées et simulées pour les différents cas d'études sur l'axe, à 1 m en aval du centre de la zone source et à 1.55 m de profondeur. Elle montre qu'en se rapprochant des conditions expérimentales des écarts entre les résultats simulés et observés augmentent. Les cas A et B se ressemblent. Un palier de concentration de TCE (831 mg/l) est maintenu jusqu'à 30 jours, puis les concentrations chutent progressivement. Quant au cas C, le palier de concentration se situe à 890 mg/l qui est proche de la valeur à l'équilibre (910 mg/l) et dure jusqu'à 40 jours. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en minimisant la diffusion numérique (maillage plus fin), une masse de polluant plus importante se trouve à 1.55 m de profondeur. Il est à noter que la chute des concentrations dans le cas C est plus rapide que les cas A et B, ce qui ressemble à un "front de dissolution" se déplaçant uniformément.

Par ailleurs, le comportement du PCE obéit à la loi de Raoult. Les concentrations en PCE dissoutes n'augmentent que lorsque celles en TCE diminuent.

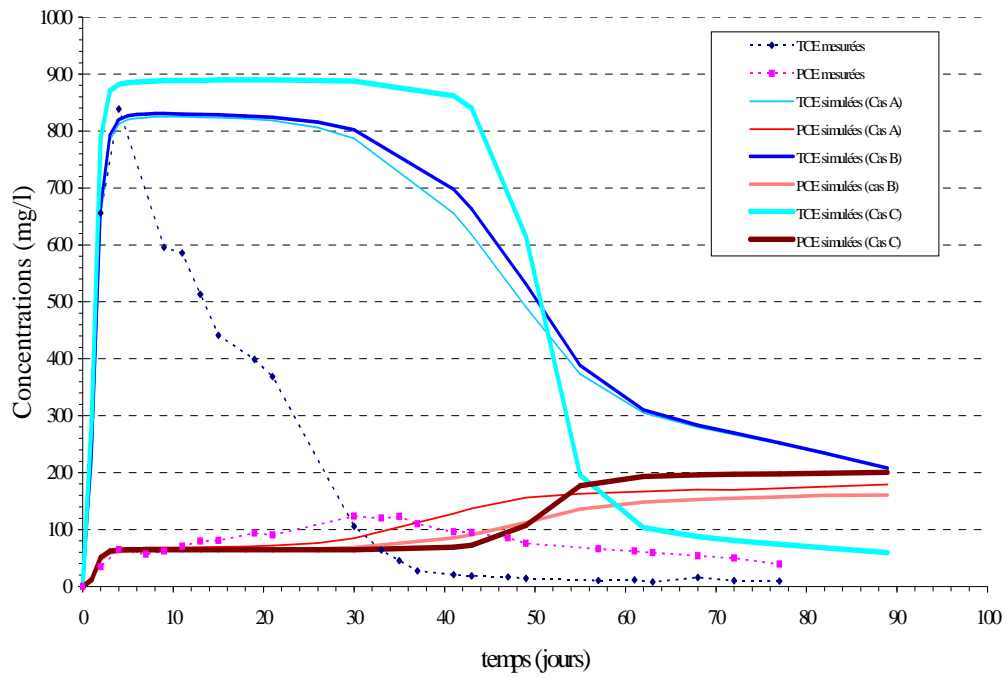


Figure 4-38: Evolution des concentrations en TCE et en PCE dissous mesurées et simulées pour les différents cas d'études

Chapitre 5 . Quantification de l'influence des hétérogénéités locales dans SCERES sur le transfert d'un mélange de TCE/PCE

5.1 Déroulement de l'expérience

Afin de déterminer l'influence des hétérogénéités locales sur les mécanismes de transfert d'un mélange de OHV en milieu souterrain, des travaux ont été entrepris sur le bassin SCERES avant le démarrage de l'expérience. Ces travaux consistaient en l'excavation de sable (H1F+H2F) et l'insertion de deux blocs de sable H1F au cœur du milieu principal formé par du sable H2F aux profondeurs 0.78 m et 1.48 m, et ceci au niveau de la zone prévue pour l'injection du mélange TCE/PCE. Le bloc supérieur de dimensions 1 m × 1 m × 0.5 m est placé à cheval sur les zones non saturée et saturée et le bloc inférieur de dimensions 2 m × 2 m × 0.8 m est inséré dans la zone saturée (Figure 5-1). Ces deux blocs sont situés à 7.5 m du bac amont sur l'axe longitudinal. L'objectif de cette configuration est d'obtenir une forte rétention et une hétérogénéité dans la répartition de la zone source, et ceci pour se placer dans une situation plus proche des conditions d'un site réel.

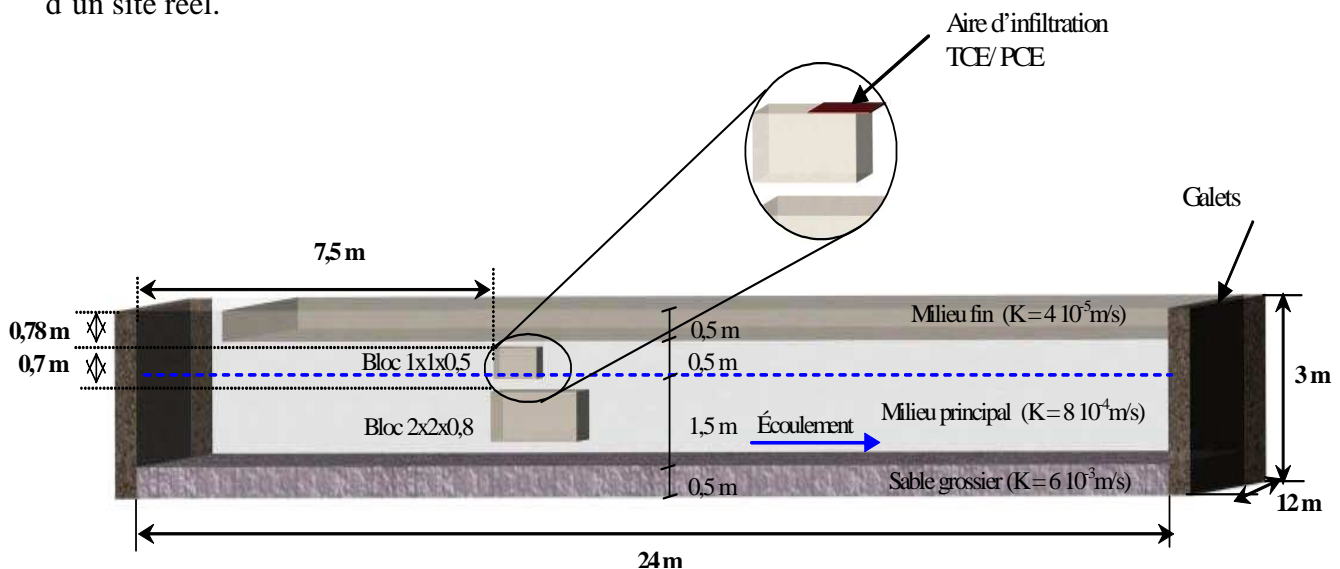


Figure 5-1: Configuration du bassin pendant le déroulement de cet essai

Au cours de ces travaux, ont été mis en place un tube d'accès TDR (TDR3) destiné à des mesures de profil hydrique et traversant les deux blocs, et un puits (puits A) placé à 70 cm en aval du 2^{ème} bloc destiné à tester différentes techniques de prélèvements multi-niveaux (Figure 5-2).

Enfin, la totalité du milieu de SCERES a été saturée en eau par imbibition. L'opération de drainage appliquée par la suite jusqu'au niveau statique retenu à 0.95 m de profondeur a permis, comme dans l'essai précédent, l'obtention de l'eau capillaire suspendue due à la différence de perméabilité et de porosité entre le milieu principal (sable H2F) et la couche superficielle (sable H1F). Après la stabilisation des conditions hydrodynamiques, nous avons obtenu une épaisseur moyenne de la zone saturée de 2.05 m, le gradient hydraulique adopté est de 0.6 % ce qui correspond à une vitesse réelle moyenne de 0.7 m/j et un débit d'écoulement de 1.2 m³/h. L'injection du mélange TCE/PCE a été effectuée le 04/10/2004 et le suivi a duré 500 jours environ.

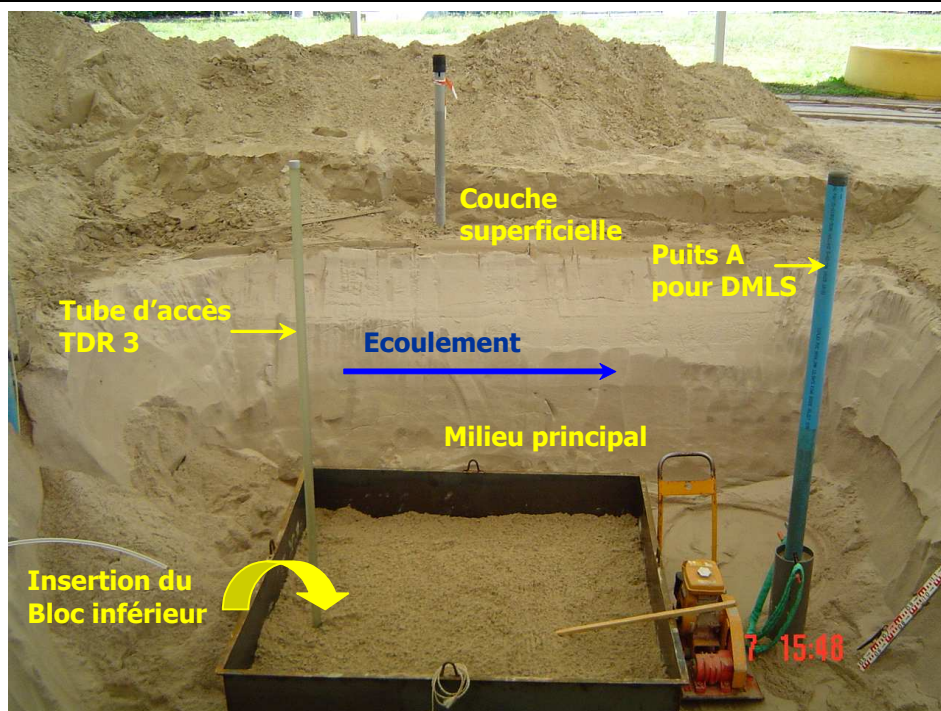


Figure 5-2: Emplacement du tube d'accès TDR3 et du puits A par rapport au bloc inférieur

La température moyenne relevée pendant les premiers jours de l'essai est de 10°C en ZNS et de 12°C dans la ZS jusqu'à fin mars 2005 (t = 180 jours). Une variation importante de la température a été enregistrée étant donnée la longue durée de l'expérience.

Le volume de 7.3 litres a été injectée à 76 cm de profondeur, à proximité de la surface supérieure du premier bloc. Comme le déversement se fait dans la zone non saturée, le dispositif composé de 31 tubes d'injection a été utilisé (Cf. 2.3.3.1). Le centre de la source est situé sur l'axe longitudinal à 8.25 m du bac amont de manière à favoriser l'infiltration du mélange TCE/PCE vers le 2^{ème} bloc.

La quantité totale déversée est de 11.3 kg composée de 65 % de TCE et de 35 % de PCE. Elle a été fixée en se fondant sur les résultats des valeurs de saturations résiduelles du mélange TCE/PCE obtenues en laboratoire à partir des essais en colonne effectués avec le milieu représentant le bloc et le milieu principal.

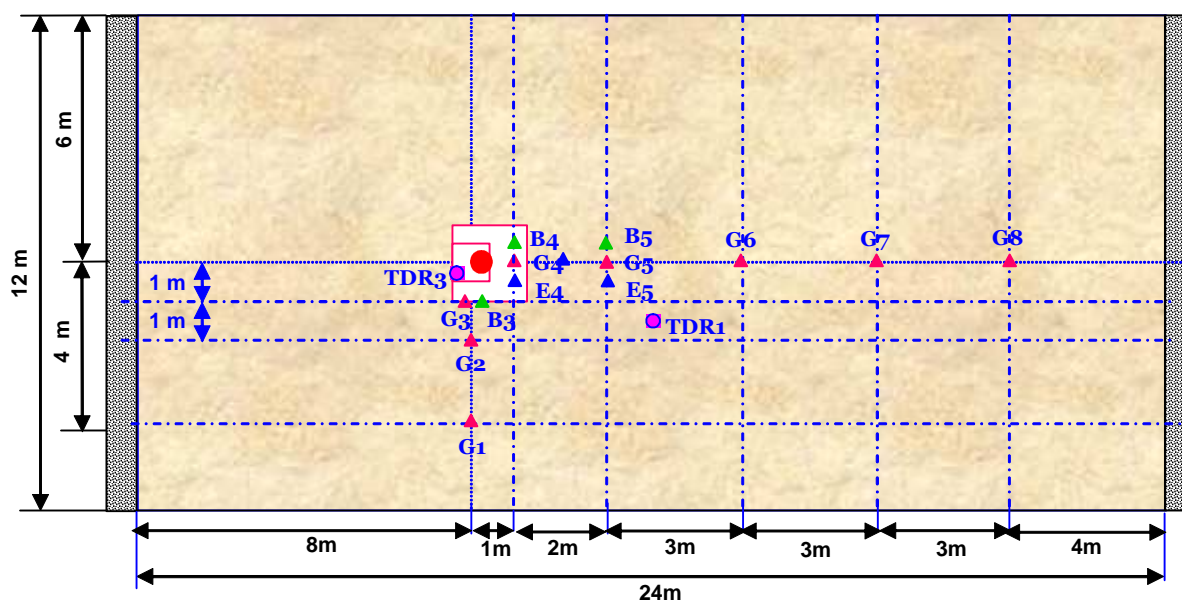
Les caractéristiques de la source et les valeurs de concentrations d'équilibre et de pressions de vapeur effectives à la température moyenne sont résumées dans le Tableau 5-1 :

Tableau 5-1: Caractéristiques du mélange TCE/PCE à 10°C

| | TCE | PCE |
|---|-------|--------|
| Masse (g) | 7284 | 4008.7 |
| Concentration d'équilibre dans le mélange (mg/l) | 845 | 75 |
| Pression de vapeur à l'équilibre dans le mélange (ppmv) | 30254 | 6675 |

Le réseau de capteurs déjà en place dans le bassin SCERES a été complété par des cannes de prélèvements dans la zone non saturée, la frange capillaire et la zone saturée afin d'assurer un meilleur suivi dans le temps et dans l'espace des OHV dissous dans la nappe et dans la phase gazeuse. La Figure 5-3 présente l'emplacement des points de prélèvements par rapport à la source. Le système de suivi comprend :

- 32 cannes gaz mises en place dans la zone non saturée afin d'explorer quatre profondeurs : deux dans la couche de sable fin à 0.2 m et 0.4 m et deux autres dans le milieu formé principalement par le sable H2F à 0.6 m et 0.75 m.
- 9 bougies poreuses ont été installées dans la frange capillaire à 0.8 m et 0.85 m et dans la zone renfermant de l'eau capillaire suspendue à 0.4 m de profondeur.
- 4 cannes fixes ont été utilisées pour prélever des échantillons d'eau de la nappe à 1.10 m et 1.35 m de profondeur. Des cannes mobiles ont aussi été placées à l'aval de la zone source pour explorer 5 profondeurs situées entre 1.10 m et 2.20 m pour réaliser des profils verticaux.



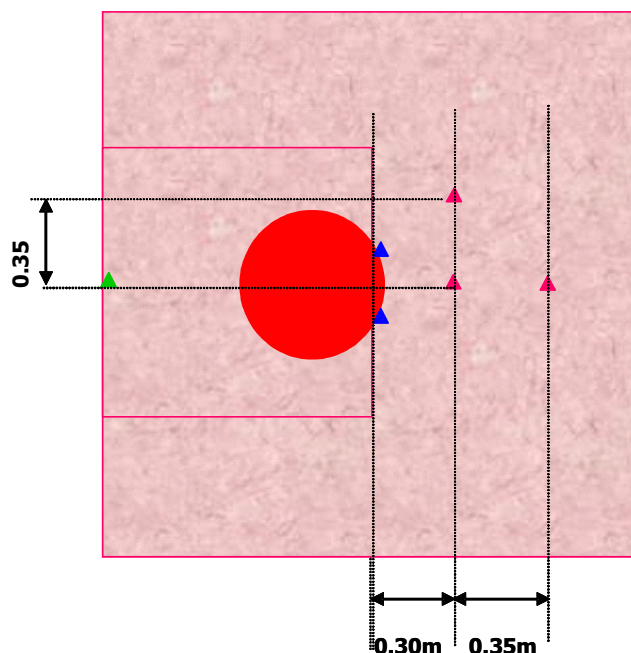
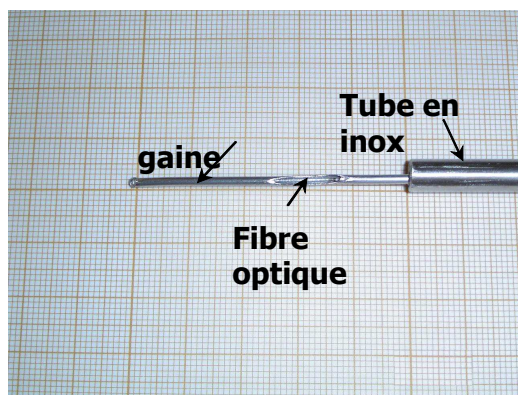
- Aire d'infiltration de la source ($\phi = 0.58$ m)
- ▲ Cannes – gaz dans la zone non saturée (4 profondeurs : 0.2m; 0.4m; 0.6m; 0.75m)
- ▲ Bougies poreuses (3 profondeurs : 0.35m; 0.8m; 0.85m)
- ▲ Cannes de prélèvements d'eau dans la nappe (3 à 5 profondeurs)
- Tube d'accès TDR

Figure 5-3: Vue schématique de dessus du bassin SCERES avec l'emplacement des points de prélèvements

Afin de garantir un meilleur suivi de la migration du polluant en phase dans l'aquifère, une nouvelle technique développée par l'équipe VEGAS de Stuttgart a été également testée. Cette technique repose sur l'utilisation des fibres optiques (FO) (Batereau et al., 2004). Huit FO ont été ajoutées au système de mesure permettant un suivi précis de la présence ou non de la phase OHV lors de l'infiltration du mélange TCE/PCE. Un protocole a été élaboré et respecté pour la mise en place de ces capteurs sur SCERES. A la réception des capteurs, les fibres optiques gainées en inox avaient 1.8 mm de diamètre, ce qui présentait une contrainte pour leur installation sur le bassin expérimental. Pour remédier à ce problème, les fibres gainées ont été enfoncées dans des tubes en

inox rigides de 6/3 mm et de 2 m de longueur (Figure 5-4). Des pré-trous de 10 mm de diamètre ont été faits avant la mise en place des capteurs. Au niveau de la zone source, les FO ont été enfoncées sous un angle de 45° afin d'éviter la perturbation de l'infiltration du polluant en phase.

Vue de dessus



- Aire d'infiltration de la source ($\varnothing = 0.58 \text{ m}$)
- ▲ FO (profondeur : 1.5m)
- ▲ FO (profondeur : 0.85m)
- ▲ FO installées à 45° (2 profondeurs: 1 m et 1.35 m)

Figure 5-4: Emplacement des fibres optiques par rapport à la zone source

5.2 Evolution du profil hydrique

La Figure 5-5 présente l'évolution du profil hydrique mesuré dans les tubes d'accès TDR1 et TDR3. Au niveau de la zone contenant l'eau capillaire suspendue "nappe perchée", la valeur de la saturation maximale mesurée au niveau de TDR3 ne représente que 55 % de celle relevée au niveau de TDR1. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à proximité de TDR3 une fosse a été creusée après l'abaissement du toit de la nappe afin de mettre en place le dispositif d'injection du mélange TCE/PCE ce qui a engendré une évaporation importante de l'eau et ainsi une baisse de la saturation en eau.

Les saturations en eau baissent progressivement en fonction du temps tout au long de l'essai (Cf. Figure 5-5). En effet, au niveau de la nappe perchée, les valeurs de la saturation maximale mesurées dans TDR1 à 148 jours, 219 jours et 498 jours ne représentent respectivement que 90 %, 80 % et 66 % de la valeur mesurée à 14 jours. Cette situation est due à l'effet conjugué de l'évapotranspiration et du drainage très lent.

Par ailleurs, dans le milieu formé par le sable H2F la saturation en eau mesurée au niveau de TDR1 diminue entre 0.60 m et 0.70 m de profondeur alors qu'elle augmente au niveau de TDR3. Ceci est probablement due à la position du premier bloc situé à 0.78 m de profondeur et qui retient plus d'eau. Il est également à noter que, dans ces conditions expérimentales et même à 498 jours de l'essai, la saturation en eau n'atteint pas la valeur de la saturation résiduelle en eau du sable H2F relevée dans l'essai précédent et qui est de l'ordre de 10 % à 209 jours.

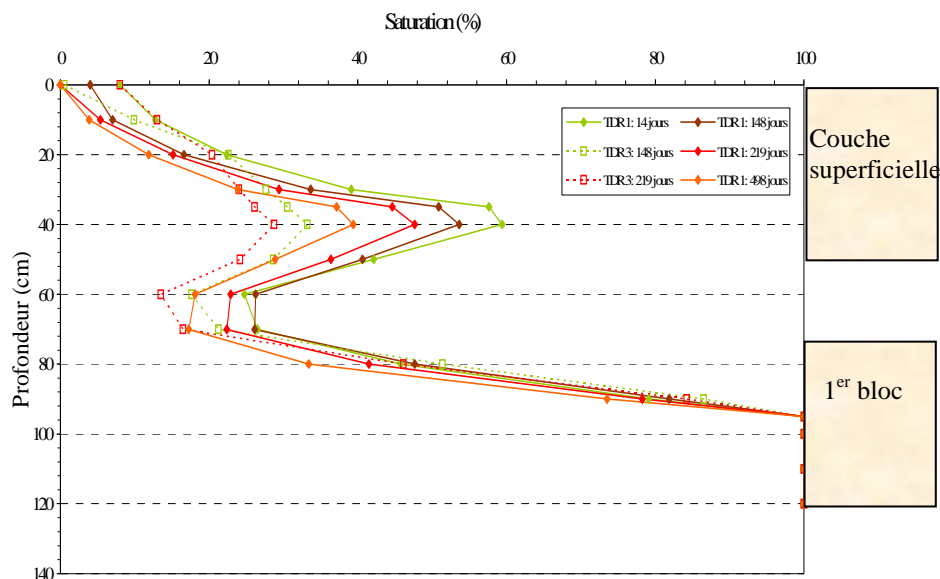


Figure 5-5: Evolution des profils hydriques mesurés dans les tubes d'accès TDR1 et TDR3

5.3 Modélisation de l'essai de traçage

Une solution de Amino G Acide a été injectée dans le bac amont. Le suivi de l'évolution du traceur dans le bassin a été assuré par un réseau de points de mesures spécifiques (Figure 5-6).

- Aire d'infiltration de la source ($\varnothing = 0.58 \text{ m}$)
- Prélèvements hors des blocs de faible perméabilité (1 profondeur : 1.35 m)
- ▲ Prélèvements dans l'axe des blocs de faible perméabilité (2 profondeurs : 1.35 m et 1.80 m)
- △ Prélèvements dans l'axe des blocs de faible perméabilité (1 profondeur : 1.35 m)
- ▲ Prélèvements influencés par le bloc et supposés hors corps d'imprégnation (1 profondeur : 1.80 m)
- Prélèvements gravitaires à partir des capteurs du niveau milieu (profondeur : 1.80 m)

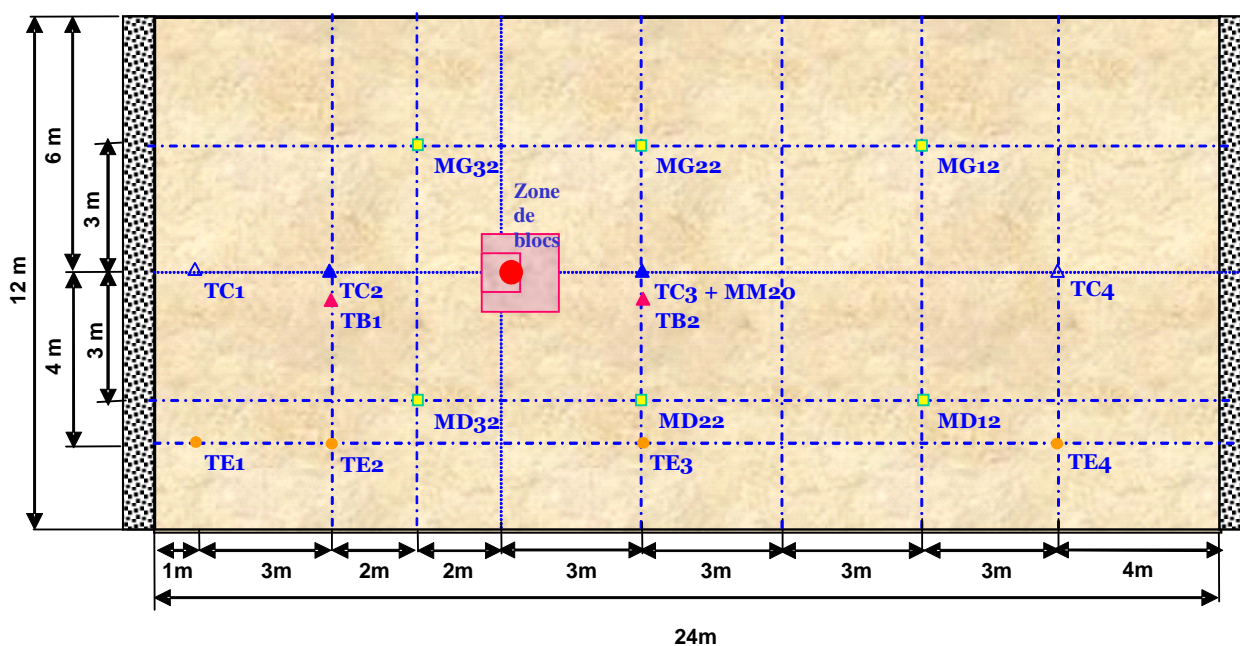


Figure 5-6: Emplacement des points de mesures des concentrations en traceurs

Quelques courbes représentant les fonctions d'entrée et de passage du signal au niveau des différents points d'observations figurent dans l'annexe 3.

Les principaux résultats de cet essai de traçage qui découlent de l'exploitation des courbes de sortie de traceurs sont résumés dans le Tableau 5-2. Ils indiquent une vitesse réelle variant entre 0.56 m/j (MG22) et de 0.72 m/j (MD22) avec une valeur moyenne de 0.62 m/j, proche de la vitesse estimée à partir du gradient hydraulique mesuré sur SCERES (0.6 m/j). Par ailleurs, nous constatons une différence entre les vitesses mesurées de part et d'autre de l'axe d'écoulement hors zone d'influence des hétérogénéités locales. En effet, les vitesses relevées sur les points de mesures situés du côté droit du bassin (MD32, MD22, MD12) varient entre 0.62 m/j et 0.72 m/j contre 0.56 m/j seulement du côté gauche du bassin (MG22, Cf. Tableau 5-2). Ceci pourrait être dû à un changement de structure survenu lors des grands travaux entrepris sur la bassin SCERES.

Les dispersivités apparentes présentées dans le Tableau 5-2 correspondent à des dispersivités "macroscopiques" dues au champs de vitesse non uniforme entre le point d'injection et celui de mesure.

Tableau 5-2: Résultats de l'essai de traçage

| Points d'observations | Distance du bac amont (m) | Vitesse moyenne (m/j) | Dispersivité apparente α_L (mm) |
|-----------------------|---------------------------|-----------------------|--|
| TC1 | 1 | 0,65 | 4,6 |
| TE1 | 1 | 0,88 | 9 |
| TB1 | 4 | 0,60 | 5,3 |
| TC2 (1,35 m) | 4 | 0,60 | 5,2 |
| TC2 (1,80 m) | 4 | 0,61 | 4,9 |
| TE2 | 4 | 0,66 | 3,9 |
| MG 32 | 6 | 0,59 | 33,1 |
| MD 32 | 6 | 0,62 | 6,7 |
| MG 22 | 11 | 0,56 | 21 |
| MD 22 | 11 | 0,72 | 16,4 |
| MM 20 | 11 | 0,67 | 292,5 |
| TB 2 | 11 | 0,74 | 27,1 |
| TC 3 | 11 | 0,60 | 59,6 |
| TE 3 | 11 | 0,59 | 33,2 |
| MG 12 | 17 | 0,61 | 40,5 |
| MD 12 | 17 | 0,64 | 9 |
| TC 4 | 20 | 0,60 | 117,2 |
| TE 4 | 20 | 0,60 | 19,7 |

La modélisation de cet essai de traçage a été élaborée dans le cadre d'un stage de fin d'étude (Negrazus, 2005) moyennant le code de calcul MODFLOW/MT3DMS. Le calage de la conductivité hydraulique a montré que les valeurs sont différentes de celles initialement déterminées au laboratoire. Les principaux résultats de la modélisations figurent dans le Tableau 5-3.

Tableau 5-3: Résultats de la modélisation de l'essai de traçage

| | Sable H2F Gauche | Sable H2F droite | Sable H1F | Sable grossier (couche drainante) |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------------|
| Conductivité hydraulique (m/s) Laboratoire | $8 \cdot 10^{-4}$ | $8 \cdot 10^{-4}$ | $5 \cdot 10^{-5}$ | $6 \cdot 10^{-3}$ |
| Conductivité hydraulique (m/s) Calée | $5 \cdot 10^{-4}$ | $5.7 \cdot 10^{-4}$ | $3.3 \cdot 10^{-5}$ | $8 \cdot 10^{-3}$ |

5.4 Transfert du mélange TCE/PCE

5.4.1 Transfert des vapeurs de TCE/PCE dans la zone non saturée

La Figure 5-7 présente l'évolution des concentrations de TCE sur l'axe à 0.75 m du centre de la source à différentes profondeurs. Le pic des concentrations est enregistré 5 jours après l'injection du mélange TCE/PCE et la valeur maximale de 8000 ppmv ne représente que 26 % de la pression de vapeur de TCE à l'équilibre. L'effet conjugué de la rapidité du phénomène de diffusion dans la phase gazeuse et la dispersion instantanée des vapeurs entre la source et le point de mesure explique la faible valeur mesurée.

L'évolution des concentrations en vapeurs mesurées au niveau des points situés dans le milieu formé par le sable H2F à 0.6 m et 0.75 m de profondeur est similaire et les valeurs enregistrées sont très proches. Cependant, le passage des vapeurs dans la couche de sable fin entraîne une baisse importante des concentrations de vapeurs de TCE engendrée par la chute de la diffusion dans la phase gazeuse. En effet, la présence d'une teneur en eau élevée au niveau de l'interface des milieux formés par le sable H2F et H1F (Cf. Figure 5-5) limite le flux des vapeurs vers la surface. Les concentrations ainsi mesurées à 0.4 m de profondeur présentent une baisse importante d'environ 40 % pendant les 30 premiers jours puis chutent considérablement pour ne retrouver que 35 % à 0.2 m de profondeur.

Par ailleurs et contrairement à l'essai précédent, nous observons qu'une fois le maximum mesuré, les concentrations chutent rapidement (une baisse de ~50 % au bout de 30 jours). Ce phénomène peut s'expliquer par la position du point d'injection du mélange TCE/PCE par rapport au toit de la nappe. En effet, seulement 20 cm sépare l'aire d'infiltration du polluant de la zone saturée ce qui entraîne la migration d'une proportion plus importante de TCE et de PCE en phase dans la nappe.

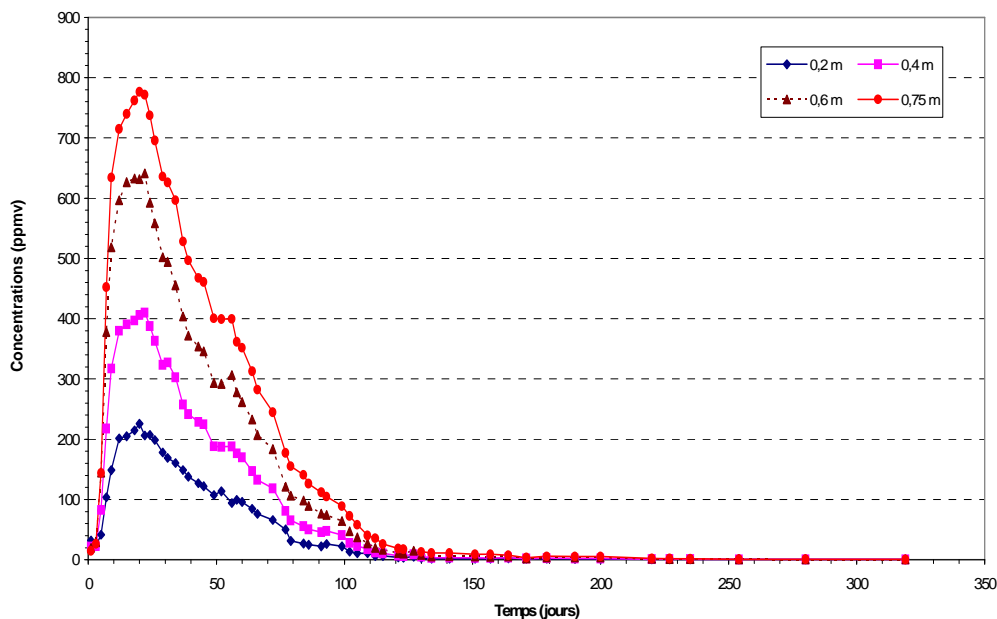


Figure 5-7: Evolution des concentrations de vapeurs de TCE sur l'axe à 0.75 m du centre de la source à différentes profondeurs

Dans le cas du PCE (Figure 5-8), la concentration maximale mesurée est aussi très faible par rapport à la concentration d'équilibre (Tableau 5-1) au niveau du même point de mesure. Comparé à l'évolution des concentrations en TCE, nous remarquons un décalage dans le temps de la concentration maximale qui est plus prononcé à 0.2 m et 0.4 m de profondeur. Un palier de concentrations apparaît jusqu'à 34 jours après le démarrage de l'expérience. Après cette date, les concentrations des vapeurs en PCE diminuent régulièrement et progressivement. Ceci est probablement dû au phénomène de volatilisation sélective (loi de Raoult) illustré sur la Figure 5-9.

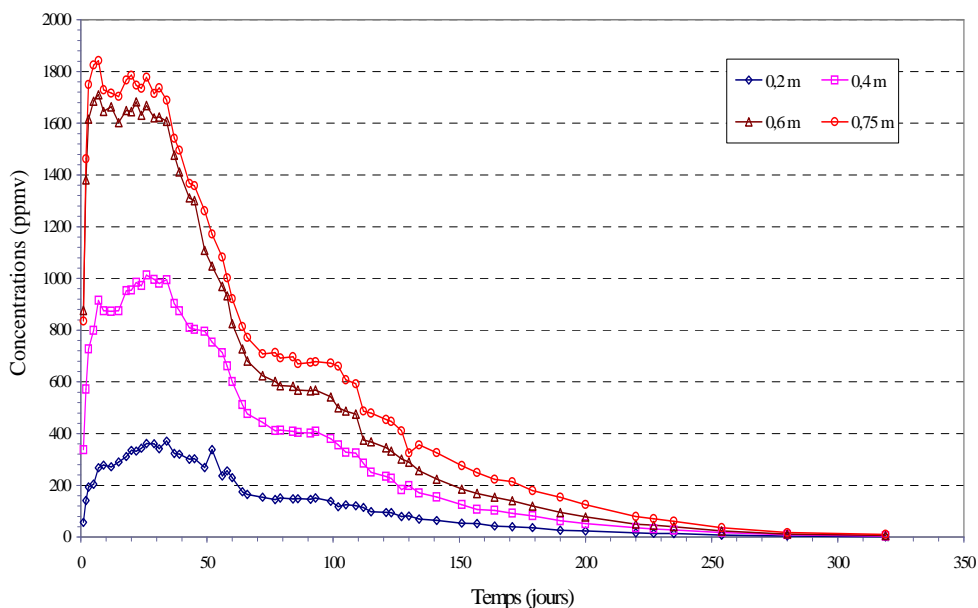


Figure 5-8: Evolution des concentrations des vapeurs en PCE sur l'axe à 0.75 m du centre de la source à différentes profondeurs

En effet, la Figure 5-9 montre que, quand les concentrations des vapeurs en TCE baissent, celles en PCE augmentent. A titre d'exemple, alors qu'à 100 jours après le début de l'essai seulement, des traces de TCE sont enregistrées aux différentes profondeurs, quelques centaines de ppmv de PCE sont encore mesurables.

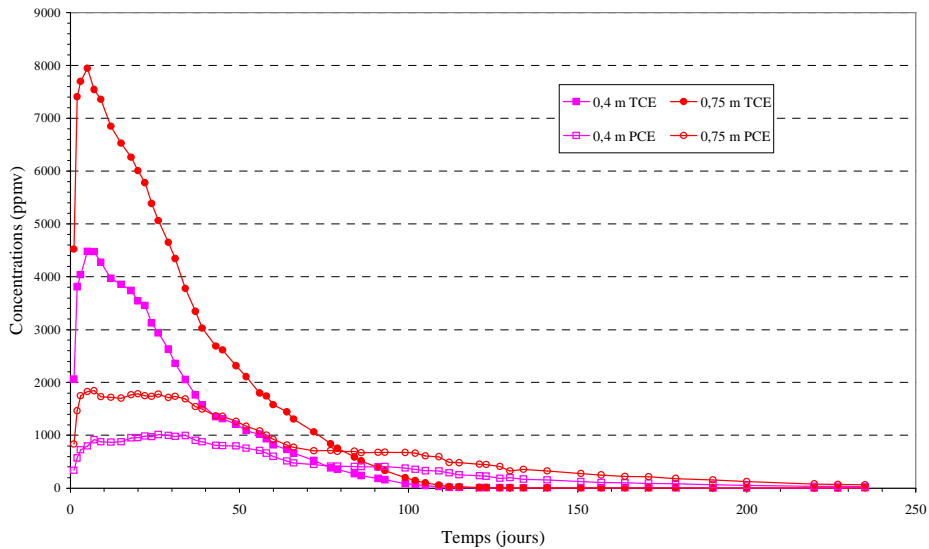


Figure 5-9: Mise en évidence de la volatilisation sélective sur l'évolution des concentrations des vapeurs en TCE et en PCE à 0.4 m et 0.75 m de profondeur

Quant aux profils des concentrations des vapeurs en TCE et en PCE, les gradients verticaux de concentration entre 0.2 m et 0.6 m de profondeur sont constants, 9 jours après l'injection du mélange TCE/PCE (Figure 5-10). Avec le passage dans le sable H2F, le gradient de concentration connaît une nette diminution due à une diffusivité plus importante. Ce constat est le même pour les deux composés (TCE et PCE). Cependant, la variation du gradient en fonction de la profondeur disparaît avec le temps, le profil des concentrations enregistré à 91 jours montre l'homogénéisation du gradient entre les différentes profondeurs. Il est également à signaler que, entre ces deux dates, les teneurs en TCE et en PCE ont respectivement diminué de 80 % et de 55 %. Pour la mesure indirecte du flux diffusif des vapeurs vers l'atmosphère, nous nous baserons sur le gradient présent entre 0.2 m et 0.4 m.

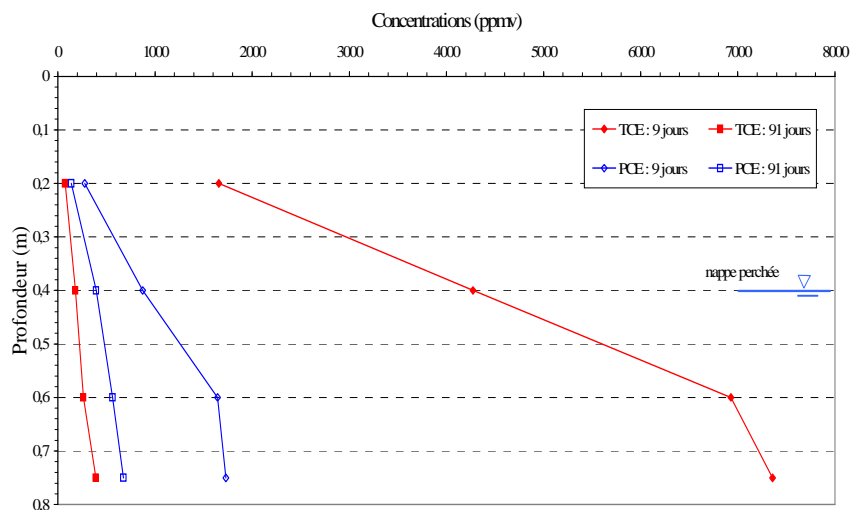


Figure 5-10: Evolution du gradient de concentration de TCE et de PCE à 9 et 91 jours

A 2.75 m du centre de la source, les concentrations maximales des vapeurs en TCE et en PCE mesurées ont fortement baissé (Figure 5-11). Cette diminution est de l'ordre de 90 % pour le TCE et de 95 % pour le PCE, elle est beaucoup plus élevée que l'essai précédent (50 % pour le TCE et 60 % pour le PCE). Ceci conforte l'hypothèse que la masse de polluant présente dans la zone non saturée n'est pas très importante dans l'essai actuel.

L'évolution des concentrations en TCE est similaire à celle enregistrée à 0.75 m avec une valeur maximale mesurée à 20 jours. Cependant les concentrations en PCE persistent sur toutes les profondeurs jusqu'à 171 jours alors que les vapeurs de TCE ont presque disparu après 120 jours au niveau de point de mesure.

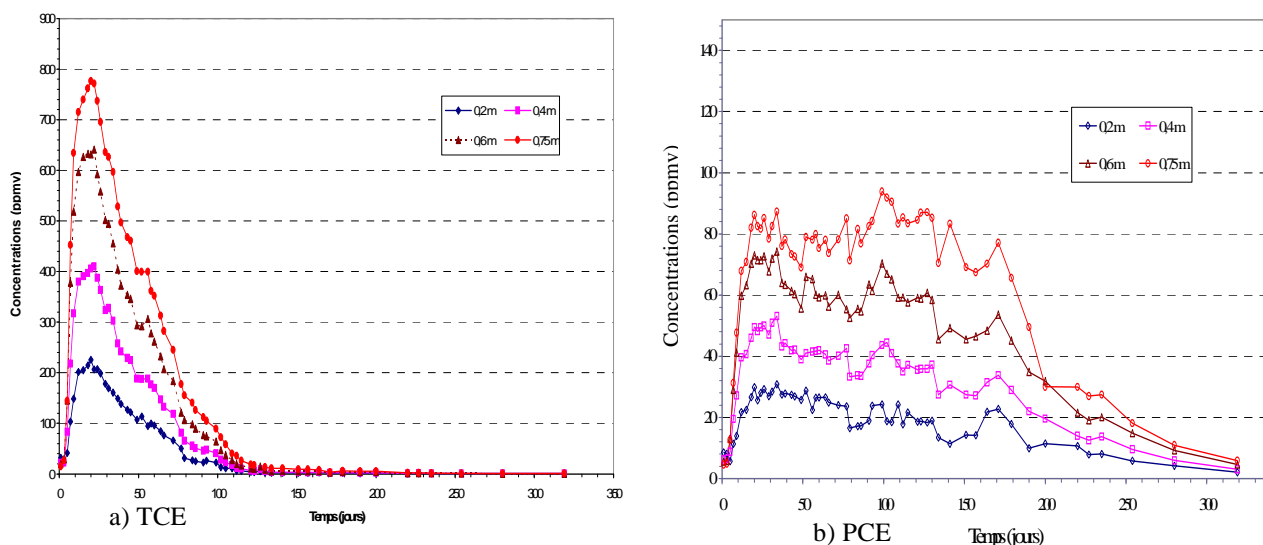


Figure 5-11: Evolution des concentrations en TCE et en PCE sur l'axe à 2.75 m du centre de la source à différentes profondeurs

5.4.2 Pollution de l'eau capillaire suspendue

La Figure 5-12 présente l'évolution des concentrations en OHV dissous dans l'eau capillaire suspendue relevées sur la bougie poreuse placée à 0.4 m de profondeur sur l'axe à 0.75 m du centre de la source et celle des concentrations en vapeurs de TCE et PCE mesurées sur la canne gaz situé au niveau du même point.

Les concentrations en vapeurs dans la phase gazeuse ont été converties en concentrations dans la phase aqueuse selon la loi de Henry en tenant compte de l'évolution de la constante de Henry en fonction de la température selon la formule (5-1):

$$C(\text{mg/l}) = \frac{C(\text{ppmv}) \cdot d_v}{1000H} \quad (5-1)$$

Les résultats de cette confrontation montrent l'absence d'un équilibre instantané entre les phases gazeuse et aqueuse en zone non saturée appliquée dans les essais précédents (Jellali, 2000 ; Benremita, 2002 et Bohy, 2003). En effet, des écarts importants existent entre les concentrations en vapeurs et en OHV dissous et un décalage du pic de concentration est observable. La différence

maximale est de l'ordre de 70 mg/l pour le TCE et de 25 mg/l pour le PCE. Même si dans les essais antérieurs nous avons soupçonné des pertes au niveau de la technique de prélèvement et des bougies poreuses, il semblerait que, dans ce cas, la différence soit plus élevée et ne peut pas être complètement attribuée à des pertes. Cependant, des essais complémentaires concernant la quantification de l'incertitude relative à l'utilisation des bougies poreuses serait nécessaire. Ce genre d'investigation a déjà été fait pour les pesticides (Domange, 2005).

Par ailleurs, le fait que les concentrations en vapeurs sont généralement plus élevées que les concentrations dans l'eau du sol indique un transfert de masse limité des vapeurs vers la phase aqueuse. Ce résultat peut s'expliquer par une diffusion plus lente des vapeurs dans la phase aqueuse à cause de la présence d'un volume en eau très important qui empêche une répartition uniforme des concentrations des OHV dissous. Ceci n'écarte pas la possibilité qu'un équilibre local pourrait être atteint à l'échelle microscopique de l'interface eau/gaz.

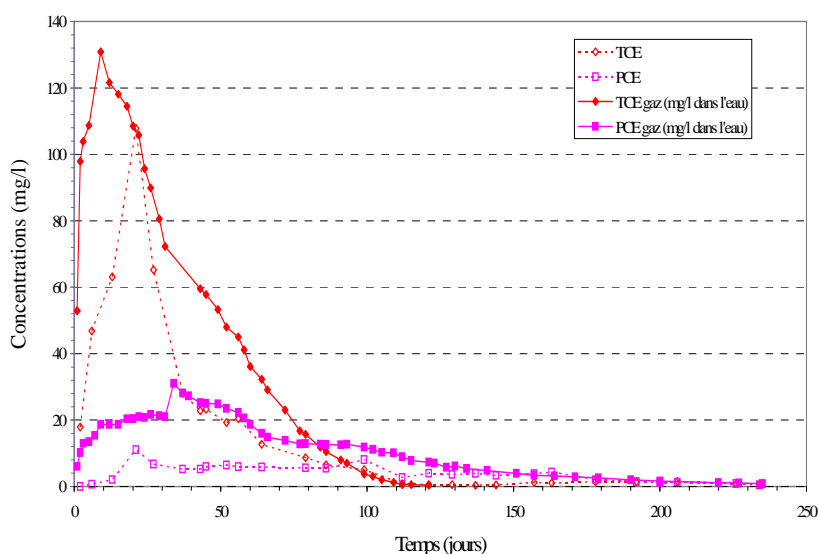


Figure 5-12: Evolution des concentrations dans les phases gazeuse et aqueuse à 0.4 m de profondeur

5.4.3 Transfert dans la frange capillaire

Au niveau de la frange capillaire, les concentrations en TCE dissous mesurées sur l'axe à 0.75 m du centre de la source à 0.8 m et 0.85 m de profondeur n'atteignent pas la concentration d'équilibre indiquée dans le tableau 5-1 (Figure 5-13). Cependant, les concentrations de PCE augmentent en fonction du temps (dissolution sélective) et dépassent largement sa solubilité effective avec une concentration maximale enregistrée à 100 jours de l'ordre de 165 mg/l.

Par ailleurs, nous observons que la cinétique de dissolution est plus rapide à 0.85 m de profondeur qu'à 0.8 m. Dans le cas du TCE, à 100 jours, les concentrations sont encore proches de 80 mg/l à 0.8 m alors qu'elles ne sont plus que de l'ordre de 3 à 4 mg/l à 0.85 m. Cette situation peut être attribuée à la position du point situé à 0.85 m de profondeur qui est plus proche du toit de la nappe. En effet, un volume d'eau plus important entraîne une dilution élevée et rapide. A contrario, le point situé à 0.80 m se trouve à proximité de la zone non saturée, ainsi plus alimenté par les vapeurs qui se diffusent lentement dans la phase aqueuse.

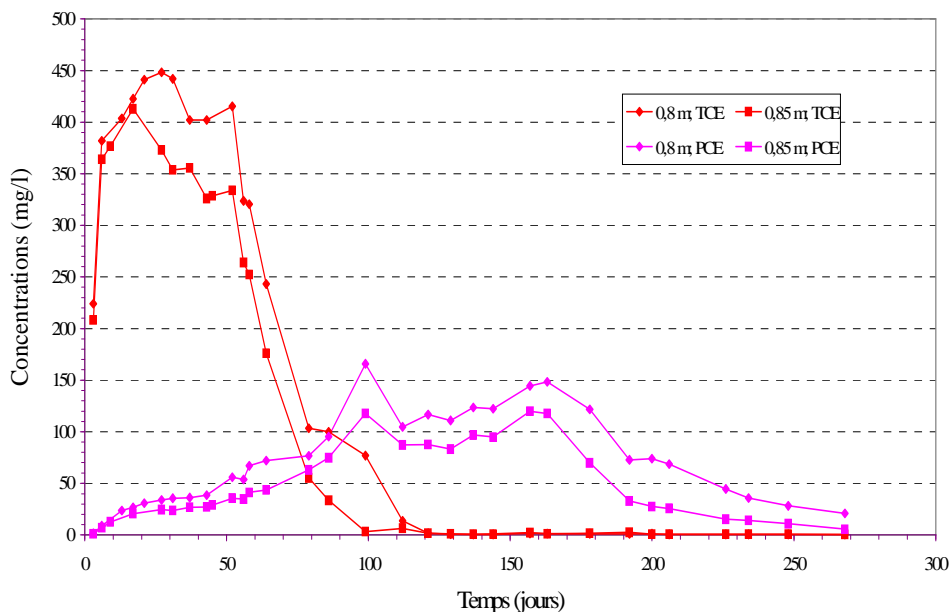


Figure 5-13: Evolution des concentrations en TCE et en PCE dissous dans la fringe capillaire à 0.8 m et 0.85 m de profondeur sur l'axe à 0.75 m à l'aval du centre de la source

5.4.4 Transfert du mélange TCE/PCE dans la zone saturée

La Figure 5-14 montre l'évolution des concentrations en TCE et en PCE dissous sur l'axe à 0.75 m en aval du centre de la source à 1.1 m et à 1.35 m de profondeur. Ce résultat montre qu'à proximité de la source et en présence de la proportion la plus importante du corps d'imprégnation dans la zone saturée, la concentration d'équilibre de TCE n'a pas été atteinte. Ce résultat comparé à celui de l'essai précédent confirme l'hypothèse que deux situations peuvent caractériser la cinétique dissolution dans la zone saturée à savoir l'équilibre local et le non-équilibre local (§. 1.3.3.1).

Nous observons également que la chute des concentrations est plus rapide à 1.35 m de profondeur, ce qui peut s'expliquer par la position de ce point de mesure par rapport au bloc (Figure 5-14). En effet, ce point est situé entre les deux blocs de sable fin où le flux d'eau peut être plus important qu'à 1.1 m de profondeur ce qui engendre un assainissement plus vite de la zone source située entre les deux blocs.

Le fait que le palier de concentration de TCE à 1.1 m de profondeur persiste 10 jours de plus que celui enregistré à 1.35 m semble avoir pour origine un piégeage plus important de la masse de polluant au niveau du premier bloc situé juste en aval du point de prélèvement.

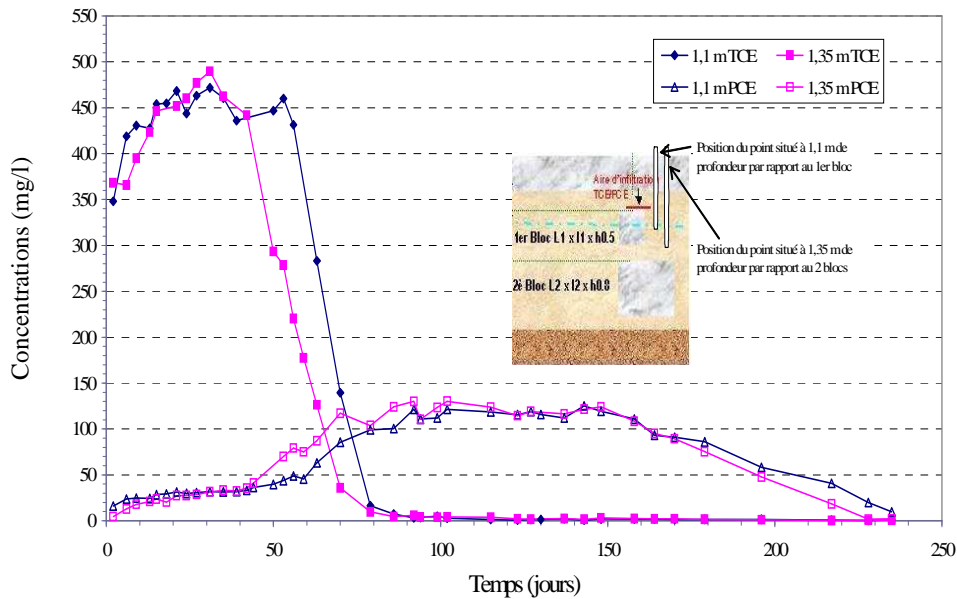


Figure 5-14: Evolution des concentrations de TCE et de PCE dissous dans la zone saturée sur l'axe à 0.75 m du centre de la source à 1.1 m et 1.35 m de profondeur

Par ailleurs, nous notons la présence de concentrations élevées en TCE et en PCE dissous avec des valeurs maximales respectives de l'ordre de 180 mg/l et 35 mg/l (Figure 5-15) et ceci au niveau d'un point de prélèvement situé transversalement à 0.5 m du centre de la source à 1.5 m de profondeur et distant de 2.75 m en aval du centre de la zone source. Ces valeurs élevées ne sembleraient pas avoir pour origine la dispersion du TCE et du PCE dissous mais une hétérogénéité du corps d'impregnation avec une migration préférentielle de la phase polluante du côté gauche de l'axe de l'écoulement : les mesures effectuées à 0.5 m à droite au niveau de la même section ne révèlent pas de présence d'OHV dissous (limite de quantification : 0.5 mg/l).

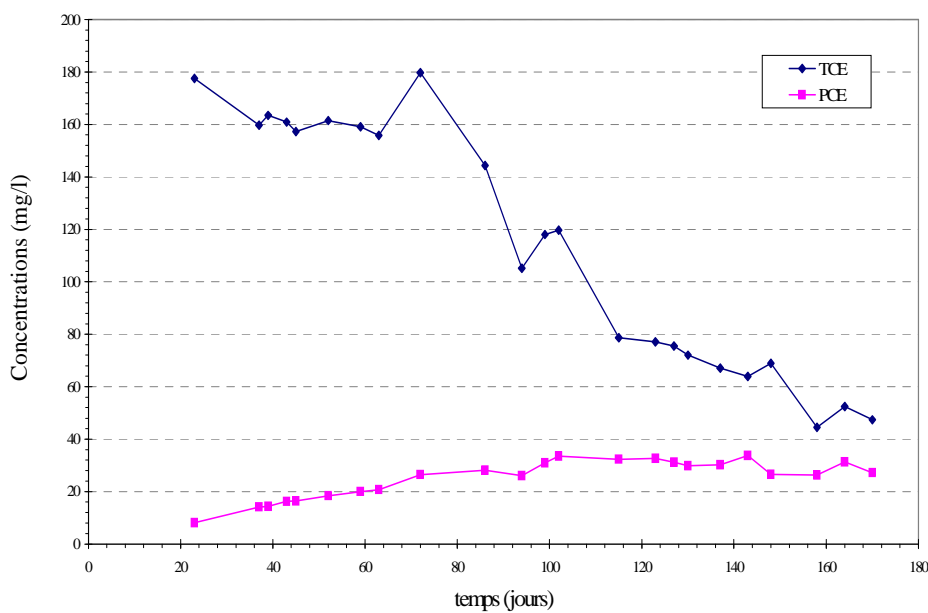


Figure 5-15: Evolution des concentrations en TCE et PCE dissous latéralement à 0.5 m à 2.75 m à l'aval du centre de la source et à 1.5 m de profondeur

Afin d'appréhender l'évolution du corps d'imprégnation en fonction du temps, 4 à 5 profondeurs comprises entre 1.3 m et 2.25 m ont été régulièrement échantillonnées à 2.75 m à l'aval du centre de la zone source. Cette opération a été effectuée à l'aide du dispositif d'échantillonnage à l'avancement de l'IMFS/IFARE permettant l'obtention des profils de concentrations. La Figure 5-16 présente l'évolution des profils de concentrations en TCE et en PCE dissous à différentes dates après l'injection du mélange TCE/PCE. Concernant le TCE, un pic de concentration a été enregistré à 1.55 m de profondeur tout au long de l'expérience. La chute des concentrations est plus abrupte au niveau des autres profondeurs. Par rapport à la position des deux blocs, ces profils laissent supposer qu'une rétention plus importante de TCE ait eu lieu au niveau de la limite supérieure du 2^{ème} bloc. Dans le cas du PCE, les concentrations sont plus fortes à 1.3 m et 1.35 m de profondeur à 25 et 52 jours. Puis, alors que les concentrations baissent progressivement à 1.3 m, les teneurs mesurées aux autres points présentent un saut de concentrations à 101 jours. A partir de cette date, l'allure du profil devient identique à celle du TCE.

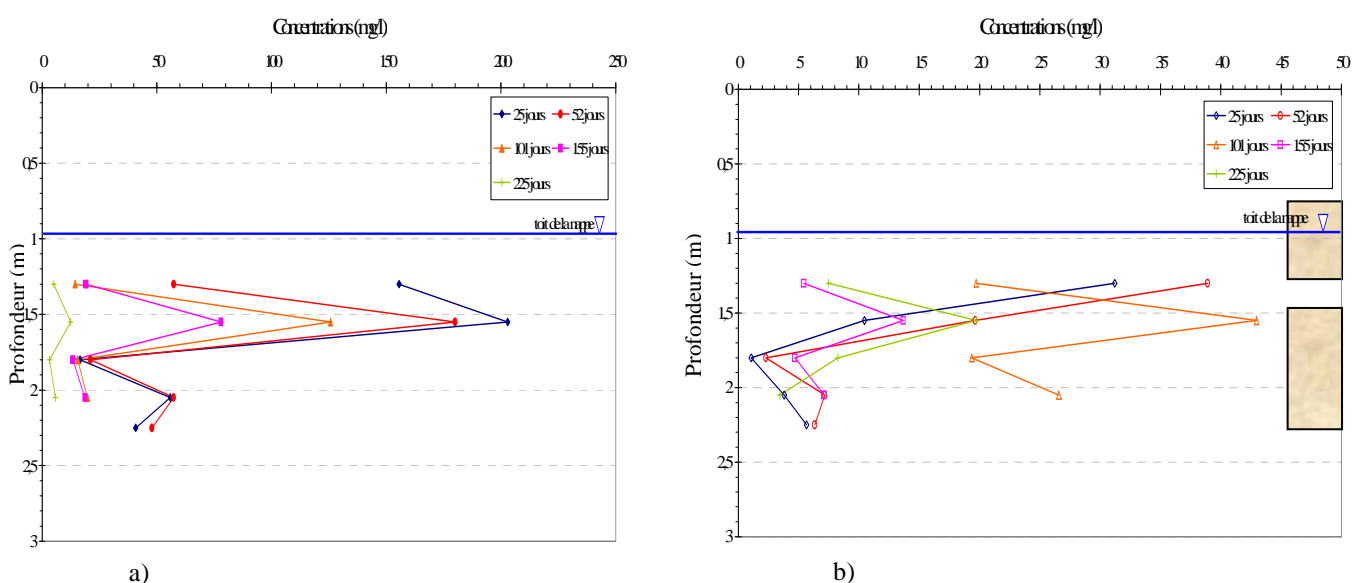


Figure 5-16: Evolution des profils de concentrations en (a) TCE et en (b) PCE dissous à différentes dates, à 2.75 m en aval du centre de la zone source de pollution

5.4.5 Transfert des vapeurs de TCE et de PCE vers l'atmosphère

Etant donné que le modèle de Penman-Millington-Quirk pour la tortuosité a donné les meilleurs résultats dans l'essai précédent, ce dernier a également été utilisé dans le cadre de cette étude.

Comme le calcul du flux de vapeurs est basé sur le gradient de concentrations entre 0.2 m et 0.4 m de profondeur, il faut tenir compte de la température moyenne dans cette horizon qui est de l'ordre de 7°C. Les données ainsi utilisées pour ce calcul figurent dans le tableau 5-4.

Tableau 5-4: Valeurs des paramètres utilisés dans le calcul du flux de vapeurs

| Modèle PMQ | | |
|--|----------------------|----------------------|
| Porosité | 0.43 | |
| Teneur en air | 0.2537 | |
| | TCE | PCE |
| Coefficient de diffusion à l'air libre D_g (m ² /s) | $7.49 \cdot 10^{-6}$ | $6.84 \cdot 10^{-6}$ |
| Coefficient de diffusion effective D_{eg} (m ² /s) | $7.40 \cdot 10^{-7}$ | $6.76 \cdot 10^{-7}$ |

Les Figures 5-17 et 5-18 présentent respectivement l'évolution des masses cumulées par unité de surface du TCE et du PCE transférées vers l'atmosphère jusqu'à 235 jours après le début de l'essai. Il s'agit d'une intégration des flux de vapeurs calculés en utilisant la première loi de Fick.

Contrairement au TCE dont les masses cumulées au niveau des différents points atteignent un palier à partir de 90 jours, les masses de PCE sont encore en phase ascendante. Les valeurs les plus élevées sont mesurées à proximité de la source à 0.75 m en aval (188 g/m² pour le TCE et 115 g/m² pour le PCE) et 1 m transversalement (143 g/m² pour le TCE et 90 g/m² pour le PCE). Ces valeurs diminuent brusquement à 3 m, 6 m et 9 m en aval de la zone source, nous ne retrouvons ainsi que 10 % et 12 % des masses cumulées respectives de TCE et de PCE.

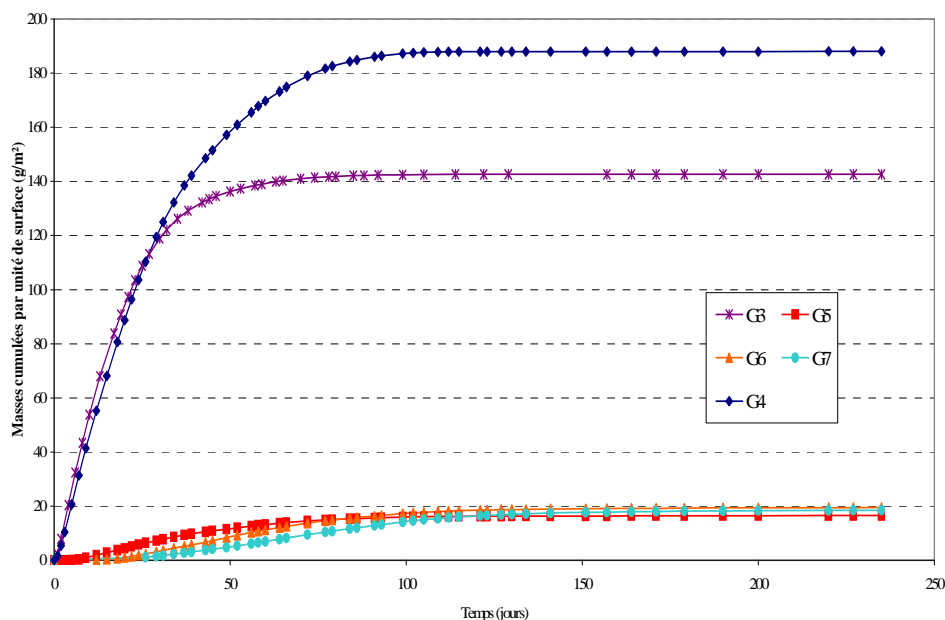


Figure 5-17: Masses de TCE cumulées par unité de surface et transférées vers l'atmosphère au niveau des différents points de mesures

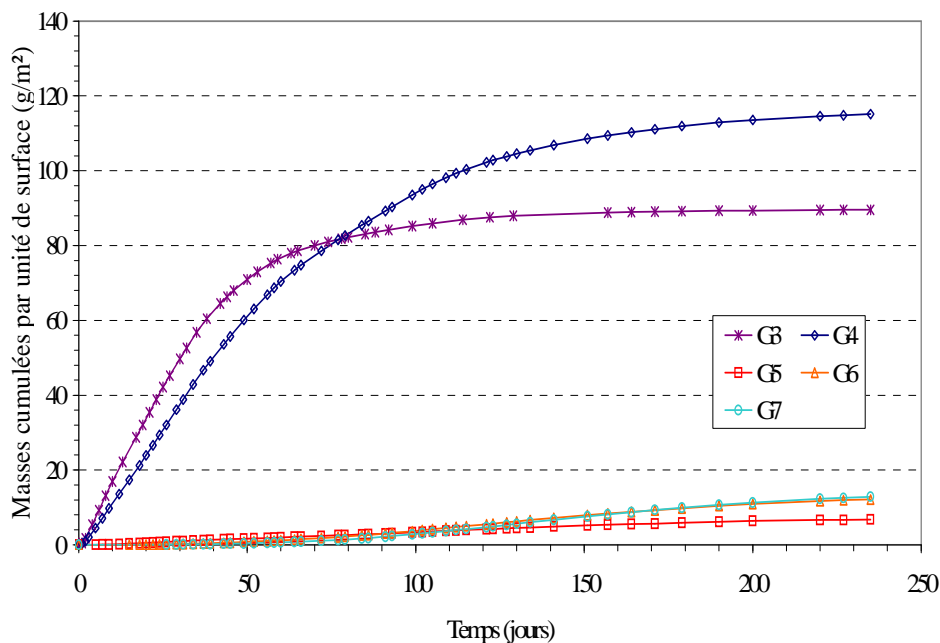


Figure 5-18: Evolution des masses de PCE cumulées par unité de surface et transférées vers l'atmosphère au niveau des différents points de mesures

Durant l'essai, la chambre à flux a été utilisée à différentes dates pour l'estimation du flux de vapeurs vers l'atmosphère. Les Figures 5-19 et 5-20 montrent une confrontation entre les flux de TCE et de PCE mesurés en utilisant la chambre à flux et calculés à l'aide de la première loi de Fick respectivement à 1 m transversalement et 0.75 m en aval du centre de la source.

Les flux calculés sont inférieurs aux flux mesurés avec des écarts plus importants de l'ordre de 30 % pendant les premiers jours. Les écarts relatifs diminuent avec le temps. Ce constat est plus prononcé dans le cas du TCE, ce qui permet d'affirmer que le transport des vapeurs de TCE est essentiellement régi par le processus de diffusion et que la part relative à la convection est négligeable. Cependant, et comme dans l'essai précédent, les écarts de flux de vapeurs de PCE restent élevés sur une durée plus importante ce qui laisse penser que la part du flux convectif dans le transport du PCE est importante. Il reste aussi à vérifier dans le cadre d'essais complémentaires la stationnarité ou non du régime de transport durant les premiers jours. En effet, l'erreur relative augmente quand le régime de transport des vapeurs est non permanent (Dridi et Schäfer, 2006).

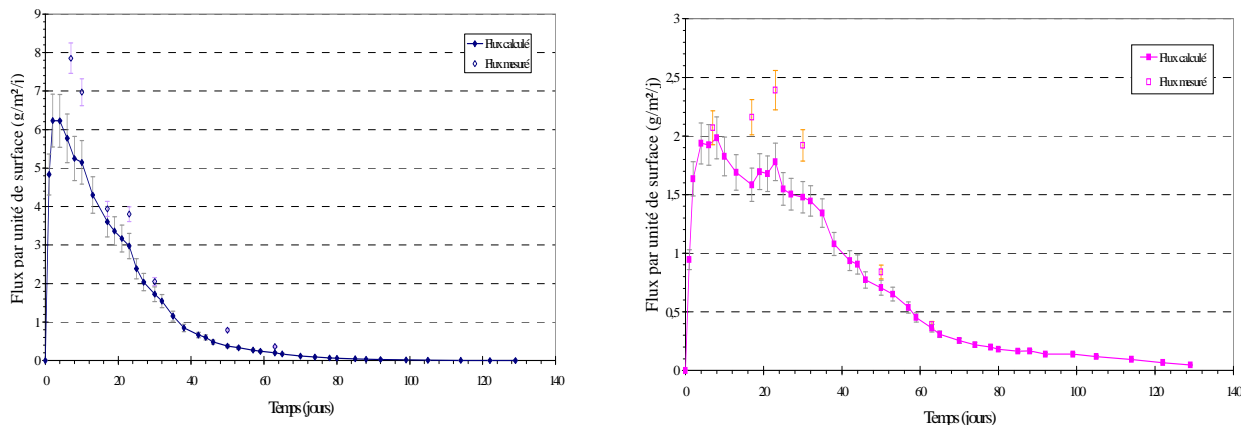


Figure 5-19: Evolution du flux de vapeurs de TCE et de PCE à 1 m transversalement du centre de la zone source

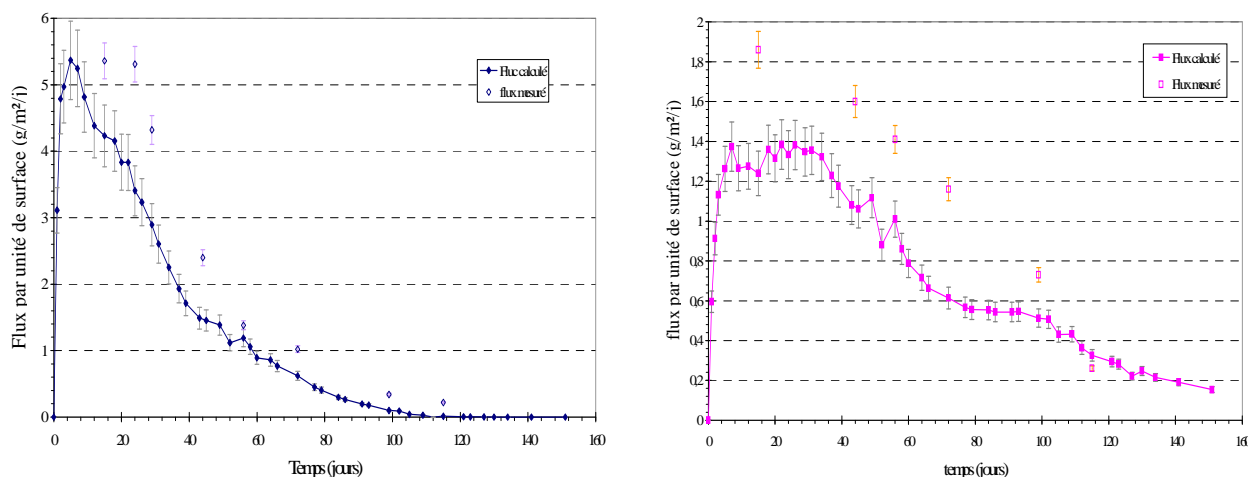


Figure 5-20: Evolution du flux de vapeurs de TCE et de PCE à 0.75 m à l'aval du centre de la zone source

5.4.6 Caractérisation de la zone source

Une investigation détaillée de la zone source a été effectuée 110 jours après le début de l'essai. Dans un premier temps, nous nous sommes limités à une zone qui couvre l'aire de l'infiltration (Figure 5-21) où les prélèvements d'échantillons de sol ont été réalisés dans les zones non saturée et saturée sur 10 profondeurs variant entre 0.85 m et 2.35 m. Dans un second temps, soupçonnant une migration latérale de la phase polluante du côté gauche (§. 5.3.4), trois autres points (TI, TII et TIII) se trouvant à l'extérieur de l'aire d'infiltration ont été investigués sur trois profondeurs situées dans la zone saturée à 1.35 m, 1.50 m et 1.70 m.

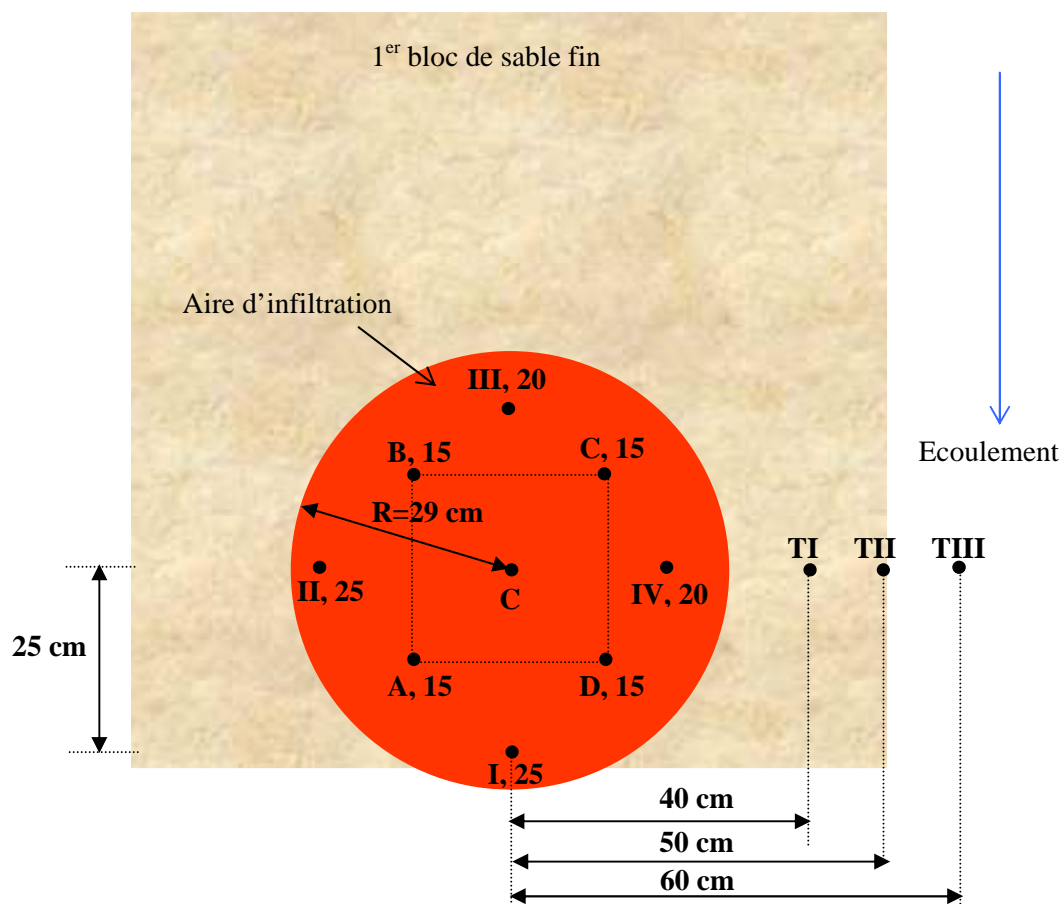


Figure 5-21: Vue schématique du dessus de l'emplacement des points de mesures des saturations en huile

Les saturations mesurées sont généralement faibles, très hétérogènes et souvent inférieures au seuil de quantification de la méthode d'analyse utilisée (0.01 % en CPG, solubilisation d'échantillons de sable de 12 à 16 g dans 20 ml de méthanol). Les principaux résultats sont regroupés dans le Tableau 5-5.

Ces résultats confirment la migration latérale et indiquent une répartition très hétérogène de la phase huile probablement due à des digitations visqueuses qui ont accompagné l'infiltration du mélange TCE/PCE. En effet, au niveau du point TIII distant de 0.6 m du centre de la source de la phase huile a été trouvée avec une saturation maximale de 0.03 % à 1.35 m de profondeur.

Tenant compte de ces résultats et afin de mieux cerner la présence de la phase huile dans les zones saturée et non saturée en dehors de l'aire d'infiltration, des points de prélèvements d'échantillons d'eau ont été rajoutés en utilisant les cannes mobiles. Ces points ont été placés de part et d'autre de l'axe de l'écoulement, au niveau de la même section transversale où des concentrations en TCE et en PCE dissous élevées ont été mesurées, à 2.75 m à l'aval du centre de la source. La distance par rapport à l'axe augmente au fur et à mesure que des concentrations élevées sont enregistrées.

Tableau 5-5: Résultats de la première campagne de mesures de saturations

| Points, position, profondeur (cm) | Saturation S_{OHV} (%) |
|-----------------------------------|--------------------------|
| I,25,170 | 0.15 |
| I,25,185 | 0.5 |
| I,25,215 | 0.53 |
| A,15,155 | 0.03 |
| A,15,170 | 0.05 |
| THH, 135 | 0.03 |
| THH,150 | 0.01 |
| THH,170 | 0.02 |

La Figure 5-22 présente la position des points qui ont été utilisés pour la détermination des profils verticaux en TCE et en PCE dissous afin de limiter la migration du corps d'imprégnation. L'investigation a été approfondie chaque fois que des concentrations élevées ont été mesurées. C'est pourquoi, nous nous sommes arrêtés à 0.75 m du côté droit alors que l'échantillonnage s'est poursuivi côté gauche jusqu'à 1.15 m de l'axe.

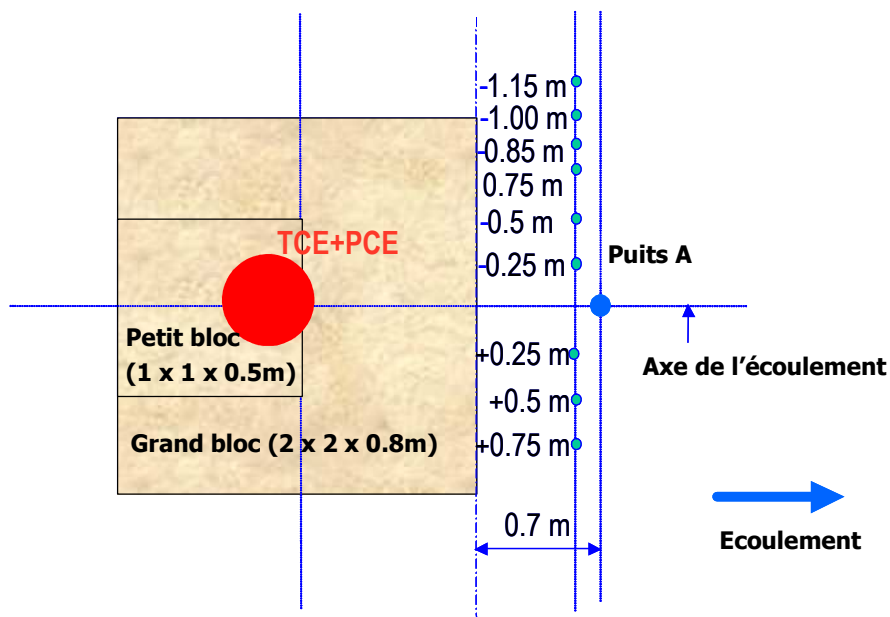


Figure 5-22: Emplacement des points de prélèvement d'échantillons d'eau pour limiter la migration du corps d'imprégnation

Les figures 5-23 et 5-24 présentent respectivement les profils de concentrations de TCE et de PCE relevés à droite et à gauche de l'axe de l'écoulement. Ces profils montrent que les concentrations en TCE sont très faibles de part et d'autre de l'axe au delà d'une distance de 0.5 m (Figure 5-24). Parallèlement, celles en PCE restent relativement élevées étant donné que ces profils ont été réalisés entre 143 et 152 jours du début de l'essai, date à laquelle la source pourrait être appauvrie

en TCE. Par conséquent, le raisonnement en matière d'étalement latéral de la phase polluante va être basée sur les profils de PCE.

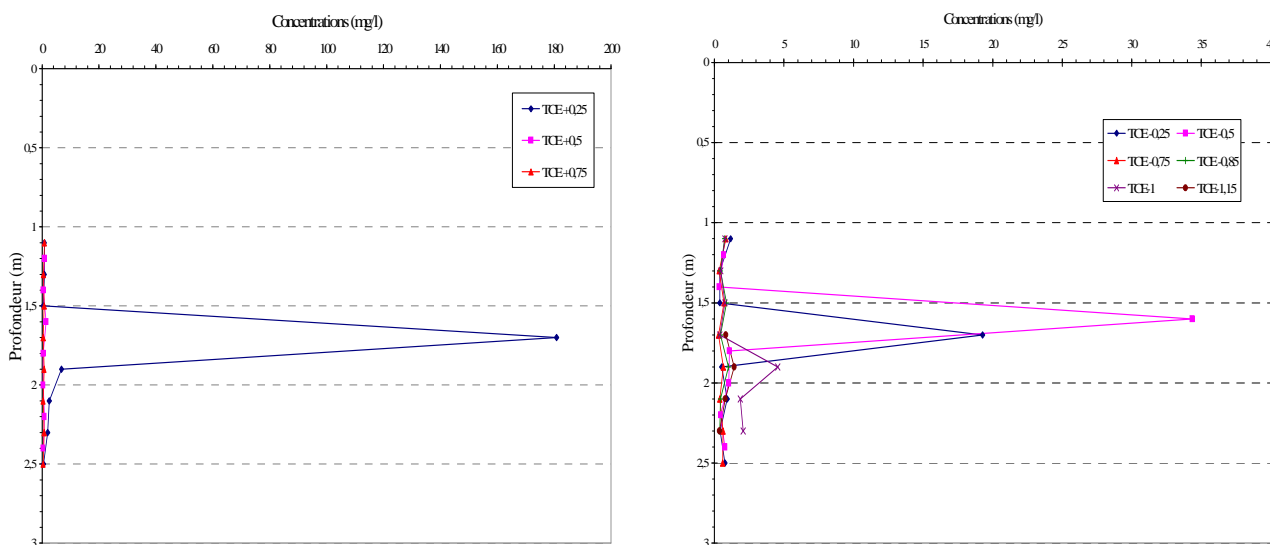


Figure 5-23: Profils de concentrations en TCE à différentes distances de l'axe à 2.75 m à l'aval du centre de la source

Dans le cas du PCE, les mesures effectuées à droite de l'axe en aval de la présumée zone source indiquent de faibles concentrations aux distances latérales 0.5 m et 0.75 m (absence à 0.75 m et entre 0 à 5 mg/l à 0.5 m). Cependant les points situés à gauche indiquent des concentrations plus importantes à ces mêmes distances latérales et même au delà avec un pic de 35 mg/l latéralement à 0.5 m et un pic de 15 mg/l à 1 m.

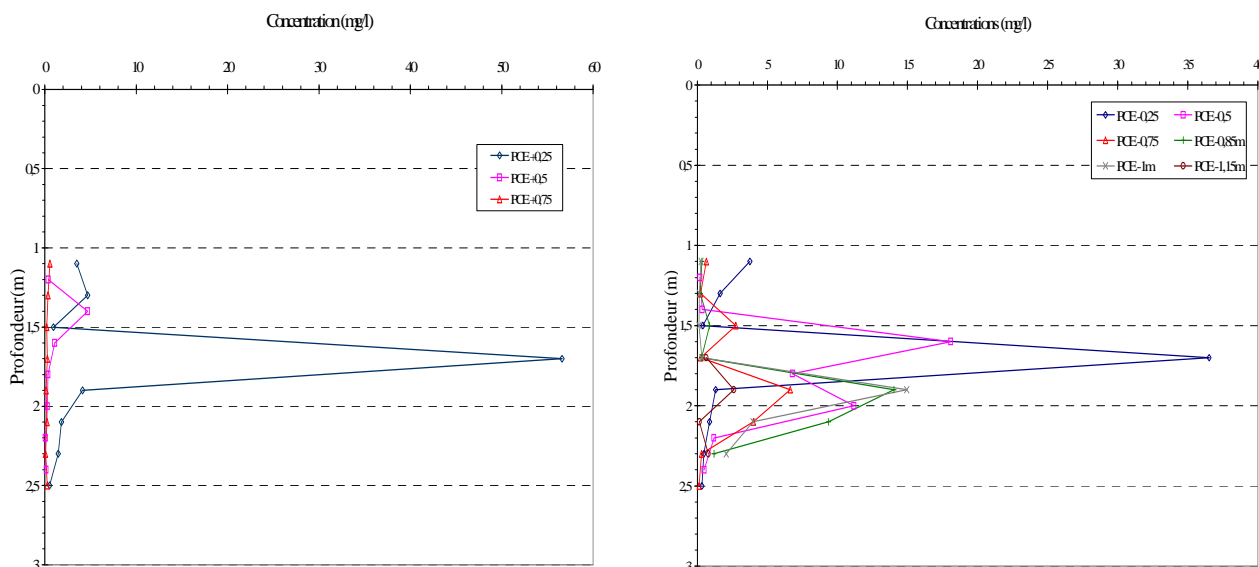


Figure 5-24: Profils de concentrations en PCE à différentes distances de l'axe à 2.75 m à l'aval du centre de la source

A la suite de ces résultats, les points d'échantillonnages pour la détermination de la saturation résiduelle en dehors de l'aire d'infiltration ont été multipliés. Leur emplacement est présenté sur la

Figure 5-25. Certes, des faibles valeurs de saturations, essentiellement en PCE, ont été mesurées (Figure 5-25). Cependant, ces résultats montrent une forte hétérogénéité de la répartition de la phase de TCE et de PCE du côté gauche de l'axe de l'écoulement. Par conséquent, l'estimation de la phase huile présente à cette date dans le corps d'imprégnation devient très difficile. De plus, sous de telles conditions, la localisation précise de la zone source moyennant cette technique est complexe. En effet, même si 142 échantillons de sol ont été prélevés et analysés, il est difficile de cerner le corps d'imprégnation qui génère de fortes concentrations en TCE et en PCE dissous dans l'eau.

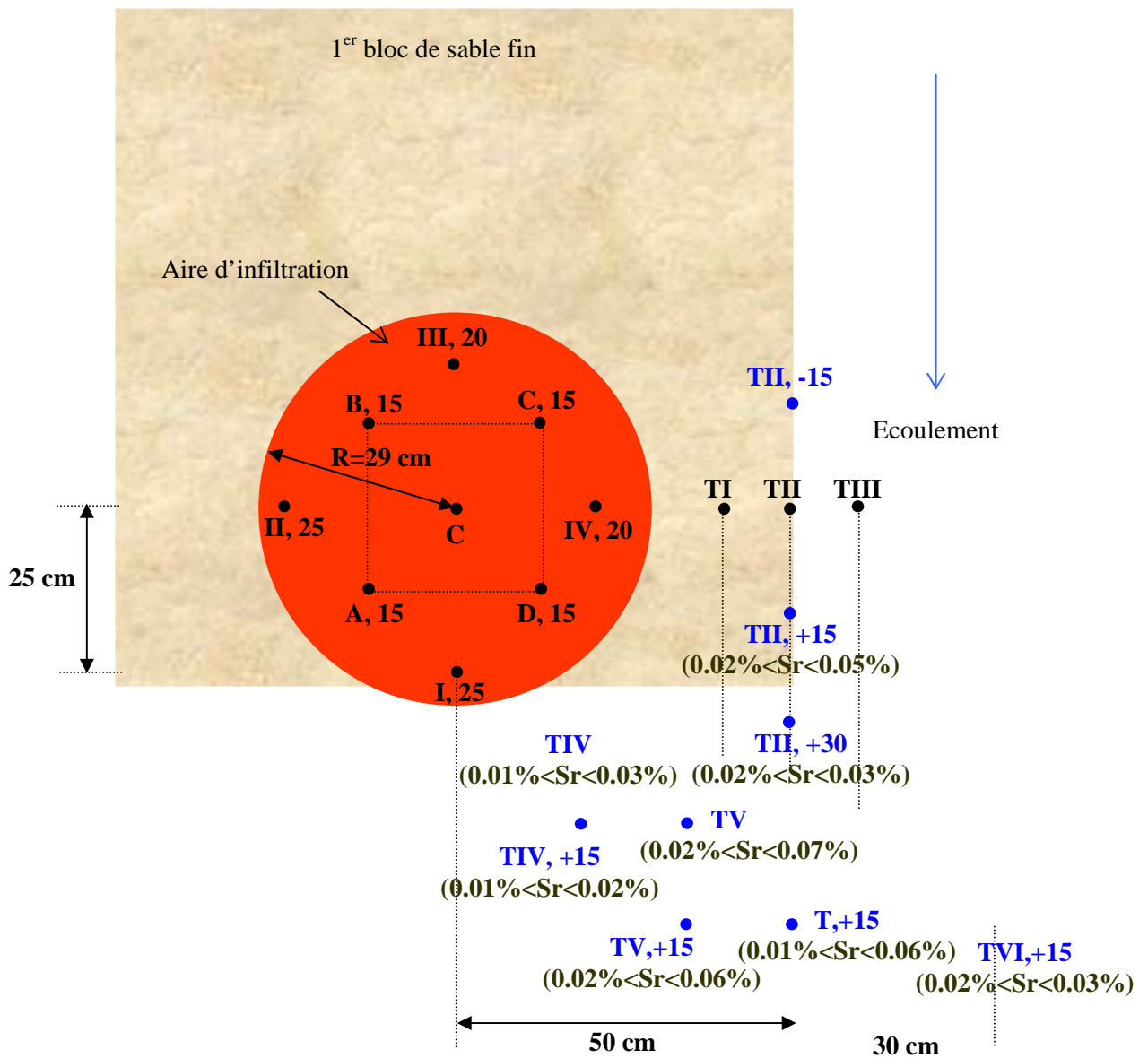


Figure 5-25: Vue de dessus et valeurs des saturations sur les nouveaux points explorés pour l'investigation du corps d'imprégnation à $t=205$ jours

5.4.7 Bilan de masse

Le bilan de masse estimé à 319 jours (Tableau 5-6) indique que la majeure partie de TCE a quitté le bassin. En effet, 37 % de la masse de TCE injectée a été transférée vers l'atmosphère et 61 % récupérée au niveau du déversoir aval. Nous remarquons aussi que le pourcentage de masse en vapeurs de PCE est plus important que celui du TCE (de l'ordre de 45 % pour le PCE et 37 % pour le TCE). Par conséquent, il ne reste dans le bassin que 2 % de TCE et 13 % de PCE qui se répartissent entre les phases aqueuse, gazeuse et dans le corps d'imprégnation en phase.

Il faut également noter qu'à cette date les concentrations en TCE dans les phases aqueuse et gazeuse sont négligeables, contrairement à celles en PCE où des concentrations maximales de l'ordre de 10 ppmv en vapeurs et de 10 mg/l en PCE dissous sont mesurées.

Tableau 5-6: Bilan de masse estimé à 319 jours

| | TCE | PCE |
|--|------|--------|
| Masse totale injectée (g) | 7284 | 4008.7 |
| Masse transférée vers l'atmosphère (%) | 37 | 45 |
| Masse dissoute récupérée au déversoir aval (%) | 61 | 42 |
| Masse restante répartie entre panaches des vapeurs, OHV dissous et polluant en phase (%) | 2 | 11 |

5.5 Test des différentes techniques d'échantillonnages multi niveaux

Trois campagnes de mesures ont été effectuées durant le déroulement de l'essai où quelques préleveurs multi niveaux ont été testés. La première a été menée par l'équipe de VEGAS le 16/12/2004 (73^{ème} jour), la deuxième utilisant le DMLS (BURGEAP) s'étalait du 15/03/2005 au 29/03/2005 (163 j < t < 177 j) et enfin une dernière avec le PDB du 26/04/2005 au 20/05/2005 (204 j < t < 228 j). Après chaque campagne, des prélèvements d'échantillons d'eau ont été effectués à 15 cm à l'amont du puits échantillonné moyennant la canne de prélèvement de l'IMFS/IFARE afin de déterminer un profil de référence. En effet, nous supposons que ce dernier est plus proche de la réalité étant donné que les échantillons sont directement prélevés dans le milieu poreux et que l'allure a été confirmée dans le temps. Enfin, les profils déterminés avec les trois techniques sont confrontés à celui déterminé par la canne de prélèvement.

5.5.1 IFARE – VEGAS

La Figure 5-26 présente les profils de concentrations en TCE et en PCE dissous obtenus moyennant le préleveur à l'avancement de VEGAS et la canne de prélèvement. Elles montrent généralement un bon accord entre les profils relevés avec les deux techniques. Cependant, nous pouvons considérer que les concentrations mesurées par VEGAS sont surestimées en profondeur.

Pour le TCE, l'ordre de grandeur des concentrations mesurées est comparable avec les deux techniques avec une reproduction du pic de concentration entre 1.65 m et 1.70 m de profondeur. A contrario, les concentrations en PCE ont été largement sous estimées en surface de la nappe entre 1.1 m et 1.5 m de profondeur.

En conclusion, l'avantage de la technique IFARE peut se résumer en sa sensibilité à la variation de concentration entre deux points proches.

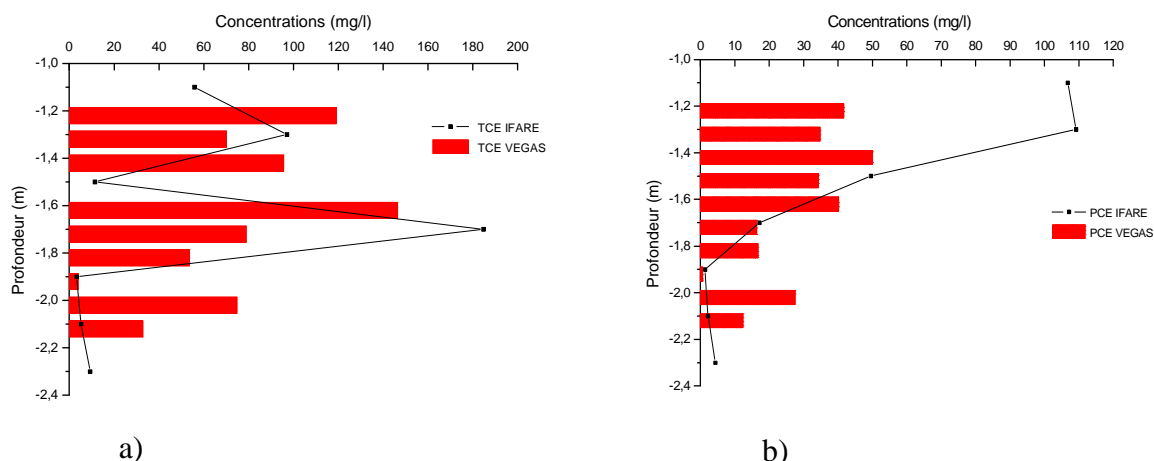


Figure 5-26: Profils de concentrations en (a) TCE et en (b) PCE dissous déterminés par VEGAS et IFARE

5.5.2 IFARE – DMLS

La Figure 5-27 montre une bonne cohérence entre les profils de concentrations en TCE relevés avec la canne de prélèvement et le DMLS. Toutefois, les échantillons d'eau contenus dans les deux cellules situées à 1.65 m et 2.1 m de profondeur n'ont pu être analysés suite au déchirement de la membrane en téflon lors de l'extraction du dispositif ce qui a entraîné la perte des échantillons. Ceci est regrettable étant donné que le pic de concentration en TCE a été enregistré à 1.65 m de profondeur.

Pour le PCE, mis à part le pic de concentration enregistré entre 1.4 m et 1.5 m de profondeur, les deux profils de concentrations sont en bon accord (Figure 5-27). Cette situation est étonnante étant donné la forte concentration du même ordre de grandeur que la solubilité. Ceci pourrait être attribué à une mauvaise manipulation lors du prélèvement ou pendant l'analyse de l'échantillon.

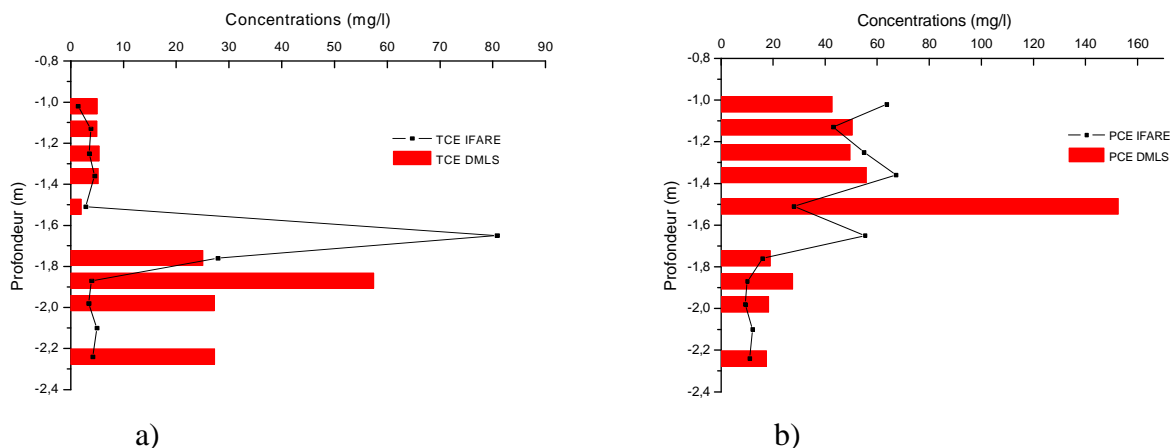


Figure 5-27: Profils de concentrations en (a) TCE et en (b) PCE dissous relevés avec le DMLS et l'IFARE

5.5.3 IFARE – PDB

La Figure 5-28 montre que les profils de concentrations en TCE et PCE dissous obtenus avec le PDB ne reproduisent pas d'une manière satisfaisante les profils IMFS/IFARE. En effet, nous observons une homogénéisation des profils de concentrations qui dans le cas du PCE (Figure 5-28) est plus prononcée. De plus l'ordre de grandeur des concentrations n'est pas respecté pour le TCE et pour le PCE.

Ce résultat peut s'expliquer par l'absence de joints entre les différents horizons contenant les sacs du PDB qui entraîne une homogénéisation des concentrations entre les différentes cellules par diffusion. Ce même constat a été remarqué avec le DMLS sans joint viton.

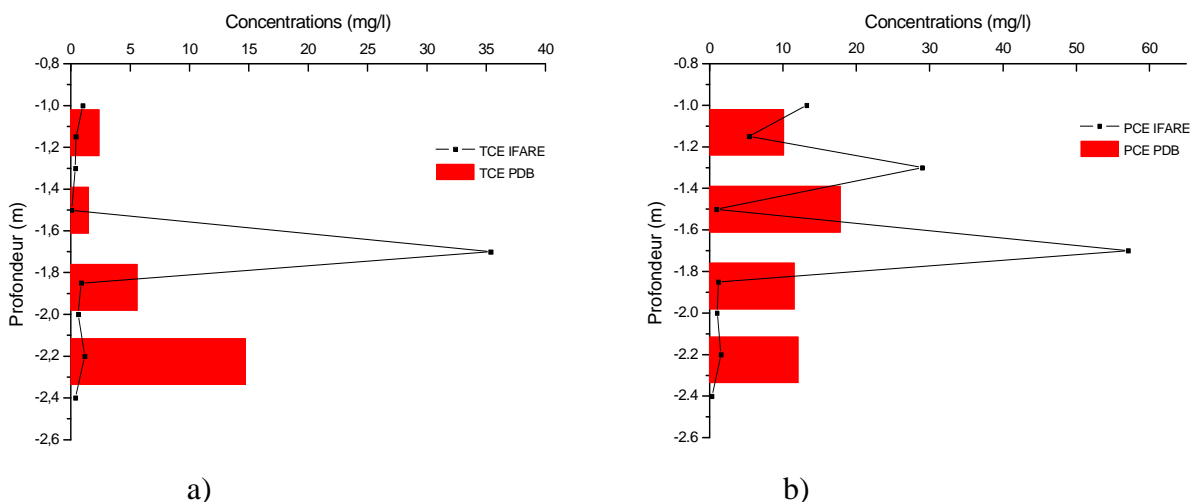


Figure 5-28: Profils de concentrations en (a) TCE et en (b) PCE dissoutes relevés avec le PDB et l'IFARE

5.6 Modélisation numérique de l'expérience avec SIMUSCOPP

5.6.1 Simulation du drainage

5.6.1.1 Le maillage

Pour discrétiser le bassin SCERES, un maillage cartésien tridimensionnel a été employé. Il est composé d'un maillage principal et de deux sous-maillages permettant d'affiner la discrétisation au niveau des blocs et de l'aire d'infiltration afin de réduire la diffusion numérique et avoir des résultats plus précis (Figure 5-29).

Le maillage horizontal de base (noir) est composé de 150 mailles de dimensions $1 \text{ m} \times 1 \text{ m}$, le deuxième (bleu) est formé de 264 mailles de $0.5 \text{ m} \times 0.5 \text{ m}$ et le troisième (orange) de 96 mailles de $0.25 \text{ m} \times 0.25 \text{ m}$.

Le maillage de base comporte 32 couches dont 6 couches pour modéliser l'atmosphère. La première, la plus profonde, a une épaisseur de 0.5 m et représente la couche drainante. Le reste du bassin est discrétisé en 25 couches de 0.1 m d'épaisseur. Les 6 couches supérieures, représentant l'atmosphère, ont une épaisseur respectivement du bas vers le haut de 0.1 m , 0.3 m , 0.5 m , 1 m , 10 m et 100 m . Elles ont pour rôle de favoriser le drainage et dans un second temps l'évacuation des vapeurs vers l'atmosphère.

La discrétisation verticale des deux sous-maillages est la même que celle adoptée pour le maillage de base entre les couches 1 et 27; et 1 et 26 respectivement.

Le modèle ainsi utilisé est composé de 14424 mailles y compris la couche atmosphérique.

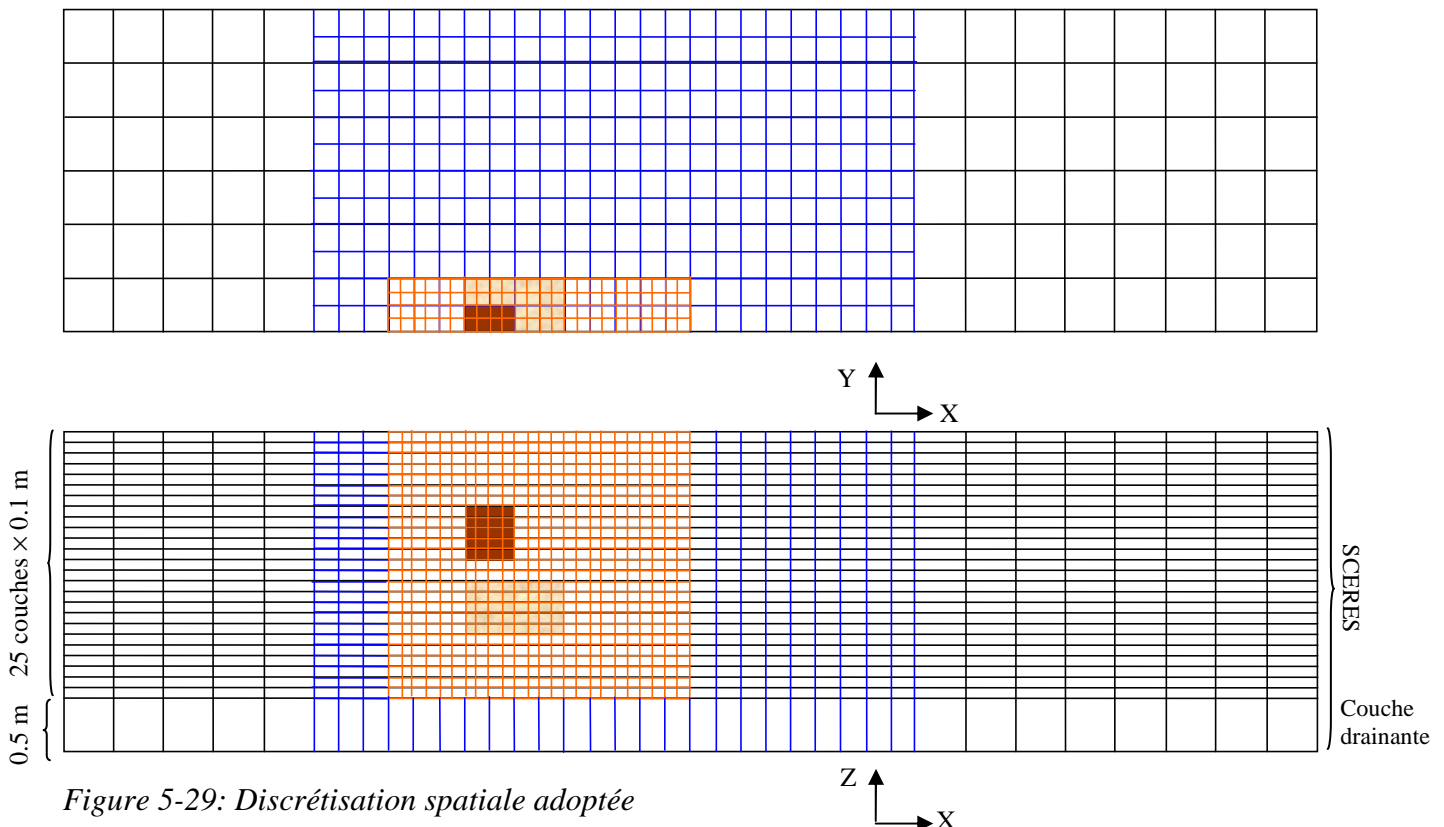


Figure 5-29: Discretisation spatiale adoptée

5.6.1.2 Simulation du drainage

La phase du drainage précède les différentes étapes expérimentales. En effet, la condition initiale ($t=0$) appliquée dans le modèle correspond à un bassin complètement saturé en eau. A $t = 1$ h, la charge hydraulique imposée au niveau des conditions aux limites est modifiée en respectant les conditions expérimentales (gradient hydraulique, profondeur du toit de la nappe...).

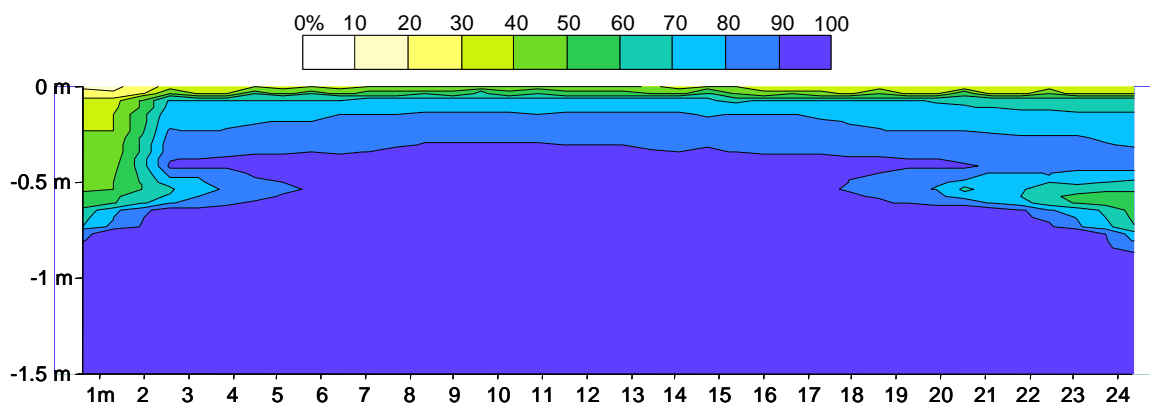
Les Figures 5-30 (a à d) montrent l'évolution de la saturation en eau en fonction du temps dans une coupe longitudinale à travers les hétérogénéités locales (les deux blocs).

Le drainage est plus rapide aux niveaux des extrémités du bassin (Figure 5-30 a) où le niveau piézométrique est le moins élevé, formant un dôme de saturations plus élevées au milieu du bassin. Ce résultat pourrait être dû au fait que l'eau s'écoulait plus rapidement à proximité des limites qu'au milieu du bassin modélisé. Une analyse détaillée future de l'évolution des saturations en eau dans le bassin durant le drainage expérimental devrait permettre de confirmer ou non ce résultat numérique.

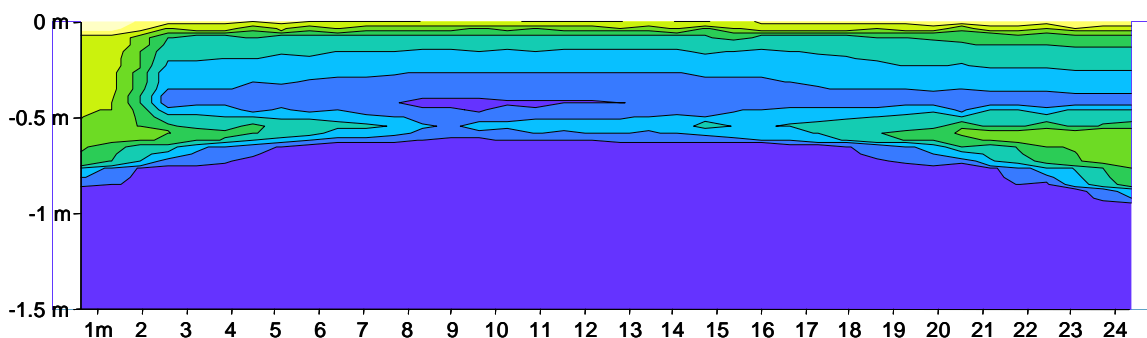
Cette diminution est plus importante en amont du bassin où le milieu principal (sable H2F) atteint la surface de la plateforme. En effet, la couche superficielle de sable fin (H1F) a été posée à une distance de 2 m de cette limite amont et non sur toute la surface. Ce sable a un pouvoir de rétention en eau plus important que le sable H2F du milieu principal.

Par ailleurs, au niveau de l'interface entre la couche de sable fin et le milieu principal formé par du sable H2F, le drainage semble se faire plus rapidement depuis les limites du bassin jusqu'en son centre. La modélisation numérique conduit à l'obtention d'une eau capillaire suspendu (« nappe perchée ») avec des saturations variant entre 60 et 70 % (Figure 5-30 d).

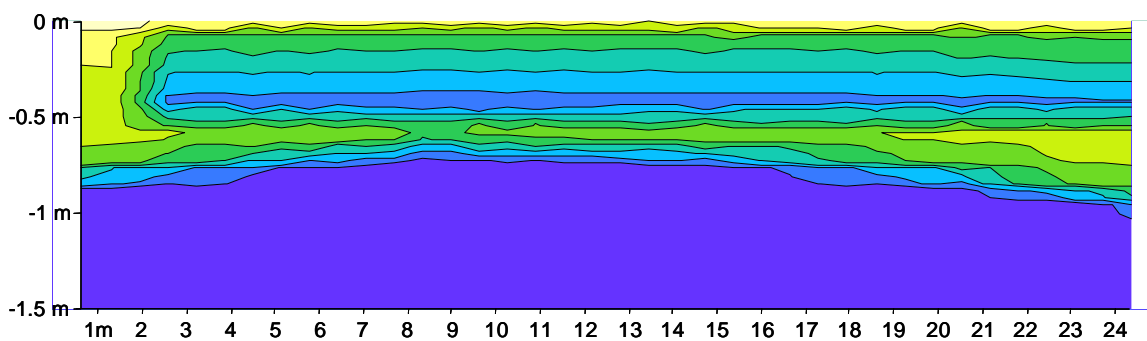
Enfin, sur cette même figure, nous observons des saturations en eau plus élevée dans le bassin à 0.80 m de profondeur et à 8 m de la limite amont. Ce résultat peut s'expliquer par la présence du premier bloc d'hétérogénéité.



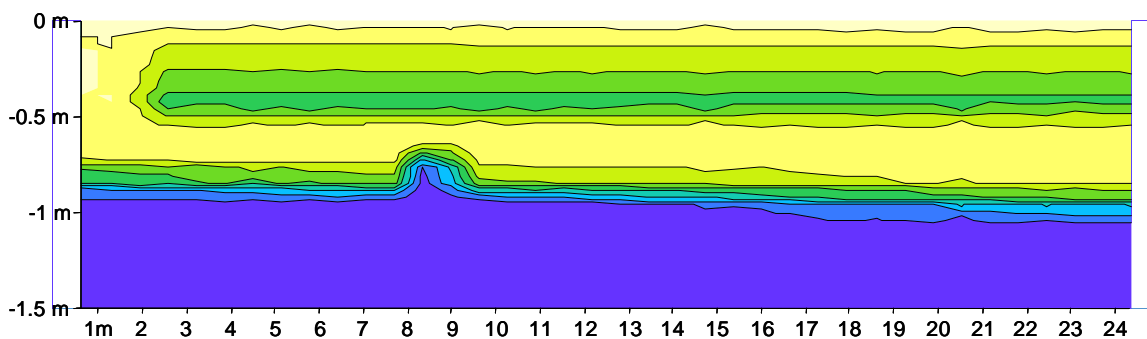
a) après 30 minutes



b) après 60 minutes



c) après 2 heures



d) après 21 jours

Figure 5-30: Evolution de la saturation en eau en fonction du temps

Il est à noter que la simulation du processus de drainage s'effectue dans un système biphasique air-eau. Les courbes de pression capillaire dans le système air-eau et les perméabilités relatives pour ces deux phases sont des paramètres influençant la simulation du drainage. La sensibilité de ces courbes et en particulier l'influence de $P_{c_{max}}$ du sable H2F ont été étudiées (Negrazus, 2005). Lorsque la valeur de $P_{c_{max}}$ du sable H2F augmente, la saturation irréductible en eau est plus difficilement atteinte voire pas du tout.

La Figure 5-31 représente les profils hydriques mesuré et simulés moyennant les différents couples des paramètres de van Genuchten déterminés dans le chapitre précédent (§ 4.9.2) et ceci 1 jour après l'abaissement du niveau piézométrique. Comme dans l'essai précédent, la saturation maximale de la nappe perchée simulée est observée avec un décalage de 5 cm par rapport à la courbe mesurée.

La courbe obtenue moyennant les paramètres calés semble être en bon accord avec la courbe mesurée. En effet, un écart de 3 % seulement a été enregistré entre les valeurs de saturations maximales dans la couche superficielle et une surestimation de 14 % a été relevée sur les premiers centimètres. Par ailleurs, l'évolution dans le milieu principal est comparable à celle mesurée.

Parallèlement, même si en surface l'écart est moins important avec les paramètres expérimentaux (12 %), il reste beaucoup plus élevé au niveau de la nappe perchée (9 %). Le contraire est observé avec les paramètres Hydrus : une surestimation très importante sur les premiers centimètres (40 %) et une sous estimation moins importante au niveau de l'eau capillaire suspendue (8 %). Par conséquent, les résultats obtenus avec les paramètres calés donnent la meilleure reproduction et seront ensuite utilisés pour la simulation de la migration et le transfert du mélange TCE/PCE.

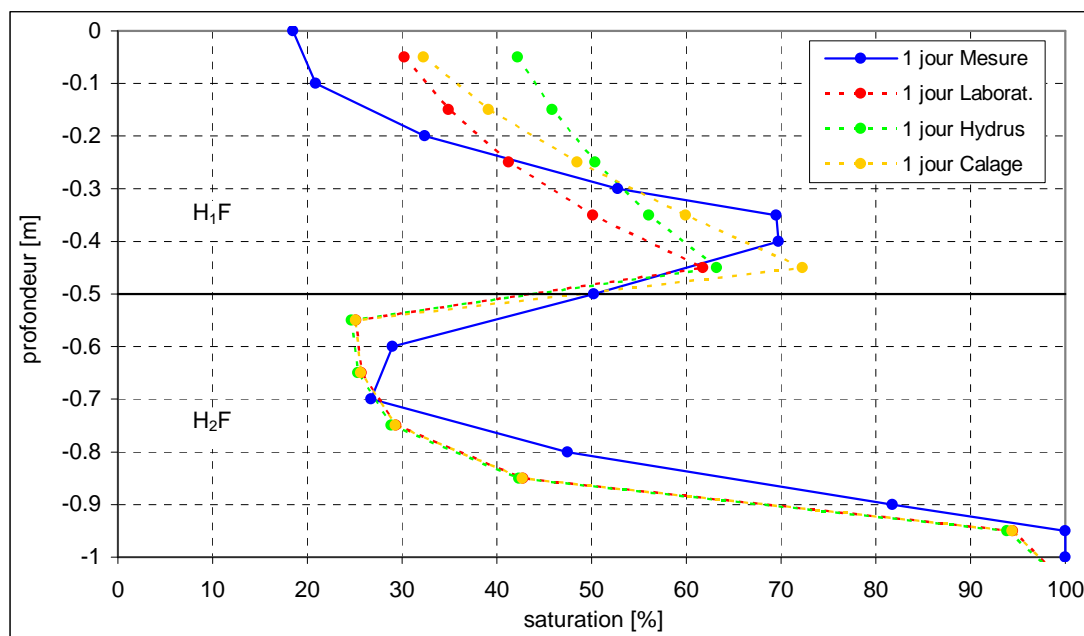


Figure 5-31: Profils hydriques mesuré et simulés 1 jour après le drainage

5.6.1.3 Migration du mélange TCE/PCE

L'infiltration du mélange TCE/PCE dans le modèle a été simulée par une condition de Neumann. Un débit a été imposé sur les cellules situées au-dessus du premier bloc pendant une durée de 30 minutes déterminée conformément aux observations. Les dimensions de la zone de déversement ont été respectées. L'infiltration a été réalisée de manière homogène en choisissant des cellules sources juxtaposées. Ce choix devait mettre en évidence l'influence des blocs sur le déplacement du polluant.

Trois différentes configurations ont été traitées (Negrazus, 2005) afin de se rapprocher des conditions expérimentales. Pour chaque configuration, le maillage a été affiné au niveau de la zone source dans le but de déterminer une surface de déversement qui s'ajuste le plus avec le dispositif d'injection utilisé.

Pour la configuration retenue, un troisième sous-maillage a été introduit dans le modèle : les dimensions des mailles au niveau de la zone source deviennent $6.25 \text{ cm} \times 6.25 \text{ cm}$. La zone d'infiltration couvre 32 mailles. Elle correspond à une surface de 0.125 m^2 ce qui est très proche de la surface d'infiltration réelle qui est de l'ordre de 0.123 m^2 (en considérant que la moitié du bassin).

La Figure 5-32 montre les résultats de la simulation de migration avec le modèle retenu sous forme de coupes verticales (X-Z) et (Y-Z) 90 minutes et 2 jours après l'injection du mélange. Le corps d'imprégnations peut être considéré immobile à partir de 2 jours. Nous observons que l'étalement latéral du corps d'imprégnation ne dépasse pas les limites du bloc. De plus, deux zones à fortes saturations se manifestent, la première est présente dans le bloc entre 0.80 m et 0.95 m de profondeur avec des saturations comprises entre 9 et 10 % ; la seconde est localisée en dehors du bloc, à 1.20 m de profondeur, avec des valeurs variant entre 8 et 9 %. Par ailleurs, la présence du bloc engendre un contournement important de la phase polluante lors de sa migration : le polluant s'est infiltré à une profondeur de 1.12 m dans le bloc et 1.35 m en dehors du bloc. Enfin, le polluant n'a pas atteint le deuxième bloc situé à 1.45 m de profondeur à cette date.

Durant l'expérience, deux fibres optiques ont détecté la présence de polluant en phase. La première est située en amont du 1^{er} bloc à 0.85 m de profondeur ; la seconde à l'aval du 1^{er} bloc (20 cm de l'axe vers la gauche) à une profondeur de 1.35 m.

Ces observations expérimentales indiquent un étalement du polluant vers l'amont de la zone d'injection ce qui traduisait une hétérogénéité de l'architecture de la zone source. Le corps d'imprégnation simulé ne montre pas de migration dans cette direction (Figure 5-32).

Sur cette même figure, la 2^{ème} fibre est représentée par le point bleu. Cette fibre a détecté la présence de polluant 60 heures après le déversement. Sa position va permettre de comparer la vitesse de filtration du mélange TCE/PCE simulée et observée.

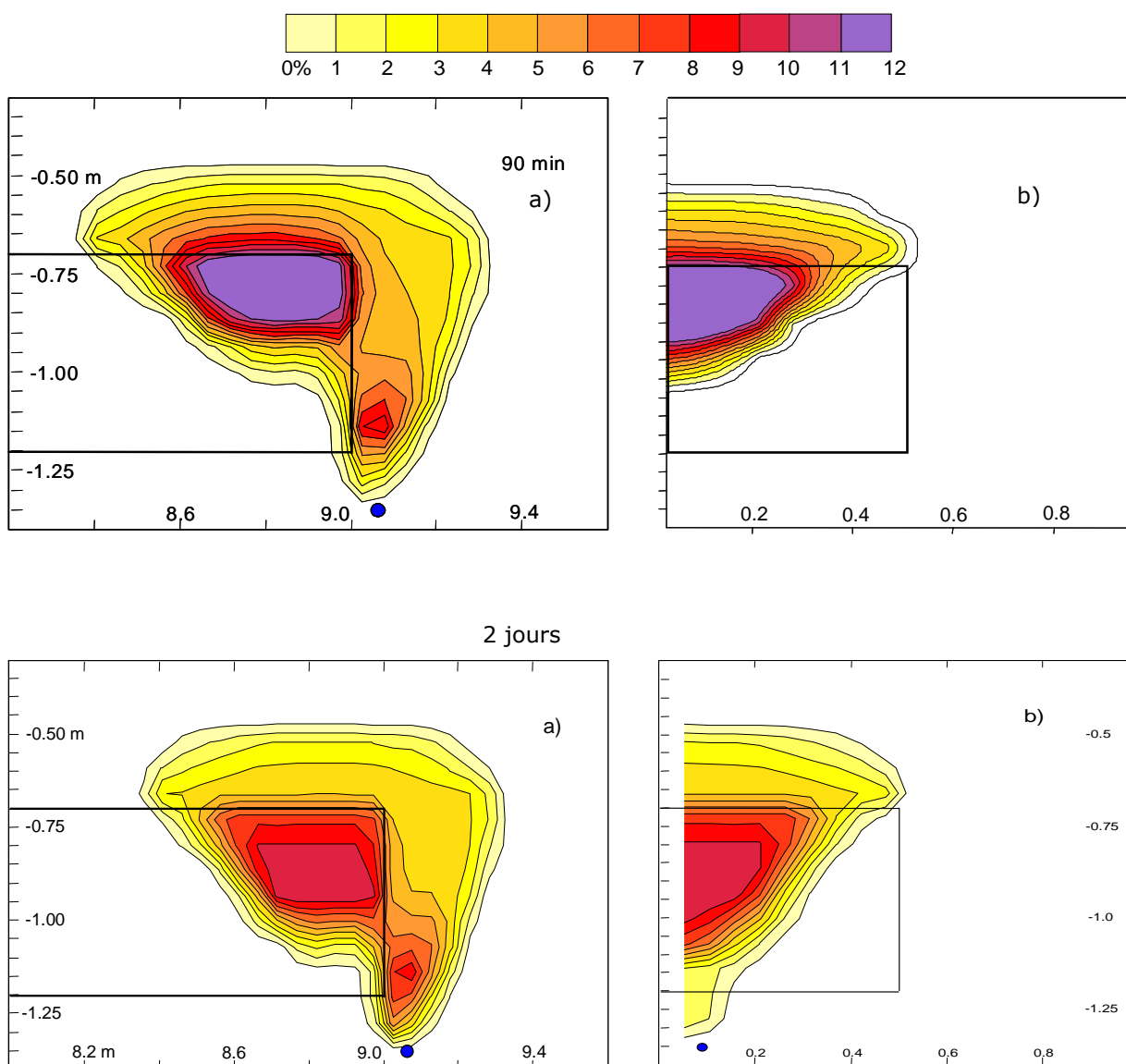


Figure 5-32: Répartition des saturations en NAPL: a) coupe verticale (X-Z), b) coupe verticale (Y-Z)

Sur la Figure 5-32 le polluant a atteint la position de la fibre 2 jours après l'injection du polluant ; montrant une vitesse de filtration simulée plus rapide et une hétérogénéité plus importante du corps d'imprégnation réel. Ce constat doit se situer dans la limite des incertitudes liées à la position exacte de la fibre (placée sous un angle de 45°) et le bon fonctionnement des boîtiers.

La simulation du transfert du TCE et du PCE dissous avec une telle configuration a révélé des concentrations simulées au niveau d'un point situé à 0.75 m en aval du centre de la source et à 1.1 m de profondeur de l'ordre du mg/l, négligeables par rapport aux observations (Cf. Figure 5-14).

Nous avons ainsi opté pour l'affinement du maillage vertical dans le but de favoriser la migration du polluant en profondeur. Par conséquent, les mailles initialement de 0.10 m d'épaisseur pour le troisième sous - maillage ont été subdivisées par 2 pour avoir des mailles de 0.05 m d'épaisseur.

La Figure 5-33 montre la répartition des saturations en polluant au niveau du corps d'imprégnation obtenue avec le nouveau maillage. Les résultats sont présentés sous forme de coupes verticales, 90 minutes après l'injection du mélange TCE/PCE.

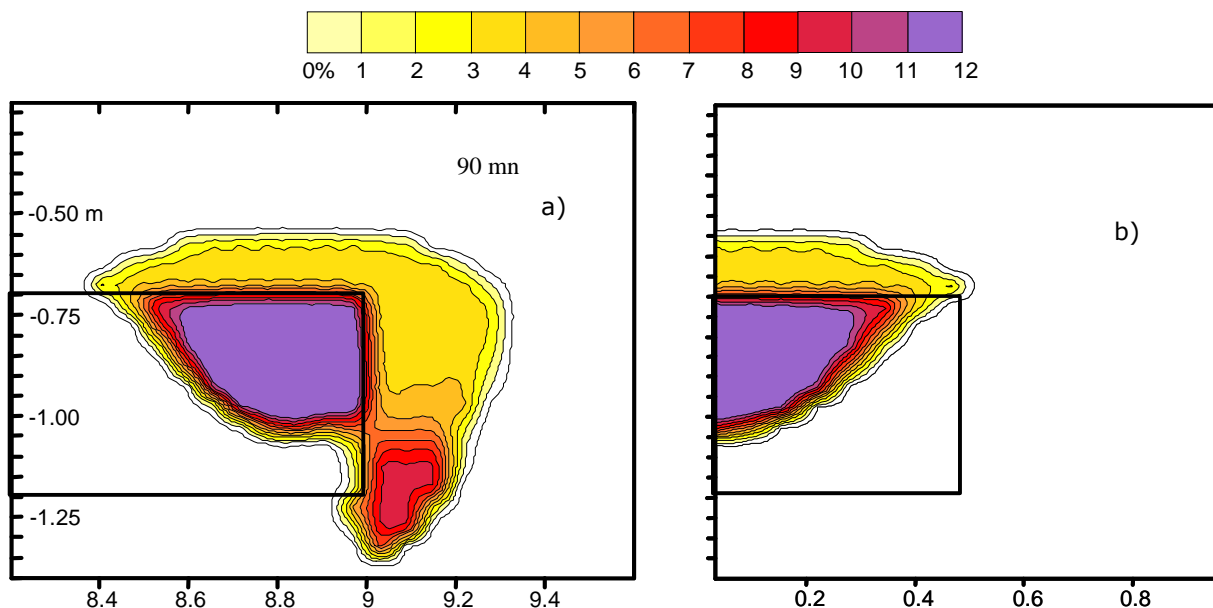


Figure 5-33: Répartition des saturations en NAPL: a) coupe verticale (X-Z), b) coupe verticale (Y-Z)

Même si la vitesse de filtration a fortement augmenté par rapport aux observations, une nette amélioration au niveau des concentrations de TCE dissous peut être observée (Figure 5-34) et ceci en retrouvant la même valeur maximale. Toutefois la chute des concentrations simulées est très rapide ce qui montre que la quantité de polluant simulé et retenue à cet horizon est faible par rapport à l'expérimentation.

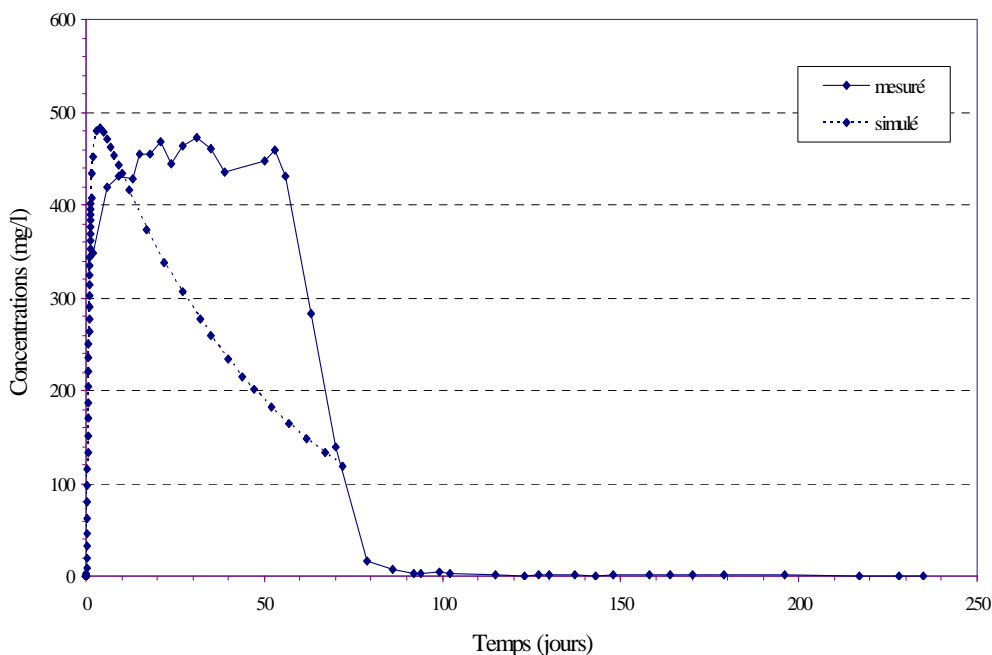


Figure 5-34: Evolution des concentrations en TCE simulé et mesuré sur l'axe à 0.75 m en aval du centre de la source et à 1.1 m de profondeur

5.7 Mise en œuvre de l'approche de déconvolution du panache des OHV dissoutes pour la caractérisation d'une zone source TCE/PCE

5.7.1 Principe de la déconvolution dans le cas d'un mélange

Comme dans l'essai de caractérisation d'une source de TCE (Cf. Chapitre 3), l'objectif de cette méthode est de déterminer dans le milieu poreux une ou plusieurs distributions de la phase polluante permettant de reproduire des profils de concentrations mesurés à l'aval de la source. La déconvolution appliquée sur cet essai a été effectuée en introduisant quelques modifications par rapport à celle étudiée dans le premier essai. En effet, dans l'essai actuel, la source est un mélange de TCE/PCE ce qui constitue une contrainte car il est nécessaire de déterminer la valeur de la solubilité à utiliser. De même, la présence des hétérogénéités locales entraîne une modification des flux de masse entre la source piégée dans les blocs et les points d'observations situés en aval, ce qui n'existait pas dans SCERES n°1. Pour contourner cette dernière difficulté nous avons choisi d'utiliser la vitesse réelle moyenne déterminée par l'essai de traçage et égale à 0,6 m/j.

Comme il s'agit d'un mélange de TCE et de PCE, la solubilité de chacun de ces deux composés dans le mélange est plus faible en comparaison au produit pur, relativement à leur fraction molaire dans le mélange et suivant la loi de Raoult (Cf. Equation 1-13) :

Comme la fraction molaire est fonction du temps et de la dissolution sélective, les valeurs de solubilité effective varient tout au long de l'essai en fonction de la fraction molaire du composé dans le mélange. Nous avons donc décidé de travailler avec des valeurs moyennes de solubilité pour le TCE S_{TCE}^W [ML⁻³] et le PCE S_{PCE}^W [ML⁻³] en utilisant les approches simplificatrices suivantes :

$$S_{PCE}^W = \frac{(S_{PCE} + X_{PCE}^{ini} S_{PCE})}{2} = X_{PCE}^{moy} S_{PCE} \quad (5-2)$$

$$S_{TCE}^W = (1 - X_{PCE}^{moy}) S_{TCE} \quad (5-3)$$

où X_{PCE}^{ini} est la fraction molaire initiale du PCE dans le mélange, S_{TCE} [ML⁻³] et S_{PCE} [ML⁻³] sont respectivement les solubilités des composés purs du TCE et du PCE.

Etape 1 : Localisation de la phase polluante.

La mise en place de la source a été réalisée en injectant un volume donné de TCE et de PCE à 0,75 m de profondeur, le corps d'imprégnation se formant par la suite par infiltration de la phase organique dans le milieu poreux. A cause des hétérogénéités existant à l'échelle locale dans le bassin SCERES et du contraste de densité, le front d'infiltration du polluant peut s'avérer instable et former des doigts. Le corps d'imprégnation est alors réparti de manière plus ou moins non uniforme selon l'importance de ce phénomène. L'objectif de cette première étape consiste donc à déterminer la (les) distribution(s) de la phase polluante à un instant t permettant de reproduire les profils de concentrations mesurés à la même date.

Au voisinage de la phase polluante, la concentration en TCE et en PCE dans la phase aqueuse est supposée proche de la solubilité. Toutefois, quelques mètres à l'aval hydraulique de la source, les teneurs en polluant sont nettement plus faibles du fait des mécanismes de diffusion, de dispersion et de la prise de moyenne des concentrations liée à la prise de l'échantillon. Dans l'analyse suivante, la diffusion et la dispersion sont négligées et seul le transport du polluant par advection depuis la source jusqu'au point de mesure puis la prise d'échantillon sont considérés (cf. Figure 2-11).

Par conséquent, de manière pratique, nous considérons que :

- dans les mailles de calcul imprégnées par la phase polluante résiduelle, la concentration du TCE et du PCE dans la phase aqueuse est égale à sa solubilité, soit respectivement 450 mg/L et 140 mg/l pour une fraction molaire initiale dans le mélange de 70 % et 30 % et une solubilité du composé pur égale à 1300 mg/L et 215 mg/L.
- au point de mesure des profils verticaux, les teneurs en TCE et en PCE sont calculées en effectuant une prise de moyenne des concentrations calculées dans plusieurs mailles adjacentes selon l'équation 12. Ce calcul n'est vrai qu'avec l'utilisation d'une vitesse réelle moyenne sur tout le bassin. De plus, le maillage a été choisi en fonction de Z et de Y suivant les conditions expérimentales.

Etape 2 : Quantification du volume initial

Cette seconde étape consiste à évaluer les volumes à introduire initialement dans les cellules du modèle numérique afin de retrouver par dissolution d'une certaine quantité de polluant, la distribution de la phase polluante déterminée à l'instant t dans l'étape 1. Ces volumes sont calculés selon l'équation 2-19.

5.7.2 Résultats de l'étude analytique

5.7.2.1 Localisation de la phase polluante

Notons que dans cette étude, nous nous intéressons à une partie du bassin où nous soupçonnons un étalement latéral plus important (Cf. 5.4.6). Cette partie est caractérisée par une longueur de 5,9 m à partir d'une distance de 5,6 m du bac amont, une largeur de 1,75 m à partir de l'axe et une profondeur de 3 m. En supposant que les profils de TCE et de PCE mesurées sont le produit d'une migration non uniforme (digitation visqueuse), d'un étalement latéral sous forme de doigts de la phase polluante, et en se basant sur les profils mesurées nous pouvons considérer que le corps d'imprégnation s'étend entre 1 m et 2 m de profondeur. Le pas d'espace vertical est de 0,1 m ce qui correspond au pas d'espace le plus fin utilisé dans l'exploration, exception faite pour la couche drainante qui garde son hauteur réelle de 0,5 m.

Par ailleurs, la prise de moyenne des concentrations visant à calculer le profil des teneurs en TCE et en PCE aux différents points d'observations (P1, ... P5) est effectuée suivant la direction y, soit transversalement à l'écoulement. La discrétisation spatiale dans cette direction est donc nécessairement plus fine au droit du corps d'imprégnation qu'au voisinage des points d'observation.

Enfin, les profils de concentrations ayant été mesurés en plusieurs points situés uniquement sur la transversale à l'axe de l'écoulement, nous manquons d'information permettant d'affiner la répartition de la phase polluante suivant la direction (X). C'est pourquoi, afin de simplifier l'étude, nous considérerons que la phase polluante est distribuée de manière homogène dans la direction longitudinale au niveau de la zone d'injection. On n'a donc pas pris en compte un affinement du maillage dans la direction longitudinale au niveau de la source de pollution.

Sur la *Figure 5-35* est présenté le maillage qui sera adopté pour l'étude analytique et numérique. Dans le maillage le plus fin est mis en place la phase polluante ; il comprend $1 \times 30 \times 25$ mailles, de dimension $1\text{m} \times 0,05\text{m} \times 0,10\text{m}$.

Sur les *Figure 5-36*, *Figure 5-37*, *Figure 5-38* et *Figure 5-39* sont présentés les résultats de l'étude analytique, soit la distribution par couche de la phase polluante et les profils verticaux de concentrations calculés et mesurés au point P1 à différentes dates et aux autres points d'observations à 190 jours. Les profils mesurés au niveau de P1 apparaissent correctement reproduits par la méthode analytique bien que les concentrations maximales calculées soient légèrement inférieures à celles mesurées, excepté pour les premières mesures. Ce résultat peut être lié à la non prise en compte de la dispersion suivant l'axe longitudinale.

Pour le point P1, les résultats de l'étude analytique pour le TCE et le PCE sont généralement en bonne concordance avec les mesures. Cependant, à 232 jours date à laquelle la source pourrait être complètement appauvri en TCE, les résultats de l'étude analytique de ce composé surestiment fortement les valeurs mesurées, ceci peut être imputée à la valeur de solubilité moyenne très élevée utilisée à cette date.

Pour les points transversaux, les résultats de l'étude analytique pour le PCE sont nettement meilleurs que pour le TCE, ce qui pourrait être expliqué par les valeurs de solubilité utilisées qui semblent être plus proches des valeurs expérimentales dans le cas du PCE que du TCE.

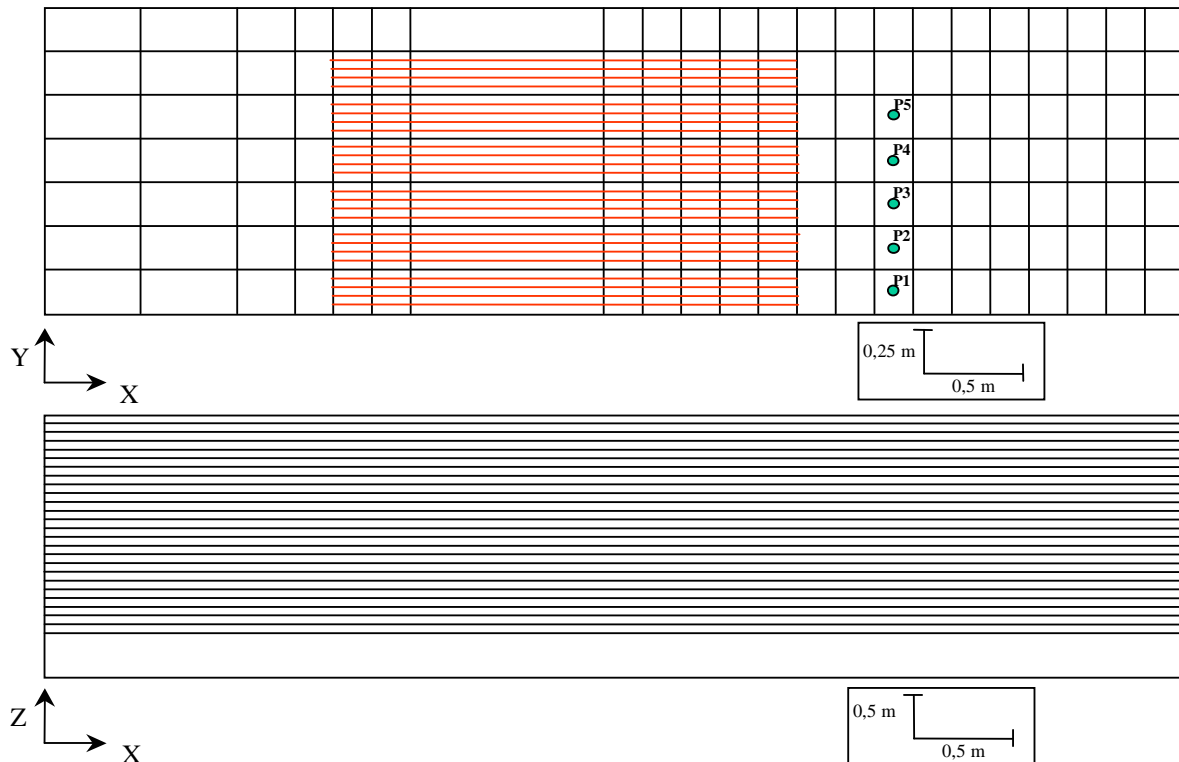
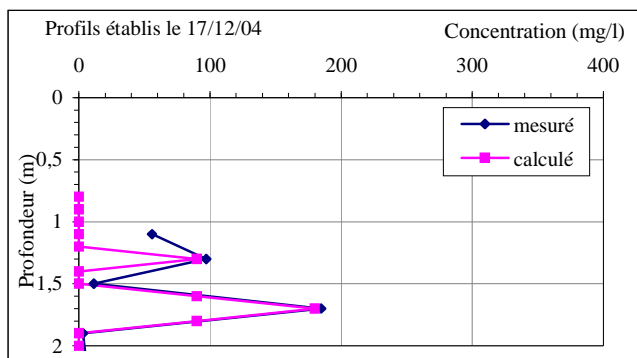
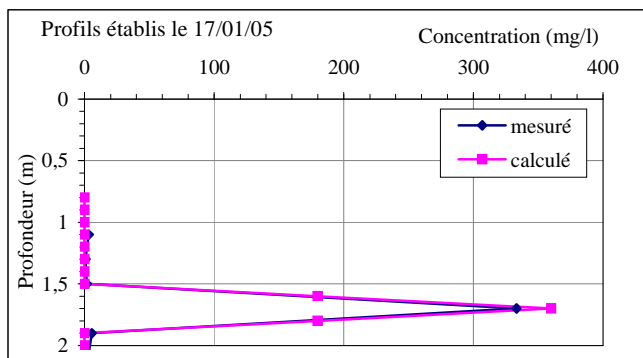


Figure 5-35: Discretisation spatiale adoptée

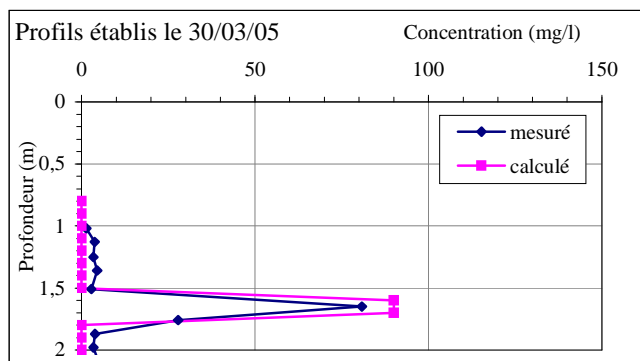
| Distribution du polluant (à 74 jours) | | | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant (à 105 jours) | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,7 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 1,8 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant (à 177 jours) | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant (à 232 jours) | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

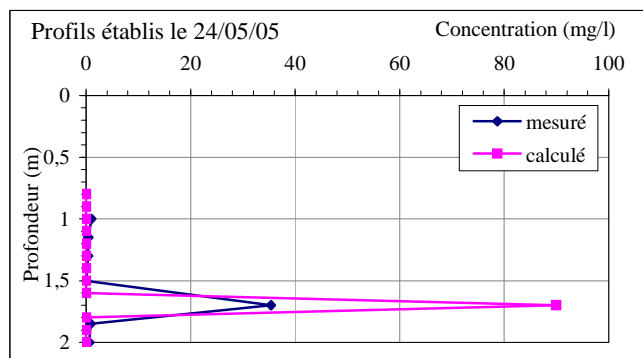
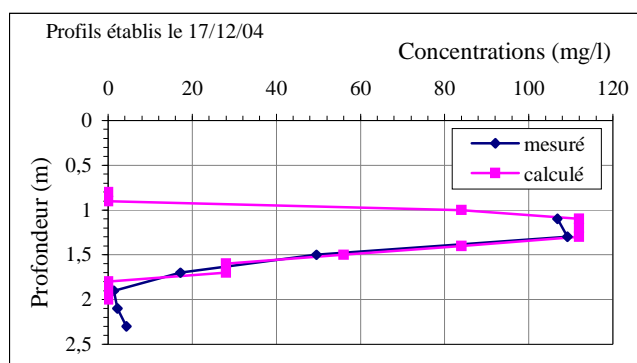
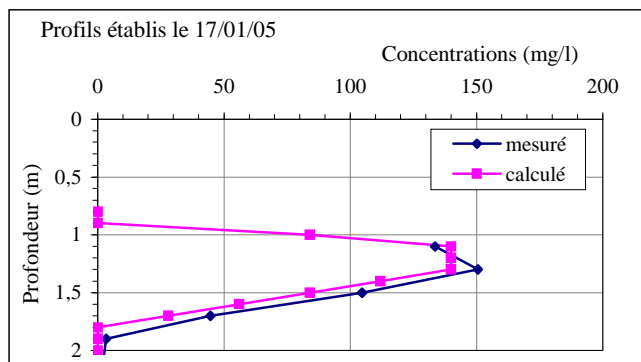


Figure 5-36: Résultat de la première étape de l'étude analytique pour le TCE au niveau du point P1

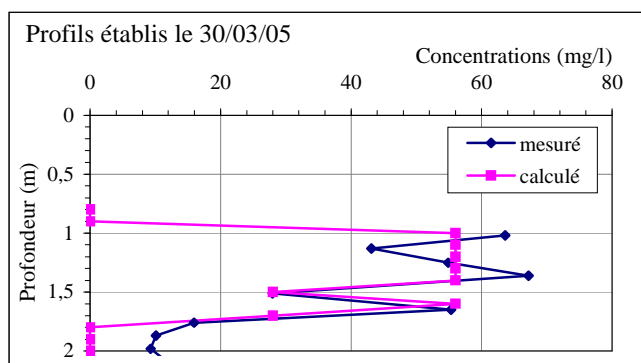
| Distribution du polluant (à 74 jours) | | | | | |
|---------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 1,1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 1,2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 1,3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 1,4 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 1,5 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant (à 105 jours) | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 1,1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1,2 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1,3 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 1,4 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 1,5 | 0 | 1 | 1 | 1 | 0 |
| 1,6 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant (à 177 jours) | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 1,1 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant (à 232 jours) | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

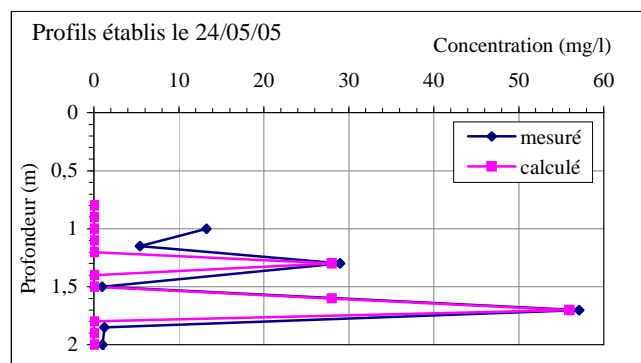
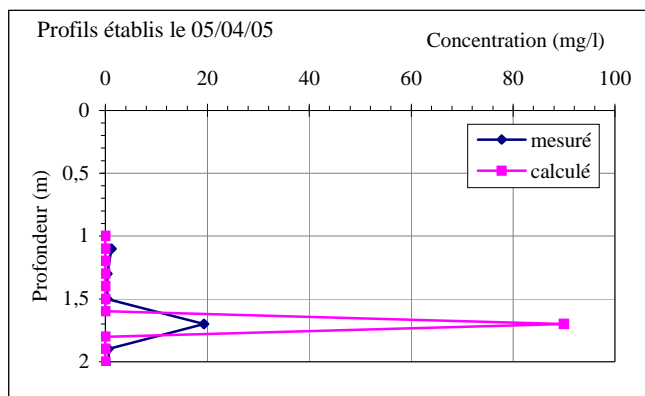
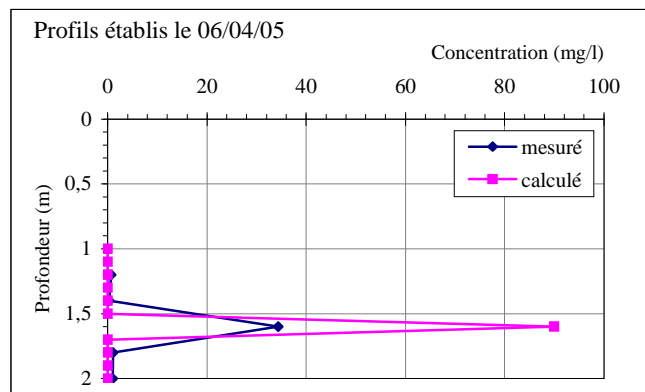


Figure 5-37: Résultat de la première étape de l'étude analytique pour le PCE au niveau du point P1

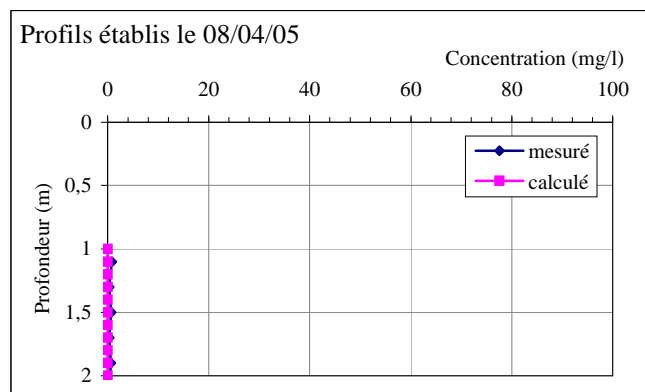
| Distribution du polluant à P2 | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant à P3 | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant à P4 | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant à P5 | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

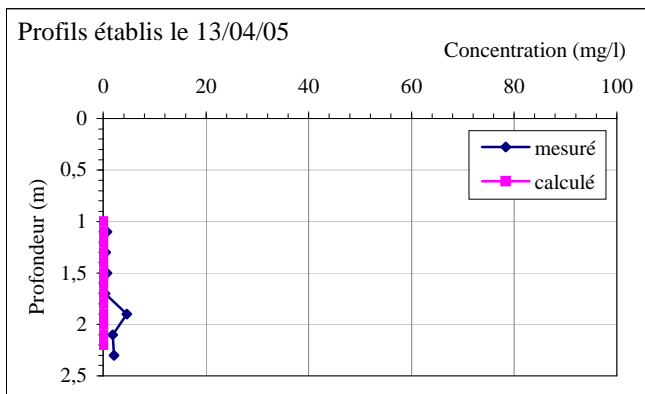
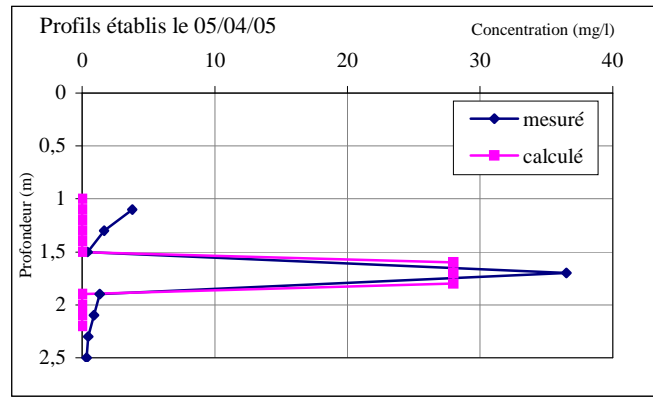
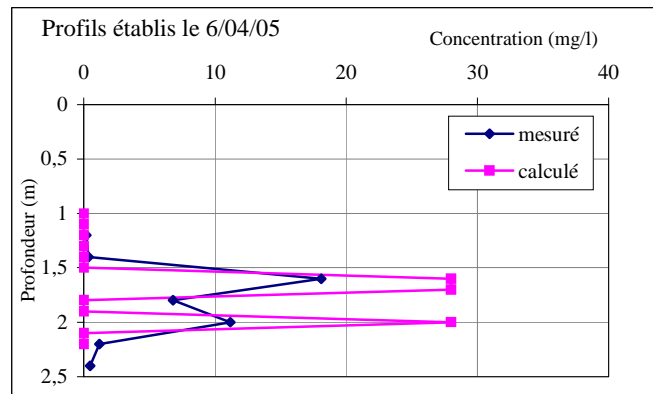


Figure 5-38: Résultat de la première étape de l'étude analytique pour le TCE aux points P2 à P5

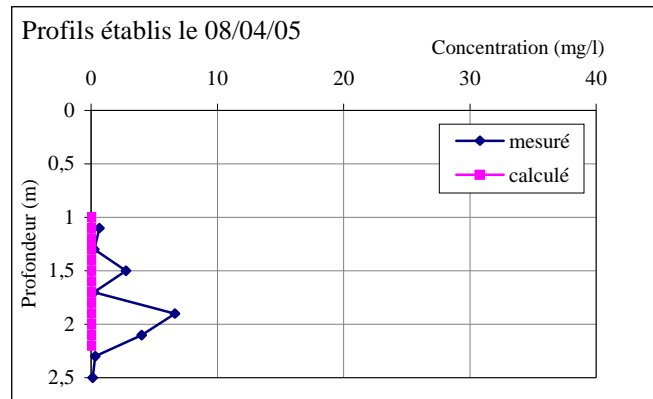
| Distribution du polluant à P2 | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 1 | 1 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant à P3 | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant à P4 | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |



| Distribution du polluant à P5 | | | | | |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Prof(m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 1 | 1 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

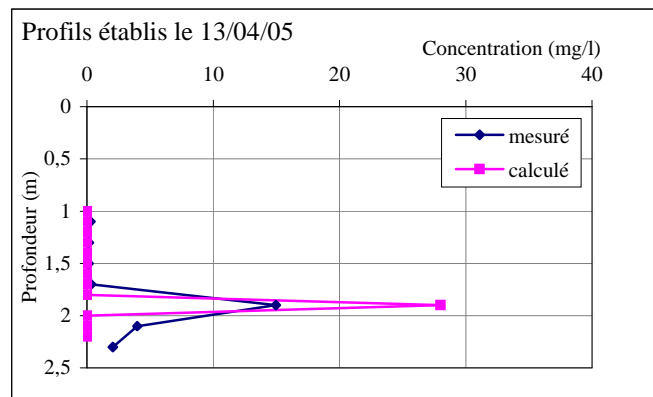


Figure 5-39: Résultat de la première étape de l'étude analytique pour le PCE aux points P2 à P5

5.7.2.2 Volume à introduire dans le modèle

Cette étape de l'analyse consiste à déterminer les volumes à introduire dans le modèle et leur distribution pour reproduire la configuration de la source établie à l'étape précédente et donc les profils verticaux et transversaux de concentrations en TCE et en PCE mesurés. La quantité de polluant à introduire dans chaque cellule imprégnée est calculée à partir de la relation (2-19).

Pour la vitesse d'écoulement, nous avons choisi celle qui correspond à la valeur moyenne déterminée par l'essai de traçage, soit 0.6 m/j. Cette valeur surestime pourtant celle qui traverse les blocs de sable fin, mais par manque de données nous avons utilisé celle là.

Afin de déterminer la vitesse dans les inclusions (blocs) V_{incl} [LT^{-1}], l'approche de calcul pourrait se baser sur la relation proposée par Schäfer (1991) :

$$V_{incl} = \left(\frac{3}{2 + \delta} \right) \delta \cdot V_{princ} \quad (5-4)$$

$$\text{avec } \delta = \frac{K_{incl}}{K_{princ}} \quad (5-5)$$

où V_{princ} [LT^{-1}] est la vitesse d'écoulement dans le milieu principal, K_{incl} [LT^{-1}] et K_{princ} [LT^{-1}] sont respectivement les coefficients de perméabilités des inclusions et du milieu principal

Le problème qui en résulte est que la somme des volumes calculés est largement inférieur à la quantité de polluant déversée dans le bassin SCERES, ceci pourrait être dû aux valeurs de perméabilités utilisés pour ce calcul et qui sont déterminées en laboratoire ($K_{incl} = 5 \cdot 10^{-5}$ m/s et $K_{princ} = 8 \cdot 10^{-4}$ m/s). Une option prometteuse semble consister en un calcul de la quantité du polluant au niveau des cellules de la zone source présumée, qui s'appuiera à la fois sur une vitesse d'écoulement principal et une vitesse locale réduite et estimée à partir de la relation 24 (sur une section transversale équivalente aux blocs concernés).

Pour le point P1 où nous disposons d'une évolution dans le temps, le volume à mettre en place doit tenir compte de la variation temporelle. Prenons l'exemple d'une cellule assainie à une date t_2 . A une date antérieure t_1 , une certaine quantité de polluant (TCE ou PCE) était encore présente dans cette cellule. Le volume V à introduire dans la cellule est compris entre V_1 calculé à partir de la relation (2-19) pour la date t_1 et V_2 pour la date t_2 . Par ailleurs, chaque cellule du maillage « source » ne peut contenir au maximum que 240 ml du mélange TCE+PCE, volume correspondant à la saturation résiduelle maximale du polluant dans la zone saturée. Les volumes estimés à partir de la formule (2-19) sont présentés dans le Tableau 5-7. Il s'agit d'une coupe verticale au niveau de la source. La distribution des volumes est illustrée séparément pour les 5 points d'observations, sachant que pour chaque point d'observation 5 cellules transversales sont concernées par la prise de moyenne. Ces volumes sont ensuite introduits dans le modèle numérique au niveau des cellules sources comme état initial de la simulation du transfert au moyen de SIMUSCOPP.

Tableau 5-7: Répartition des volumes de TCE et du PCE sur les cellules source

| TCE (ml) | | | | | | PCE (ml) | | | | | |
|-----------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|-----------|------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | distribution au niveau de P1 | | | | | | distribution au niveau de P1 | | | | |
| Prof. (m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 | Prof. (m) | cell 1 | cell 2 | cell 3 | cell 4 | cell 5 |
| 1 | 0 | 5 | 5 | 5 | 0 | 1 | 0 | 38,79 | 54,16 | 54,16 | 0 |
| 1,1 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 1,1 | 38,79 | 54,16 | 54,16 | 38,79 | 38,79 |
| 1,2 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 1,2 | 38,79 | 54,16 | 38,79 | 38,79 | 38,79 |
| 1,3 | 5 | 5 | 90 | 5 | 5 | 1,3 | 38,79 | 54,16 | 58,33 | 38,79 | 38,79 |
| 1,4 | 5 | 54,16 | 5 | 5 | 0 | 1,4 | 38,79 | 54,16 | 54,16 | 38,79 | 0 |
| 1,5 | 0 | 5 | 5 | 5 | 0 | 1,5 | 0 | 38,79 | 54,16 | 38,79 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 166,66 | 0 | 0 | 1,6 | 0 | 54,16 | 58,33 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 135,41 | 208,33 | 0 | 0 | 1,7 | 0 | 0 | 58,33 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 135,41 | 0 | 0 | 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | distribution au niveau de P2 | | | | | | distribution au niveau de P2 | | | | |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,6 | 0 | 0 | 31,25 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 14,58 | 0 | 0 | 1,7 | 0 | 0 | 83,33 | 72,9 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,8 | 0 | 0 | 41,66 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | distribution au niveau de P3 | | | | | | distribution au niveau de P3 | | | | |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 179,16 | 0 | 0 | 1,6 | 0 | 0 | 62,5 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,7 | 0 | 0 | 166,66 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 208,3 | 0 | 0 |
| | distribution au niveau de P4 | | | | | | distribution au niveau de P4 | | | | |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | distribution au niveau de P5 | | | | | | distribution au niveau de P5 | | | | |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,7 | 0 | 104,16 | 166,66 | 0 | 0 |
| 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1,9 | 0 | 0 | 41,66 | 0 | 0 | 1,9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

5.7.2.3 Résultats des simulations numériques

Une simulation numérique multiphasique, multicomposant et tridimensionnelle a été réalisée avec SIMUSCOPP afin de calculer les concentrations en TCE et en PCE mesurées. Dans cette partie, nous avons commencé par la construction du modèle hydrodynamique afin de bien reproduire l'écoulement et la nappe perchée. La fonction d'entrée caractérisant la distribution initiale de la phase polluante a été construite à partir des résultats analytiques obtenus précédemment pour une étude bidimensionnelle ne considérant que le mécanisme d'advection. Les caractéristiques des milieux poreux et les propriétés des fluides adoptées dans cette étude numérique sont celles utilisées dans le chapitre 4.

La Figure 5-40 présente l'évolution de la distribution de la phase polluante au niveau de la source à différentes dates. Nous remarquons que le polluant ne s'épuise pas rapidement et les saturations restent élevées même à 190 jours. Ceci est dû au fait que dans le modèle hydrodynamique nous avons tenu compte des blocs peu perméables avec les propriétés déterminées en laboratoire.

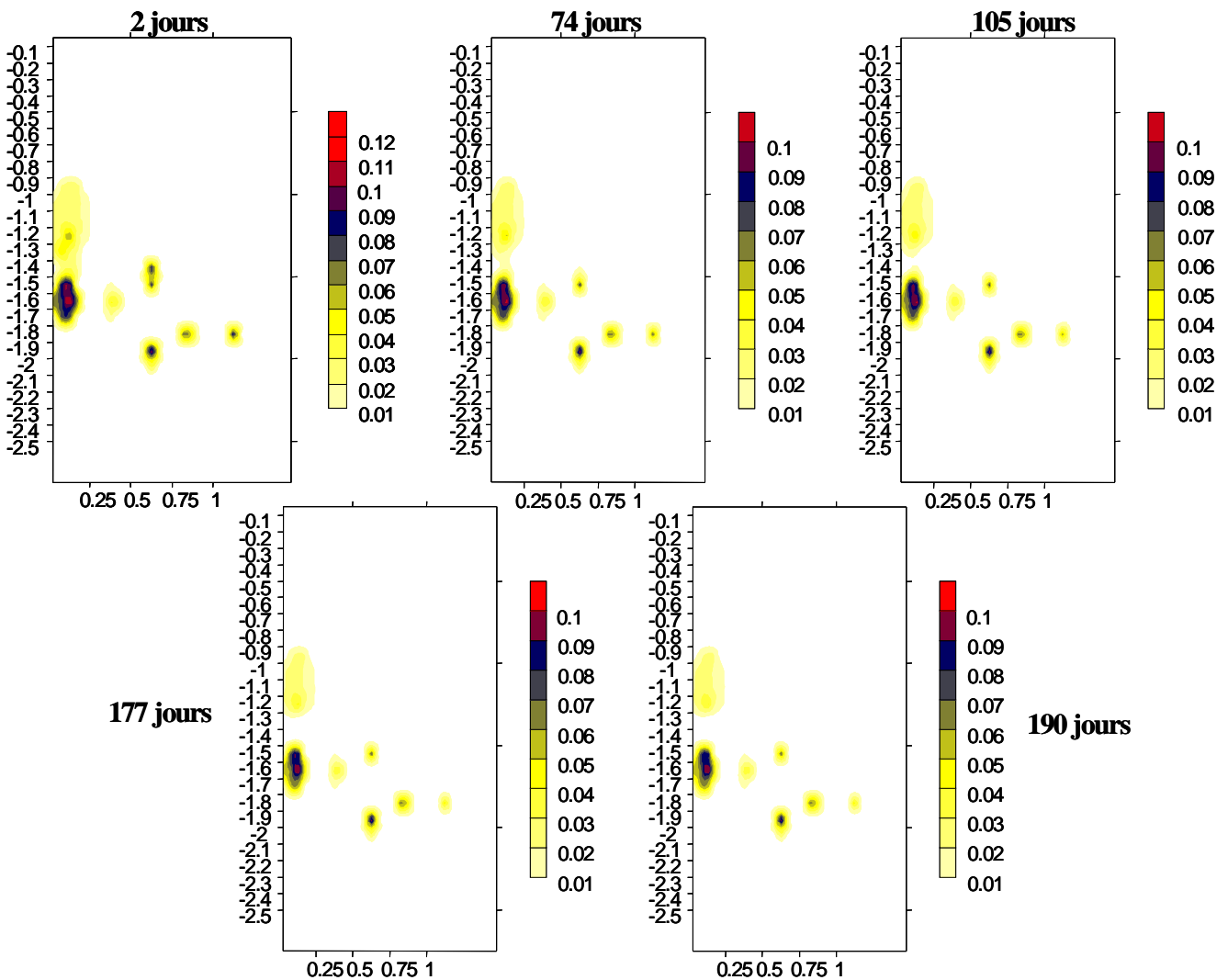


Figure 5-40: Distribution des saturations résiduelles en huile à différentes dates

Sur les Figure 5-41, Figure 5-42, Figure 5-43 et Figure 5-44 sont reportés les profils obtenus par la simulation numérique 3D et les profils mesurés. Les profils calculés au moyen de SIMUSCOPP surestiment d'une manière générale les profils mesurés à différents points pour le TCE comme

pour le PCE. Ces résultats comparés à ceux obtenus par l'étude analytique présente un décalage considérable. Les différences observées entre les profils calculés analytiquement et numériquement sont probablement liées à la dispersion et l'évolution de la solubilité du TCE et du PCE qui ne sont prises en compte que dans la simulation numérique. En effet, les concentrations maximales et l'extension verticale du profil calculées numériquement sont plus importantes quelle que soit la date de mesure tout en restant relativement proches. Aussi, dans la simulation numérique le flux de masse à travers les blocs est beaucoup plus faible. Il faut aussi signaler une autre approximation qui figure dans le modèle numérique et qui se rapporte à la date d'injection du polluant. Cette date qui représente $t=0$ est la même pour tous les points sources de pollution, ce qui ne correspond pas au cas de l'expérimentation puis que à 0.75 m et à 1 m de l'axe le polluant a dû mettre plusieurs heures pour atteindre ses sections, ce qui pourrait avoir une incidence importante sur les volumes injectés.

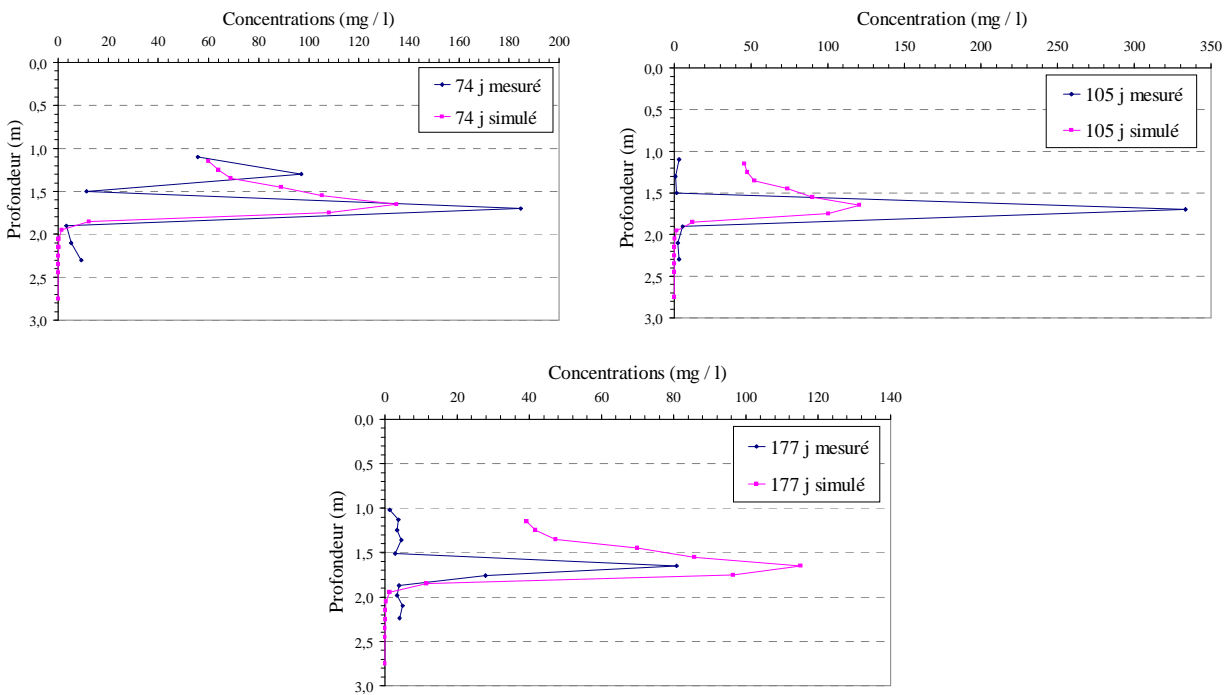


Figure 5-41: Profils mesurés et simulés de concentrations en TCE au niveau de P1

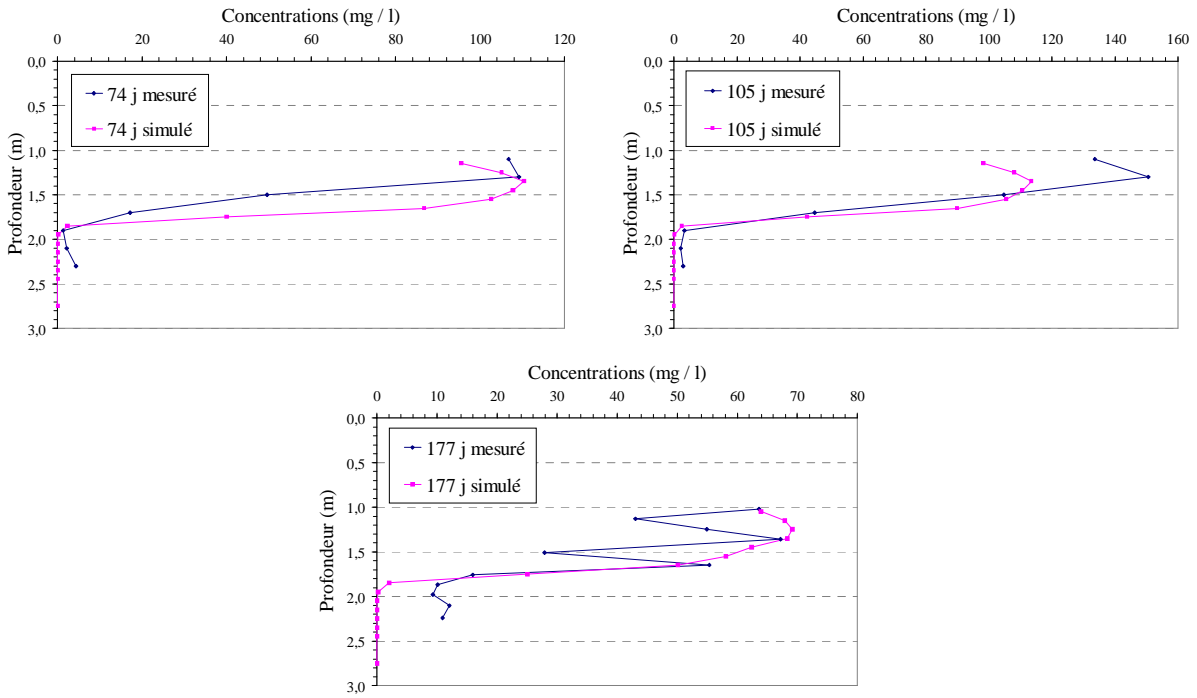


Figure 5-42: Profils mesurés et simulés de concentrations en PCE au niveau de P1

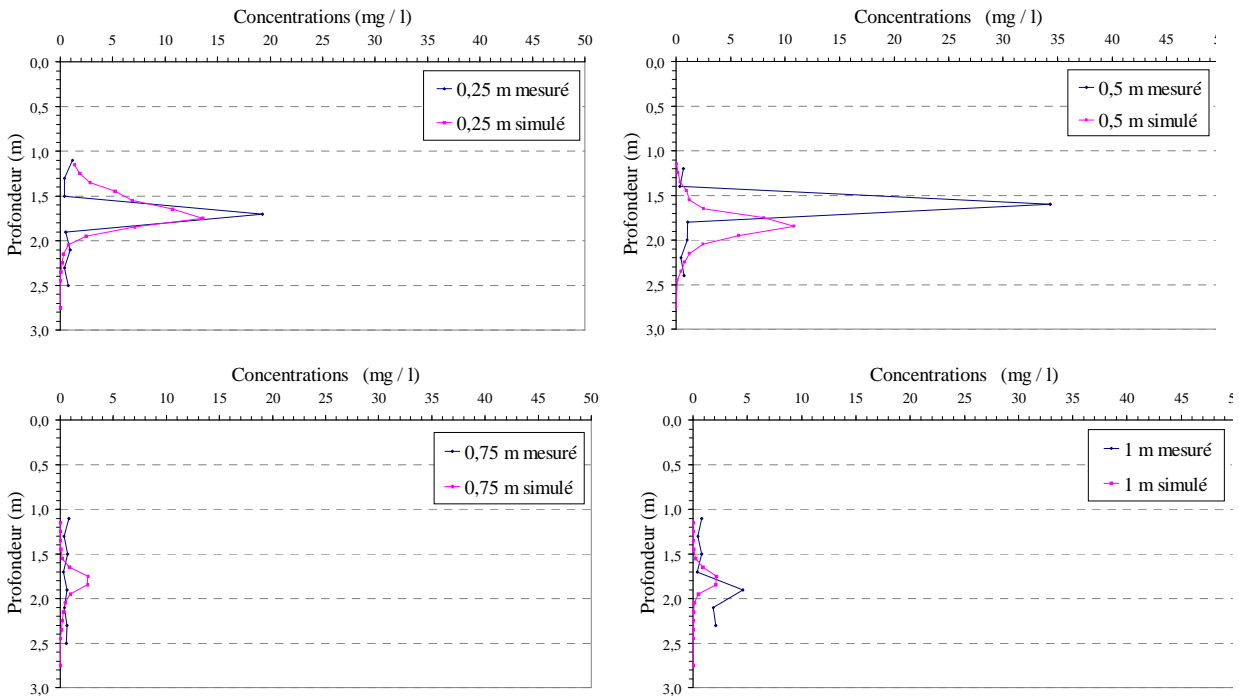


Figure 5-43: Profils mesurés et simulés de concentrations en TCE aux points P2 à P5

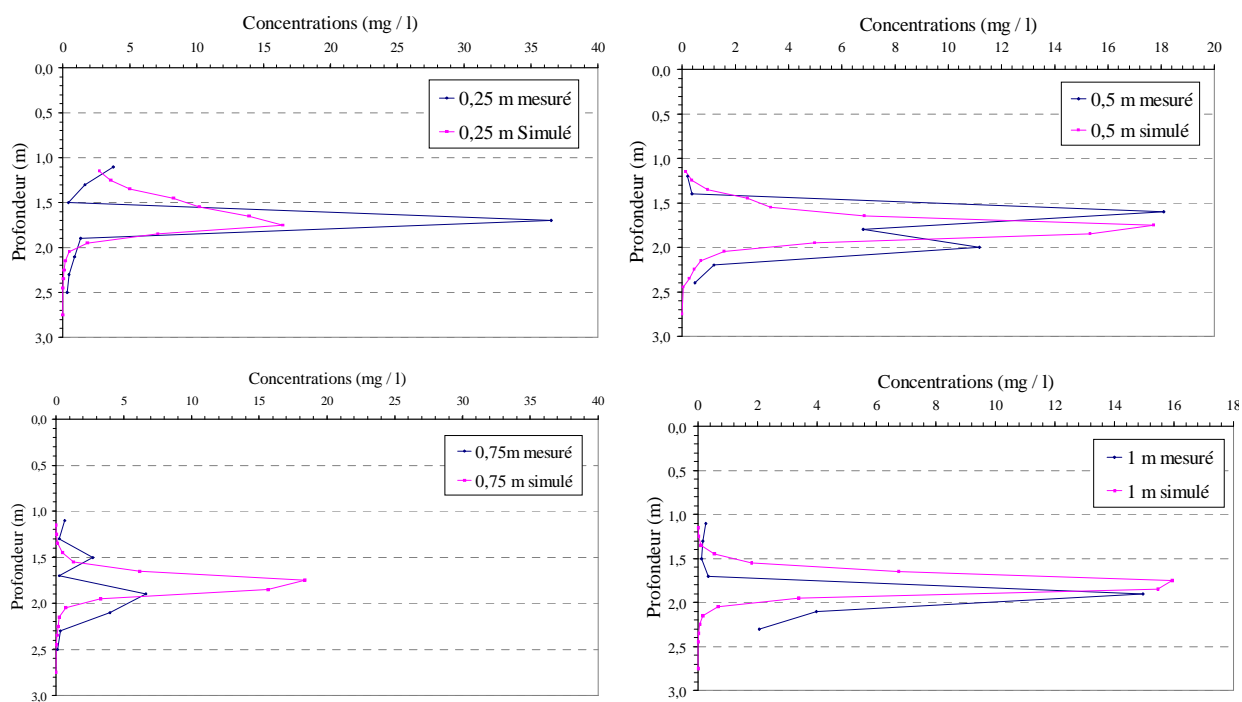


Figure 5-44: Profils mesurés et simulés de concentrations en PCE aux points P2 à P5

Cette étude a montré la complexité de la méthode de déconvolution lorsqu'il s'agit à la fois d'un milieu hétérogène et d'une source composée d'un mélange de solvants chlorés. Par conséquent, les profils de concentrations obtenus à partir de l'étude analytique contrairement à ceux calculés numériquement étaient en bon accord avec les mesures. En effet, lors de l'étude analytique ni l'évolution de la solubilité dans le mélange ni l'hétérogénéité du milieu n'ont été prises en compte. Il faut également préciser que, dans la simulation numérique, les volumes et la distribution initiale du polluant obtenus suite à l'étude analytique ont permis d'avoir des allures de courbes et des concentrations généralement proches de celles mesurées. Il est à noter qu'il existe d'autres configurations possible car la dispersion est un phénomène irréversible ; des études complémentaires sont nécessaires pour étudier l'influence de ce paramètre.

L'analyse de la méthode de déconvolution mérite d'être poursuivie et approfondie sur d'autres cas test. En effet, des mesures de perméabilités effectives in situ et la prise en compte de l'évolution de la fraction molaire au sein d'un mélange devraient permettre d'améliorer les résultats.

Conclusion générale et perspectives

Durant ces travaux de thèse, trois expérimentations sur le bassin expérimentale SCERES ont été menées. La première a été dédiée à la caractérisation d'une source de TCE en zone saturée par la méthode du traceur bisoluble, par une cartographie directe de la zone source (les prélèvements in situ des échantillons de sol) et par une approche mathématique inverse de déconvolution. Les deux autres expériences ont été consacrées à l'étude du transfert d'un mélange de TCE/PCE en milieu poreux saturé et non saturé en quantifiant l'influence d'une couche peu perméable en surface de SCERES (2ème essai) puis l'influence des hétérogénéités locales (3ème essai). Les acquis scientifiques issus de cette recherche sont regroupés dans quatre volets : (i) caractérisation d'une zone source en aquifère poreux, (ii) atténuation de la zone source et du panache, (iii) acquisition des profils de concentrations au moyen des échantillonneurs multi-niveaux et (iv) simulation numérique du transfert.

Caractérisation d'une zone source en aquifère poreux

Technique de traçage bisoluble :

Les résultats obtenus ont montré que la caractérisation d'une zone source de TCE sur SCERES par le PITT est fortement influencé par la vitesse d'écoulement. Une meilleure quantification du retard du traceur réactif a été obtenue dans cet essai avec une vitesse de 0.4 m/j au lieu de 1.5 m/j adoptée dans un essai exploratoire (Bohy, 2003).

Quand il s'agit d'une caractérisation locale du volume et de la saturation du polluant, l'application de cette méthode a montré de bonnes performances. En effet, au niveau des points d'observations placés entre les puits d'injection et de pompage, le flux de traceurs a pu balayer la zone imprégnée de TCE et les valeurs de saturations obtenues ont été très proches des valeurs calculées (à moins de 5 % près). Toutefois, le concept du traçage bisoluble demeure une approche globale basée sur l'exploitation des courbes de sortie obtenues au puits de pompage où tout le flux de traceurs est supposé avoir été en contact avec la phase polluante. A ce stade, cette méthode a montré ses limites en raison du mélange de flux de traceurs au puits de pompage (l'un contenant les traceurs ayant été en contact avec le TCE et l'autre contenant ceux ayant contourné la zone source) entraînant une surestimation du volume de polluant de l'ordre de 80% de la quantité injectée.

Un autre résultat important concerne l'utilisation de l'octanol. Ce traceur bisoluble ayant un fort coefficient de partage eau/TCE n'est pas recommandé pour le PITT à cause de sa solubilité limitée dans l'eau, son affinité avec le milieu traversé, sa dégradation potentielle et sa très lente restitution.

Méthode de déconvolution :

La déconvolution représente une méthode mathématique qui vise à localiser et quantifier une zone source résiduelle en se basant sur l'inversion des profils d'OHV dissous. Elle peut être considérée comme un outil complémentaire à la méthode du traçage bisoluble puisqu'elle permet la localisation du corps d'imprégnation, information nécessaire pour le bon déroulement d'un essai de traçage. Appliquée dans le cas d'une source mono constituant, cette méthode a révélé qu'il est

possible de déterminer une distribution dans un plan vertical du polluant à partir des profils de concentrations dissoutes de TCE mesurées dans le cas d'une source monoconstituant (TCE) en milieu poreux homogène. Cette caractérisation pourrait être affinée en multipliant les points de mesures avec une durée de suivi plus longue. La difficulté pour sa mise en œuvre est due à l'hypothèse de calcul se basant sur une (ou des) saturation(s) résiduelle(s) de la phase huile, fonction de la texture du sol.

Dans le cas d'une zone source composée de plusieurs fluides non miscibles (PCE, TCE) et placée dans un milieu poreux hétérogène, la localisation de la phase polluante est obtenue en calculant analytiquement la concentration du polluant au point d'observation. La quantification nécessite en toute rigueur la connaissance de la répartition du flux d'eau au droit de la zone source. Par ailleurs, des difficultés subsistent pour estimer les valeurs de solubilités effectives en fonction du temps.

Cartographie directe de la zone source :

Cette méthode est basée sur le prélèvement d'échantillons de sol dans le périmètre de la zone source et la quantification de la teneur en OHV. Après analyse, elle permet d'avoir la composition du corps d'imprégnation et un aperçu spatial sur la répartition des saturations en polluant à un instant donné.

Cette approche a été appliquée sur les trois essais à différentes dates (après 70 jours pour le 1^{er}, 138 jours pour le 2^{ème} et 110 et 205 jours pour le 3^{ème}). A partir des résultats de ces campagnes d'investigation, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- Une forte hétérogénéité des saturations qui sont largement inférieures aux valeurs de saturations résiduelles déterminées en colonne a été observée. Cependant, les valeurs de saturations en TCE obtenues dans le 1^{er} essai sont globalement cohérentes avec la saturation moyenne déterminée par la méthode du traçage bisoluble au puits de pompage.
- La distribution très hétérogène des saturations est probablement due à des digitations visqueuses provoquées par le déplacement instable du polluant lors de l'infiltration. Il est à noter qu'à ces dates et dans les cas d'un mélange de TCE/PCE (2^{ème} et 3^{ème} essai) la composition de la source initialement de 65 % pour le TCE et 35 % pour le PCE s'est inversée puisque celles du PCE ont été systématiquement plus fortes que celles du TCE.

Atténuation de la zone source et du panache

Dissolution des polluants :

L'un des objectifs des essais menés sur SCERES a porté sur l'étude des cinétiques de dissolution d'un mélange TCE/PCE (65 % / 35 %). Ces expériences ont mis en évidence les phénomènes d'équilibre local et de non équilibre local à l'échelle macroscopique. En effet, les concentrations de TCE et de PCE dissoutes mesurées à proximité du corps d'imprégnation ont été très proches des concentrations d'équilibre dans le 2^{ème} essai contrairement à la 3^{ème} expérience où des écarts très importants ont été enregistrés.

De plus, la dissolution sélective selon la loi de Raoult a été confirmée sur toutes les mesures effectuées sur les différents points et les profils verticaux obtenus à proximité de la zone source.

Par ailleurs, dans l'essai intégrant les deux blocs de faible perméabilité, l'évolution des concentrations en traces dissoutes dans la frange capillaire, suite au processus de dissolution, est moins rapide que celle qui se manifeste dans la zone saturée où l'échange eau-huile y est beaucoup plus important.

Volatilisation :

A partir des deux essais dédiés à l'étude du transfert d'un mélange de TCE/PCE, il a été remarqué que la volatilisation des OHV représente une part considérable dans l'atténuation de la zone source. En effet, les bilans de masse ont montré que, dans le cas d'une zone source présente à la fois dans la zone saturée et non saturée, les masses de TCE transférées vers l'atmosphère peuvent atteindre entre 30 et 45 % de la masse totale de polluant selon le volume injecté et la position du point d'injection par rapport au toit de la nappe.

Parallèlement, dans les suivis de ces expériences, les proportions en PCE volatilisés sont plus faibles au moment de l'arrêt, mais compte tenu de la volatilisation sélective, nous nous sommes constamment confrontés à une persistance des teneurs en PCE (pression de vapeur et solubilité plus faibles) avec une augmentation progressive de sa volatilisation après l'épuisement du TCE. Cette tendance nous amène à considérer que les pourcentages de PCE volatilisés peuvent être du même ordre de grandeur que ceux du TCE.

De plus, les résultats obtenus ont montré que l'hypothèse de l'équilibre instantané entre la phase aqueuse et la phase gazeuse n'est pas toujours valide. En effet, au niveau de la zone contenant l'eau capillaire suspendue, la diffusion dans l'eau est un facteur limitant. Même si l'équilibre instantané peut être atteint à l'échelle microscopique de l'interface eau/air, la présence d'une teneur en eau importante dans la zone non saturée a empêché une concentration uniforme de composés dissous. Cependant, ce transfert eau/air est surestimé dans la simulation numérique avec SIMUSCOPP qui est basé sur un équilibre instantané du transfert.

La confrontation des résultats de mesures de flux de vapeurs vers l'atmosphère par la méthode directe (chambre à flux) et la méthode indirecte (première loi de Fick) et la mise en œuvre d'une modélisation numérique 1-D ont permis de dégager les acquis suivants :

- i) le flux gazeux est régi par la diffusion moléculaire qui constitue le principal mécanisme de transport des vapeurs de TCE et PCE,
- ii) dans le cas d'une zone non saturée caractérisée par une forte variation de teneur en eau, il subsiste des difficultés à estimer une moyenne représentative à la fois du gradient de concentrations et du coefficient de diffusion effective pour les deux constituants TCE et PCE ; les erreurs relatives (surestimations ou sous-estimations) pouvant atteindre 60 %,
- iii) lorsque la teneur en eau varie fortement, la méthode indirecte semble bien adaptée pour le TCE mais moins bien pour le PCE. Concernant le comportement du PCE, la convection peut jouer son rôle surtout en début du processus du transport des vapeurs, ou bien cela est due à la valeur plus élevée de la constante de Henry de PCE qui favorise sa présence dans la phase air.

Acquisition des profils de concentrations au moyen des échantillonneurs multi-niveaux

Une étude comparative entre trois techniques de prélèvements multi niveaux utilisées (DMLS, PDB, préleveur VEGAS) et le préleveur à l'avancement conçu par l'IMFS/IFARE a été menée sur le bassin SCERES.

Ces résultats ont mis en évidence la difficulté des trois approches testées (VEGAS, DMLS, PDB) pour prendre en compte des pics de concentrations très localisés dans une nappe d'eau souterraine. Nous estimons que ces tests d'intercomparaison de mesures de profils verticaux de concentrations devront faire l'objet d'investigations complémentaires pour justifier les hypothèses émises, en précisant en particulier le champ de vitesses dans le piézomètre. En termes de recommandation, nous pouvons affirmer que :

- seul l'échantillonneur de l'IMFS/IFARE prélevant localement de l'eau interstitielle dans le milieu poreux est capable de restituer de très fortes hétérogénéités verticales de concentrations ;
- une grande prudence est de mise concernant l'utilisation des PDB et/ou du DMLS sans joint sur site industriel ;
- le dispositif VEGAS montrant seulement de faibles variations verticales de concentration, n'a pas été capable de restituer dans le détail les profils relevés par le préleveur IMFS/IFARE. La faible hauteur de colonne d'eau dans le piézomètre de SCERES peut constituer un inconvénient pour l'application du dispositif VEGAS. Pour minimiser la prédisposition de cette méthode à mélanger des eaux ayant des niveaux de concentrations différentes lors des prélèvements, nous suggérons une optimisation du pompage selon la nature du milieu traversé et le débit de la nappe ;
- le DMLS avec joints Viton a montré une assez bonne cohérence des valeurs TCE et PCE, hormis les pics de concentrations très localisés. Nous estimons que, parmi les trois approches testées, ce dispositif équipé de cellule en Teflon et de membrane en ester de cellulose constitue l'instrument qui a restitué au mieux les profils verticaux de concentrations dans la nappe. Là aussi, des tests complémentaires demeurent encore nécessaires en mettant en œuvre des joints mieux adaptés au contour du piézomètre.

Simulation numérique du transfert

Dans l'étude numérique du 2^{ème} et du 3^{ème} essai avec SIMUSCOPP, trois approches (expérimentale, base de données Hydrus, calage) ont été abordées pour l'estimation des paramètres de van Genuchten. A partir des différents couples (α, n) , les courbes $P-S-K_r$ ont été déterminées. Les simulations numériques avaient pour objectifs la simulation du drainage en premier temps et la migration et le transfert du mélange TCE/PCE en second temps.

Dans le cas du 2^{ème} essai, les résultats de la simulation numérique effectuée avec les paramètres obtenus par l'approche utilisant la base de données de Hydrus montrent le meilleur accord entre les profils hydriques, et les valeurs des concentrations en vapeurs et en OHV dissous simulées et mesurées. Cependant, la surestimation des saturations en eau mesurées en surface du bassin

entraîne une sous-estimation du coefficient de diffusion effective, d'où une sous-estimation des concentrations en vapeurs simulées à cet horizon. De plus, le transfert eau/air est surestimé dans la simulation numérique avec SIMUSCOPP qui est basé sur un équilibre instantané du transfert ce qui entraîne un transfert de masse plus important des vapeurs vers la phase aqueuse contrairement aux observations.

Une étude de l'effet du maillage et du mode d'injection a été menée dans le cadre des simulations numériques du 2^{ème} essai. Il a été remarqué qu'en essayant de se rapprocher des conditions expérimentales en adoptant un maillage plus fin et une injection "multipoints", les résultats de simulation se sont éloignés des observations. Ce même constat a été observé avec une injection uniforme et ce, avec une discrétisation horizontale et verticale fine. Ce résultat a été attribué à la réduction de l'effet de la diffusion numérique, d'où une profondeur d'infiltration plus importante et une accumulation du polluant au niveau du toit de la nappe engendrant une surestimation des concentrations mesurées. Cependant, et même en optant pour une injection "multipoints" l'architecture du corps d'imprégnation reste quand même homogène par rapport aux observations

En ce qui concerne le 3^{ème} essai, la simulation du drainage moyennant les paramètres de van Genuchten obtenus par l'approche "calage" a montré un bon accord avec les résultats expérimentaux. Un drainage plus rapide aux niveaux des limites du modèle a été remarqué, ayant pour résultat un dôme de saturations au milieu du bassin. Une autre zone caractérisée par des saturations en eau élevées a été observée ; elle correspond à la position du premier bloc. La sensibilité de la migration verticale simulée au maillage choisi a également été démontrée. De plus, une migration plus importante du mélange TCE/PCE en aval du premier bloc a été constatée. Par conséquent, la concentration maximale en TCE dissoutes mesurée à proximité de la zone source a pu être atteinte par les simulations.

Perspectives

Les recherches expérimentales se poursuivront dans l'étude du rôle des hétérogénéités sur le transfert de mélange de solvants chlorés, et sur la validation des techniques de reconnaissance qui s'appuieront sur une collaboration étroite avec VEGAS de l'université de Stuttgart (technique des fibres optiques) et l'Institut Physique du Globe de Strasbourg (méthode Géoradar). Il est notamment prévu d'approfondir les aspects suivants : i) étude expérimentale détaillée du repérage des hétérogénéités du champ de saturations de la phase «huile» par la technique des fibres optiques, ii) reprise du drainage de la couche de surface de SCERES afin de pouvoir affiner les relations constitutives de ce milieu peu perméable et de tester la méthode Géoradar en conditions transitoires du profil hydrique par rapport aux mesures effectuées à l'aide du dispositif TDR (Time Domain Reflectométry).

Enfin, un nouveau projet portant sur le «Transfert de composés organiques volatils dans la zone non saturée, l'air atmosphérique et les bâtiments» est proposé. Les expérimentations sur SCERES seront complémentaires à celles déjà réalisées. Les travaux scientifiques se focaliseront sur les objectifs suivants : i) la quantification appropriée du flux de vapeurs de TCE vers la surface du sol dans des conditions spécifiques (présence d'un vide sanitaire, dalle de béton plus au moins étanche,...), ii) l'estimation des erreurs commises dans le cas où le flux convectif est négligé et/ou le régime stationnaire de diffusion n'est pas atteint, iii) la quantification des limites d'application des approches de transfert simplifiées.

Références bibliographiques

- Abriola L. M., Pinder G. F. (1985) :** A multiphase approach to the modeling of porous media contamination by organic compounds, 1. Equation development. *Water Resources Research*, 21 (1), p. 11-18.
- Ahmed S. (2005) :** Etudes expérimentale et numérique du transport et de la dissolution d'un mélange de TCE/PCE dans le milieu poreux. Mémoire de DEA « Mécanique et Ingénierie », option « Sciences de l'Eau », Université Louis Pasteur, Strasbourg, 58 pages.
- Altevogt, A.S., Rolston D.E., Venterea R.T. (2003) :** Density and pressure effects on the transport of gas phase chemicals in unsaturated porous media. *Water Resources Research*, 39 (3), 1061, doi: 10.1029/2002WR00138.
- Atteia O. (2005):** Chimie et pollutions des eaux souterraines. Editions Lavoisier. 398 pages.
- Baehr A. L. (1987) :** Selective transport of hydrocarbons in the unsaturated zone due to aqueous and vapor phase partitioning. *Water Resources Research*, 23, p. 1926-1938.
- Baerg D. F., Starr R.C., Cherry J.A., Smyth D. A. (1992) :** Performance testing of conventional and innovative downhole samplers and pumps for VOCs in a laboratory monitoring well. Paper presented at National Groundwater Sampling Symposium, November 30, 1992, in Washington, DC. Grundfos Pumps Corporation.
- Ball W. P., Roberts P. V. (1991b) :** Long term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environmental Science & Technology*, 25 (7), p. 1237-1249.
- Banerjee S. (1984) :** Solubility of organic mixtures in water. *Environmental Science & Technology*, 18 (8), p. 587-591.
- Batereau K., Müller M., Klaas N., Barczewski B. (2004) :** Innovative field screening tools for a reliable and cost-effective site characterisation. *Land Contamination and reclamation*, 12 (2), p. 115-125.
- Bear J. (1972) :** Dynamics of fluids in porous media. American Elsevier, New-York, 764 pages.
- Beydoun H. (2005) :** Estimation de paramètres en milieux poreux non saturés en eau: Approche expérimentale et modélisation. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 195 pages.
- Beydoun H., Lehmann F. (2006):** Expériences de drainage et estimation de paramètres en milieu poreux non saturé. *C. R. Geoscience* 338, p. 180-187.

- Benremita H. (2002):** Approche expérimentale et simulation numérique du transfert de solvants chlorés en aquifère alluvial contrôlé. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 284 pages.
- Benremita H., Schäfer G. (2003) :** Transfert du trichloroéthylène en milieu poreux à partir d'un panache de vapeurs. *Compte Rendu Mécanique* 331. doi : 10.1016/j.crme.2003.08.006.
- Bohy M. (2003) :** Caractérisation de sources de pollution composées d'un mélange de solvants chlorés en aquifère alluvial- Expérimentations en laboratoire et sur site contrôlé associées à la simulation numérique. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 170 pages.
- Bohy M., Schäfer G., Razakarisoa O. (2004) :** Caractérisation de zones sources de DNAPL à l'aide de traceurs bisolubles: mise en évidence d'une cinétique de partage. *C. R. Geosciences*, 336, p. 799-806.
- Bohy M., Dridi L., Schäfer G., Razakarisoa O. (2006) :** Transport of a mixture of chlorinated solvents vapors in the vadose zone of a sandy aquifer: Experimental study and numerical modeling. *Vadose Zone Journal*, 5, p. 539-553.
- Bracq P., Brunin A-S. (2000) :** Approche des relations tectonique-karst-hydrodynamisme par l'analyse de traçages réalisés dans l'aquifère crayeux du Boulonnais (5escales, Nord de la France). *Geodinamica Acta*, 12 (6), p. 359-370.
- Bradford S. A., Rathfelder K. M., Lang J., Abriola L. M. (2003) :** Entrapment and dissolution of DNAPL in heterogeneous porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 67 (1-4), p. 133-157.
- Broholm K., Cherry J. A. (1994) :** Enhanced dissolution of heterogeneously distributed solvents residuals by methanol flushing. A field experiment. *Proceedings of the IAHR Symposium on "Transport and reactive Processes in Aquifers"*, 11-15 April 1994, p. 563-568.
- Brooks R. H., Corey A. T. (1964) :** Hydraulic properties of porous media, *Hydrology Paper n°3*, Colorado State University, Fort Collins.
- Brooks M. C., Annable M. D., Rao P. S. C., Hatfield K., Jawitz J. W., Wise W. R., Wood A. L., Enfield C. G. (2002) :** Controlled release, blind tests of DNAPL characterization using partitioning tracers. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59, p. 187-210.
- Brusseau M. L., Larsen T., Christensen T. H. (1991) :** Rate limited sorption and non equilibrium transport of organic chemicals in low carbon aquifer materials. *Water Resources Research*, 27 (6), p. 1137-1145.
- 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), p. 33-45.

- Castany G. (1982):** Hydrogéologie, Principes et Méthodes. Paris, Bordas.
- Chiang W. H., Kinzelbach W. (1996) :** PMWIN : Processing MODFLOW for Windows™ a simulation system for modeling groundwater flow and pollution. Scientific Software Group, Washington DC, p. 2026-3041.
- Chiang W. H., Kinzelbach W. (1998) :** Processing Modflow: A simulation system for modelling groundwater flow and pollution. Hamburg-Zürich. 325 pages.
- Chongxuan L., William P. B. (1999) :** Application of inverse methods to contaminant source identification from aquitard diffusion profiles at Dover AFB, Delaware. Water Resources Research, 35 (7), p. 1975-1985.
- Cohen R. M., Mercer J. W. (1993) :** DNAPL, site evaluation. Boca Raton, Florida, USA, CRC Press, 200 pages.
- Côme J.M, Burghoffer P., Danquigny C., Emonet-Gauthier A., Getto D., Haeseler F., Kaskassian S., Le Roux F., Quintard M., Razakarisoa O., Schäfer G. (2005):** CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés, Rapport Final, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, Juin 2005, 323 pages.
- Curie J. A. (1960) :** Gaseous diffusion in porous media. Part 1 : A non-steady state method. Part2: Dry granular materials. Brit. J. Appl. Physics, 11, p. 314-324.
- Dawson H. E., Roberts P. V. (1997) :** Influence of viscous, gravitational, and capillary forces on DNAPL saturation. GroundWater, 35 (2), p. 261-269.
- Dekker T. J., Abriola L. M; (2000) :** The influence of field-scale heterogeneity on the infiltration and entrapment of dense nonaqueous phase liquids in saturated formations. Journal of Contaminant Hydrology, 42 (1-2), p. 187-218.
- Delhomme J. P. (1978) :** Kriging in the hydrosiences. Advances in Water Resources, 1 (5), p. 251-266.
- Delhomme J. P. (1976) :** Application de la théorie des variables régionalisées dans les sciences de l'eau. Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Pierre & Marie Curie, laboratoire de géologie dynamique.
- de Marsily G. (1996) :** HYDROGEOLOGIE comprendre et estimer les écoulements souterrains et le transport des polluants. Paris, Ecoles des Mines. 236 pages.
- de Marsily G., Delay F., Gonçalves J., Renard Ph., Teles V., Violette S. (2005) :** Dealing with spatial heterogeneity. Hydrogeology Journal, 13, p. 161-183.
- Doherty J., Brebber L., Whyte P. (1994) :** PEST: Model independent parameter estimation user's manual. Watermark Computing, Australia.
- Domange N. (2005) :** Etude des transferts de produits phytosanitaires à l'échelle de la parcelle et

du bassin versant viticole (Rouffach, Haut-Rhin). Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg. 328 pages.

- Dridi L., Schäfer G. (2006)** : Quantification du flux de vapeurs de solvants chlorés depuis une source en aquifère poreux vers l'atmosphère : Biais relatifs à la non uniformité de la teneur en eau et à la non stationnarité du transfert. *Compte Rendu Mécanique*, 334, p. 611-620.
- Dwarakanath V., Deeds N., Pope G. (1999)** : A. Analysis of Partitioning Interwell Tracer Tests. *Environmental Science & Technology*, 33 (21), p. 3829-3836.
- Eberhardt G., Grathwohl P. (2002)** : Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *Journal of Contaminant Hydrology*, 59, p. 45-66.
- Feenstra S. (1992)** : Evaluation of multi-component DNAPL sources by monitoring of dissolved-phase concentrations. *Subsurface Contamination by Immiscible Fluids*. Weyer, Balkema, Rotterdam, p. 65-72.
- Fernández-Garcia D., Illangasekare T., Rajaram H. (2005)** : Differences in the scale-dependence of dispersivity estimated from temporal and spatial moments in chemically and physically heterogeneous porous media. *Advances in Water resources*, 28, p. 745-759.
- Gelhar L. W., Welty C., Rehfeldt K. R. (1992)** : A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research*, 28 (7), p. 1955-1974.
- Giddings T. (1983)** : Bore-Volume Purging to Improve Monitoring Well Performance: An Often Mandated Myth. *Proceedings of the NWWA Third National Symposium on Aquifer Restoration and Ground-Water Monitoring*, Columbus, Ohio. May 1983, p. 253-256.
- Gioia F., Murena P., Santoro A. (1998)** : Transient evaporation of multicomponent liquid mixtures of organic volatiles through a covering porous layer. *Journal of Hazardous Materials*, 59, p. 131-144.
- Gönüllü T. (1995)** : Modelling dissolution of an organic mixture in the subsurface. *Water Research*, 30 (3), p. 649-653.
- Goss K., Eisenreich S. J. (1996)** : Adsorption of VOCs from gas phase to different minerals and a mineral mixture. *Environmental Science & Technology*, 30 (7), p. 2135-2142.
- Goss K. U., Schwarzenbach R. P. (1998)** : Gas/solid and gas/liquid partitioning of organic compounds: critical evaluation of the interpretation of equilibrium constants. *Environmental Science & Technology*, 32, p. 2025-2032.
- Goss K. U., Schwarzenbach R. P. (1999)** : Quantification of the effect of humidity on the gas/mineral oxide and gas/salt adsorption of organic compounds. *Environmental Science & Technology*, 33, p. 4073-4078.

- Gosset J. M. (1987)** : Measurement of Henry's Law constant for C1 and C2 chlorinated hydrocarbons. *Environmental Science & Technology*, 21, p. 202–208.
- Grass R. (1988)** : *Physique du sol pour l'aménagement*. Masson, 587 pages.
- Grathwohl P. (1998)** : Diffusion in natural porous media : contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics. Kluwer Academic Publishers, 207 pages.
- Harte P. T., Brayton M. J., Wayne I. (2000)** : Use of passive diffusion samplers for monitoring volatile organic compounds in groundwater. USGS Fact Sheet 088-00.
- Heidlauf D. T., Bartlett T. R. (1993)** : Effects of Monitoring Well Purge and Sample Techniques on the Concentration of Metal Analytes in Unfiltered Groundwater Samples. Proceedings of the NGWA Outdoor Action Conference, Las Vegas, Nev., May 1993, p. 437-450.
- Held R. J., Celia M. A. (2001)** : Pore-scale modeling and upscaling of nonaqueous phase liquid mass transfer. *Water Resources Research*, 37 (3), p. 539-549.
- Helmig R. (2002)** : Multiphase flow, transport and bioremediation in the subsurface. Short course, stuttgart, 11-15 March 2002.
- Heron G., Christensen T. H., Enfield C. G. (1998a)** : Henry's law constant for TCE between 10 and 95°C. *Environmental Science & Technology*, 32, p. 1433-1437.
- Höhner P., Höhn E., Hunkeler D., Surbeck H. (2005)** : ²²²Rn as a tool for non-aqueous phase liquid (NAPL) localization and quantification in the saturated and unsaturated zone – a review. In proceeding of the 9th International Conference on Oil-Water Systems, LeS C4, ConSoil; Bordeaux, France. 2005, p. 580-589.
- Hubbard S. S., Rubin Y. (2000)** : Hydrogeological parameter estimation using geophysical data: a review of selected techniques. *Journal of Contaminant Hydrology*, 45, p. 3-34.
- Imhoff P. T., Jaffe P. R., Pinder G.F. (1994)** : An experimental study of complete dissolution of nonaqueous phase liquid in saturated porous media. *Water Resources Research*, 30 (2), p. 307-320.
- Imhoff P. T., Miller C. T. (1996)** : Dissolution fingering during the solubilization of nonaqueous phase liquids in saturated porous media 1. Model predictions. *Water Resources research*, 32 (7), p. 1919-1928.
- Imhoff P. T., Miller C. T. (1996)a**: Dissolution fingering during the solubilization of non-aqueous phase liquids in saturated porous media. 1. Model predictions. *Water Resources Research*, 32 (7), p. 1919-1928.
- Imhoff P. T., Farthing M. W., Miller C. T. (2003)** : Modeling NAPL dissolution fingering with upscaled mass transfer rate coefficients. *Advances in Water resources*, 26, p. 1097-1111.

- Imhoff P. T., Pirestani K. (2004)** : Influence of mass transfer resistance on detection of nonaqueous phase liquids with partitioning tracer tests. *Advances in Water Resources*, 27, p. 429-444.
- Jalbert M., Dane J. H., Bahaminyakamwe L. (2003)** : Influence of porous medium and NAPL distribution heterogeneities on partitioning inter-well tracer tests: a laboratory investigation. *Journal of Hydrology*, 272, p.79-94.
- Jaynes D. D., Rogowski A. S. (1983)** : Applicability of Fick's law to gas diffusion. *Soil Science Society of America Journal*, 47, p. 425-430.
- Jellali S., Muntzer P., Razakarisoa O., Schäfer G. (2001)** : Large scale experiment on transport of trichloroethylene in a controlled aquifer. *Transport Porous Media*, 44, p. 145-163.
- Jellali S. (2000)** : Pollution d'un aquifère poreux par les solvants chlorés. Mécanismes de transport avec échanges entre phases. Expérimentations sur site contrôlé avec le trichloroéthylène. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg. 217 pages.
- Jellali S., Benremita H., Bohy M., Baruthio M., Razakarisoa O., Schäfer G., Merheb F., Muntzer 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 pages.
- Jellali S., Benremita H., Muntzer P., Razakarisoa O., 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 (1-2), p. 31-53.
- Jin M., Butler G. W., Jackson R. E., Mariner P. E., Pickens J. F., Pope G. A., Brown C. L., McKinney D. C. (1995)** : Partitioning Tracer Test for detection, estimation and remediation performance assessment of subsurface nonaqueous phase liquids. *Water Resources Research*, 31 (5), p. 1201-1211.
- Käss W. (1998)** : Tracing Techniques in Geohydrology, A.A.Balkema, Rotterdam
- Kaminski D. (2003)** : Groudwater sampling Improve Sample Quality & Reduce Costs Using Low-Flow (www.pollutionengineering.com).
- Karapanagioti H. K., Gaganis P., Burganos V., Höhener P. (2004)** : Reactive transport of volatile organic compound mixtures in the unsaturated zone : modeling and tuning with lysimeter data. *Environmental Modelling & Software*, 19, p. 435-450.
- Kearl P. M., Korte N. E., Cronk T. A. (1992)** : Suggested Modifications to Ground Water Sampling Procedures Based on Observations from the Colloidal Borescope. *Ground Water Monitoring Review*,. 12 (1-2), p. 51-77.
- Kennedy C. A., Lennox W. C. (1997)** : A pore-scale investigation of mass transport from dissolving DNAPL droplets. *Journal of Contaminant Hydrology*, 24, p. 221-246.

- Kimmeier F. (2001)** : 3-D groundwater flow modeling in heterogeneous geologic media: Integrated approach using spatial and temporal database, geostatistics and GIS. Thèse de doctorat de la faculté des sciences de l'université de Neuchâtel. 168 pages.
- Kimmeier F., Bouzelboudjen M., Ababou R., Ribeiro L. (2001d)** : Travel path uncertainty : a case study combining stochastic and deterministic hydraulic models in the Rhône valley, Switzerland. 3rd International Conference on Future Groundwater Resources At Risk, Lisbon, Portugal.
- Kinzelbach W. (1986)** : Groundwater modelling. Elsevier, 333 pages
- Klenk I. D., Grathwohl P. (2002)** : Transverse vertical dispersion in groundwater and the capillary fringe. *Journal of Contaminant Hydrology*, 58 (1-2), p. 111-128.
- Kobus H., Schäfer G., Spitz K. H., Herr M. (1992)** : Dispersive transportprozesse und ihre modellierung. Kapitel 2 in: Schadstoffe im grundwasser, band 1: "Wärme- und schadstofftransport im grundwasser", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, p. 17-79, ISBN 3-527-27131-7.
- Lehmann F. (1996)** : Hydrodynamique en milieux poreux hétérogènes non saturés : Identification des paramètres par approche inverse. Thèse de doctorat, Université louis Pasteur, Strasbourg. 196 pages.
- Le Thiez P. A, Ducreux J. (1994)** : A 3-D numerical model for analysing hydrocarbon migration into soils and aquifers. In: Siriwardane & Zaman (Eds.), *Computer Methods and Advances in Geomechanics*, Balkema, Rotterdam, 1994, p. 1165-1170.
- Liu C., Ball W. P. (1999)** : Application of inverse methods to contaminant source identification from aquitard diffusion profiles at Dover AFB, Delaware. *Water Resources Research*, 35 (7), p. 1975-1985.
- Lyman W. J., Reehl W. F., Rosenblatt D. H. (1982)** : Solubility in various solvents. *Handbook of chemical property estimation methods*. McGraw-Hill, New York.
- Mackay D. M., Roberts P. V., Cherry J. A. (1985)** : Transport of organic contaminants in groundwater. *Environmental Science & Technology*, 19, 364-392.
- Marshall T. J. (1959)** : The diffusion of gases through porous media. *Journal Soil Science*, 10, p. 79-82.
- Mayer A. S., 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, p. 189-213.
- Meinardus H. W., Dwarakanath V., Ewing J., Hirasaki G. J., Jakson R. E., Jui M., Ginn J. S., Londergan J. T., Miller C. A. (2002)** : Performance assessment of NAPL remediation in heterogeneous alluvium. *Journal of Contaminant Hydrology*, 54, p. 173-193.

- Mendoza C. A., McAlary T. A. (1990)** : Modeling of groundwater contamination caused by organic solvents vapors. *Ground Water*, 28, p. 199-206.
- Mendoza C. A., Johnson R. L., Gillham R. W. (1996)** : Vapor migration in the vadose zone. In J. F. Pankow and J. A. Cherry (ed) *Dense chlorinated solvents and other DNAPLs in groundwater: History, behavior, and remediation*. Waterloo press, Portland, OR.
- Mercer J. W., Cohen R. M. (1990)** : A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation: *Journal of Contaminant Hydrology*, 6, p. 107-163.
- Mercer J. W., Cohen R. M. (1990)** : Review of immiscible fluids in the subsurface. Properties models characterization and remediation. *Journal of Contaminant Hydrology*, 6 (2), p. 107-163.
- Michalak A. M., Kitanidis P. K. (2002)** : Application of geostatistical inverse modeling to contaminant source identification at Dover AFB, Delaware. In the proceeding of the *International Groundwater Symposium: Bridging the gap between measurement and modeling in heterogeneous media*, p. 137-139.
- Miller C. T., Poirier-McNeill M. M., Mayer A. S. (1990)** : Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids : Mass transfer characteristics. *Water Resources Research*, 36, p. 2783-2796.
- Miller C. T., Christakos G., Imhoff P. T., McBride J. F., Pedit J. A., Trangenstein J. A. (1998)** : Multiphase phase flow and transport modeling in heterogeneous porous media: Challenges and approaches. *Advances in Water Resources*, 21, p. 77-120.
- Miller C. T., Poirier-McNeil, Mayer A. S. (1999)** : Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids : mass transfer characteristics. *Water resources Research*, 23, p. 2783-2793.
- Millington R. J. (1959)** : Gas diffusion in porous media. *Science* 130, 100-102.
- Millington R. J., Quirk J. M. (1960)** : Transport in porous media. P. 97-106. In *7th International Congress of Soil Science*. SSSA, Madison, WI.
- Millington R. J., Quirk J. .P. (1961)** : Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.*, 57, p. 1200–1207.
- Moldrup P., Olesen T., Rolston D. E, Yamaguchi T. (1997)** : Modeling diffusion and reaction in soil:VII. Predicting gas and ion diffusivity in unsaturated and sieved soil. *Soil Science*, 162, p. 632-640.
- Moldrup P., Olesen T., Gamst J., Schjønning P., Yamaguchi T., Rolston D.E.. (2000)** : Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil: Water-induced linear reduction model. *Soil Science Society American Journal*, 64, p. 1588–1594.
- Moreno-Barbero E., Saeton S., Illangasekare T. H. (2004)** : Potential use of partitioning tracer and mass flux emission data to characterize DNAPL source zone architecture. In the

proceeding of the 4th International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant compounds, California, USA. 2004.

- Muskat M. (1937)** : The flow of homogeneous fluids through porous media. McGraw-Hill, New York.
- Negratz F. (2005)** : Numerische untersuchungen zur migration eines DNAPL in einem inhomogenen modellaquifer. Diplomarbeit. 103 pages.
- Nordstrom D. K., Munoz J. L. (1985)** : Geochemical thermodynamics. The Benjamin/Cummings Publishing Co., Inc., Menlo Park, CA. 477 pages.
- Ong S. K., Lion L. W. (1991a)** : Mechanisms for TCE vapor sorption onto soil minerals. Journal of Environmental Quality, 20, p. 180-188.
- Pankow J. F., Cherry J. A. (1996)** : Dense chlorinated solvent and other DNAPLs in ground water : History, behavior and remediation. Waterloo press, Ontario, Canada, 260 pages
- Park E., Parker J. C. (2005)** : Evaluation of an upscaled model for DNAPL dissolution kinetics in heterogeneous aquifer. Advances in Water Resources, 28 (12), p. 1280-1291.
- Parker J. C., Lenhard R. J., Kuppusami T. (1987)** : A parametric model for constitutive properties governing multiphase flow in porous media. Water Resources Research, 23 (4),p. 618-624.
- Parker J. C., Lenhard R. J (1990)** : Determining three-phase permeability-saturation-pressure relations from two-phase system measurements, Journal of Petroleum Science and Engineering, 4, p. 57-65.
- Penman H. L. (1940)** : Gas and vapor movements in the soil. I. The diffusion of vapors through porous solids. J. Agric. SCI. 30, 437-462.
- Perry R. H., Green D. W. (1984)** : Perry's chemical Enginner's Handbook. Mac Graw Hill, 6^{ème} édition, New York. 2336 pages.
- Petersen L. W., Rolston D. E., Moldrup P., Yamaguchi T. (1994)** : Volatile organic vapor diffusion and adsorption in soils. Journal of Environmental Quality, 23, p. 799-805.
- Phelan T. J., Lemke L. D., Bradford S. A., O'Carroll D. M., Abriola L. M. (2004)** : Influence of textural and wettability variations on predictions of DNAPL persistence and plume development in saturated porous media. Advances in Water Resources, 27, p. 411-427.
- Pignatello J. J. (1989)** : Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments.- IN: Sawhney, B. L., Brown K. (Eds): Reactions and movement of organic chemicals in soils, 474 S. Madison, Wisconsin, USA (Soil Science Society of America), p. 45-81.

- Poeter E. P., Hill M. C. (1998)** : Documentation of UCODE, a computer code for universal inverse modeling. US Geol. Surv. Water Resources Investigations Report 98-4080. 116 pages.
- Pollet I. (2004)** : Simulation numérique de la contamination de la nappe par le perchloroéthylène depuis un site industriel en bordure du piémont alsacien. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur Strasbourg, 229 pages.
- Pollet I., Dridi L., Schäfer G., Razakarisoa O. (2006)** : Caractérisation de zones sources de solvants chlorés en aquifères poreux à partir d'une approche mathématique d'inversion de profils de concentrations mesurés dans un panache. *Compte Rendu Mécanique*, 334, p.143-150.
- Poulsen M. M., Kueper B. H. (1992)** : A field experiment to study the behavior of tetrachloroethylene in unsaturated porous media. *Environmental Science & Technology*, 26 (5), p.889-895.
- Poulsen T. G., Moldrup P., Yamaguchi T., Massmann J. W., Hansen J. A. (1998)** : VOC vapor sorption in soil: soil type dependent model and implications for vapor extraction. *Journal Environmental Engineering*, 124, p. 146-155.
- Powell R. M., Puls R. W. (1993)** : Passive sampling of groundwater monitoring wells without purging: multilevel well chemistry and tracer disappearance. *Journal of Contaminant Hydrology*, 12, p. 51-77.
- Powers S. E., Loureiro C. O., Abriola L. M., Weber Jr W. J. (1991)** : Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems. *Water Resources Research*, 27 (4), p. 463-477.
- Powers S. E., Abriola L. M., Weber Jr W. J. (1992)** : An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: steady state mass transfer rates. *Water Resources Research*, 28 (10), p. 2691-2705.
- Powers S. E., Abriola L. M., Weber Jr W. J. (1994)** : An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Transient mass transfer rates. *Water Resources Research*, 30 (2), p. 321-332.
- Priddle M. W., Jackson R. E. (1991)** : Laboratory column measurement of VOC retardation factors and comparaison with field values. *Ground Water*, 29 (2), p. 260-266.
- Ptak T., Piepenbrink M., Martac E. (2004)** : Tracer test for the investigation of heterogeneous porous media and stochastic modelling of flow and transport- a review of some recent developments. *Journal of Hydrology*, 294, p. 122-163.
- Puls R. W., Clark D. A., Bledsoe B., Powell R. M., Paul C.J. (1992)** : Metals in Ground Water: Sampling Artifacts and Reproducibility. *Hazardous Waste and Hazardous Materials*, 9 (2), p. 149-162.

- Puls R. W., Barcelona M. J. (1996) :** Low-Flow (Minimal Drawdown) Ground-water Sampling Procedures. U.S. EPA, Ground Water Issue, Publication Number EPA/540/S-95/504, April 1996.
- Puls R. W., Paul C. J. (1998) :** Discrete-level ground-water monitoring system for containment and remedial performance assessment objectives. *Journal of Environmental Engineering*, 124 (6), p. 549-553.
- Quintard M., Schäfer G., Côme J. M., Mose R., Kaskassian S., Delaplace P., Nex F., Haeseler F. (2006) :** Modélisation du devenir des composés organo-chlorés aliphatiques dans les aquifères : situations à modéliser, analyse critique des outils de calculs disponibles, programme d'inter-comparaison. Rapport final ADEME, programme R&D MACAOH (Modélisation, Atténuation, Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés), 146 pages.
- Rao P. S. C., Annable M. D., 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), p. 63-78.
- Rasolofoniaina J. D., Muntzer P., Razakarisoa O., Zilliox L. (1988) :** Impact de l'air résiduel sur le transfert d'hydrocarbures dissous dans l'eau à travers un sable naturel de quartz. *Stygologia*, 4(3), p. 209-227.
- Razakarisoa O., Dridi L., Pollet I., Schäfer G., Côme J. M., Mouton C., Quintard M., Ropars M. (2005) :** Large-scale controlled experiment to the characterization of TCE source zone in alluvial aquifer. In proceeding of the 9th International conference on soil-water systems, LeS B2, ConSoil; Bordeaux, France. 2005, p. 232-241.
- Razakarisoa O., Bohy M., Jellali S., Pollet I., Dridi L., Muntzer P., Schâfer G., Benremita H., Barczewski B., Mehreb F. (2004) :** Etude du comportement des solvants chlorés dans le milieu souterrain. Rapport Final de la Convention inter Agences de l'Eau N° 99/928/07/589, ULP-AERM, Juillet 2004, 245pages.
- Renault P., Sierra J. (1994) :** Modelling oxygen diffusion in aggregated soils. II. Anaerobiosis in topsoil layers. *Soil Science Society of America Journal*, 58, p. 1023-1030.
- Renault P., Parry S., Sierra J., Bidet L. (1997) :** Les transferts de gaz dans les sols: implications environnementales et agronomiques. *Le courrier de l'environnement*, 32, 17 pages.
- Reynolds D. A., Kueper B. H. (2004) :** Multiphase flow and transport through fractured heterogeneous porous media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 71, p. 89-110.
- Rieck H. J. (2002) :** Polyethylene diffusion bag sampling: Tyson wash WQARF site quartzsite, Arizona: Deployment in wells with dedicated pumps.
- Saba T., Illangasekare T. H. (2000) :** Effect of groundwater dimensionality on mass transfer from entrapped nonaqueous phase liquid contaminants. *Water Resources Research*, 36 (4), p. 971-979.

- Saeton S., Illangasekare T. H. (2003)** : Determining the entrapment architecture in the DNAPL source zone using down-gradient mass flux measurements: A combined numerical and stochastic study. In proceeding of MODFLOW and More: Understanding through modeling. 2003, 2, p. 615-619.
- Saeton S., Illangasekare T. H. (2004)** : Determination of DNAPL entrapment architecture using experimentally validated numerical codes and inverse modeling. In proceeding of the XVth Computational Methods in water resources. 2004, 1, p. 767-778.
- Sahimi M., Davis H. T., Scriven L. E. (1983)** : Dispersion in disordered porous media. Chemical Engineering Community, 23, p. 329-341.
- Sale T. C., McWhorther D. B. (2001)**: Steady state mass transfer from single-component dense nonaqueous phase liquids in uniform flow fields. Water Resources Research, 37, p. 393-404.
- Sallam A., Jury W. A., Letey J. (1984)** : Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity. Soil Science Society of America Journal, 48, p. 3-6.
- Schaefer C. E., Arands R. R., Kosson D. S. (1999)** : Measurement of pore connectivity to describe diffusion through a nonaqueous phase in unsaturated soils. Journal of Contaminant hydrology, 40, p. 221-238.
- Schäfer G. (1991)** : Einfluß von schichtenstrukturen und lokalen einlagerungen auf die längsdispersion in porengrundwasserleitern. Thèse de doctorat de l'université de Stuttgart, ISSN 0343-1150. 166 pages.
- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M. (1993)** : Environmental organic chemistry. New York (John Wiley & Sons), 681 pages.
- Schwille F. (1988)** : Dense chlorinated solvents in porous and fractured media. Models experiments. Chelsea, Michigan, Lewis Publishers. 146 pages.
- Shoemaker C. A., Culver T. B., Lion L. W., Peterson M.G. (1990)** : Analytical models of the impact of two-phase sorption on subsurface transport of volatile chemicals. Water Resources Research, 26 (4), p. 745-758.
- Sigg L., Behra P., Stumm W. (2000)** : Chimie des milieux aquatiques. Paris, Dunod.
- Sleep B. E., Sykes J. F. (1989)** : Modeling the transport of volatile organics in variably saturated media. Water Resources Research, 25 (1), p. 81-92.
- Sleep B. E., Sykes J. F. (1992)** : the influence of infiltrating wetting fronts on transport of volatile organic compounds in variably saturated porous media. Subsurface Contamination by Immiscible Fluids. Weyer. Balkema, Rotterdam.
- Smith J. M., Van Ness H. C. (1987)** : Introduction to chemical engineering thermodynamics. 4th ed. McGraw. Hill, Singapore.

- Soga K., Page J. W. E., Illangasekare T. H. (2004)** : A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach. *Journal of Hazardous Materials*, 110, p. 13-27.
- Stone H.L. (1970)** : Probability model for estimating three-phase relative permeability. *J. Pet. Tech.* 22, p. 214-218.
- Stone H.L. (1973)** : Estimation of three-phase relative permeability and residual oil data. *J. Can. Pet. Tech.*, 12 (4), p. 53-61.
- Thorstenson D. C., Pollock D. W. (1989)** : Gas transport in unsaturated zones: multicomponent systems and the adequacy of Fick's laws. *Water Resources Research*, 25 (3), p. 477-507.
- Unger D. R., Lam T. T., Schaefer C. E., Kosson D. S. (1996)** : Predicting the effect of moisture on vapor-phase sorption of volatile organic compounds to soils. *Environmental Science & Technology*, 30, p. 1081-1091.
- van Genuchten M. Th. (1980)** : A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Science Society American Journal*, 44, p. 892-898.
- Vidal Philippe. (1998)** : Géochimie. 2^{ème} Edition Dunod, Paris. 190 pages.
- Vogel T. M., Criddle C. C., McCarty P. L. (1987)** : Transformation of halogenated aliphatic compounds. *Environmental Science & Technology*, 21, p. 722-736.
- Vroblesky D. A., Hyde W. T. (1997)** : Diffusion samplers as an inexpensive approach to monitoring VOC's in ground water: *Ground Water Monitoring and Remediation*, p. 177-184.
- Wang G., Reckhorn S. B. F., Grathwohl P. (2003)** : Volatilization of VOC from multicomponent mixtures in unsaturated porous media. *Vadose Zone Journal*, 2, p. 692-701.
- Washington J. W., Rose A. W. (1992)** : Temporal variability of radon concentration in the interstitial gas of soil profiles in Pennsylvania. *Journal of Geophysical Research*, 97 (B6), p. 9145-9159.
- Washington J. W., Rose A. W., Ciolkosz E. J., Dobos R. R., (1994)** : Gaseous diffusion and permeability in four soil profiles in central Pennsylvania. *Soil Science*, 157, p. 65-76.
- Washington J. W. (1996)** : Gas partitioning of dissolved volatile organic compounds in the vadose zone: principles, temperature effects and literature review. *Ground Water*, 34 (4), p. 709-718.
- Welty J. R., Wicks C. E., Wilson R. E. (1969)** : Fundamentals of momentum, heat and mass transfer. JOHN Wiley, New York.

- Werner D., Höhener P. (2003)** : In situ method to measure effective and sorption-affected gas-phase diffusion coefficients in soils. *Environmental Science & Technology*, 37, p. 2502-2510.
- Werner D., Grathwohl P., Höhener P. (2004)** : Review of field methods for the determination of the tortuosity and effective gas-phase diffusivity in the vadose zone. *Vadose Zone Journal*, 3, p. 1240–1248.
- Wiedemeier T. H., Rifai H. S., Newell C. J, Wilson J. W. (1999)** : Attenuation of source zones and formation of plumes. *Natural Attenuation of Fuels and Chlorinated Solvents in the subsurface*. In John Wiley & sons. New York, Chisterter, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 617 pages.
- Zeru A., Schäfer G. (2005)** : Analysis of groundwater contamination using concentration-time series recorded during an integral pumping test: Biases introduced by strong concentrations gradients within plume. *Journal of Contaminant Hydrology*, 81, p. 106-124.
- Zeru A., Schäfer G. (2003c)** : INCORE: Uncertainty studies on the effect of concentration gradient in the plume for the IPT based groundwater risk assessment. Final report of IMFS/IFARE research activities for work-package 3- INCORE, contract EVK1-CT-1999-00017, IMFS/IFARE, Strasbourg. 11 pages.
- Zhang R., Wood A. L., Enfield C. G., Jeong S. (2003)** : Stochastic analysis of surfactant-enhanced remediation of denser than water nonaqueous phase liquid (DNAPL)-contaminated soils. *Journal of Environmental Quality*, 32, p. 957-965.
- Zheng C. (1990)** : MT3D: A modular 3D transport model. S.S. Papadopoulos & Associates, Inc., Rockville, Maryland, USA.
- Zheng C., 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. Contact report SERDP-99-1, US Army Engineer Research and Development Center, Vicksburg, USA.

Liste des tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau 1-1: Propriétés physico-chimiques des solvants chlorés et leurs effets | 19 |
| Tableau 1-2: Différentes relations empiriques de la tortuosité | 36 |
| Tableau 2-1: Composition minéralogique des sables H1F et H2F | 48 |
| Tableau 3-1: Valeurs moyennes du coefficient de partage des composés dans un mélange ternaire (ipa, 4M2P et 1-octanol) à 20°C..... | 73 |
| Tableau 3-2: Valeurs des saturations en TCE au niveau de la zone source, 70 jours après l'injection | 82 |
| Tableau 3-3: Volumes (ml) introduits dans le modèle numérique..... | 86 |
| Tableau 4-1: Caractéristiques du mélange de TCE/PCE à 6°C (ZNS)..... | 90 |
| Tableau 4-2: Caractéristiques du TCE et PCE pour le calcul du flux de vapeurs vers l'atmosphère | 102 |
| Tableau 4-3: Comparaison entre flux mesurés et flux calculés avec le modèle MQ de TCE/PCE105 | |
| Tableau 4-4: Comparaison entre flux mesurés et flux calculés avec le modèle PMQ de TCE/PCE | 105 |
| Tableau 4-5: Propriétés physico-chimiques des sables et du polluant..... | 111 |
| Tableau 4-6: Les principales valeurs de saturations de OHV mesurées | 121 |
| Tableau 4-7: Bilan de masse effectué à 204 jours | 123 |
| Tableau 4-8: Paramètres du modèle numérique..... | 125 |
| Tableau 4-9: les paramètres hydrodynamiques utilisés | 127 |
| Tableau 5-1: Caractéristiques du mélange TCE/PCE à 10°C | 140 |
| Tableau 5-2: Résultats de l'essai de traçage | 144 |
| Tableau 5-3: Résultats de la modélisation de l'essai de traçage..... | 145 |
| Tableau 5-4: Valeurs des paramètres utilisés dans le calcul du flux de vapeurs | 153 |
| Tableau 5-5: Résultats de la première campagne de mesures de saturations | 157 |
| Tableau 5-6: Bilan de masse estimé à 319 jours | 160 |
| Tableau 5-7: Répartition des volumes de TCE et du PCE sur les cellules source..... | 178 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| <i>Figure 1-1: Marché des solvants chlorés (ECSA, 2005)</i> | 18 |
| <i>Figure 1-2: Distribution du DNAPL dans le milieu poreux</i> | 21 |
| <i>Figure 1-3: Influence du DNAPL sur la dispersion</i> | 23 |
| <i>Figure 1-4: Schéma simplificatif des mécanismes de transfert de masse entre phases</i> | 25 |
| <i>Figure 1-5: Schéma simplifié de la dissolution dans la zone saturée</i> | 26 |
| <i>Figure 1-6: Logigramme de choix du modèle de dissolution (S : Saturation en polluant, Sr : Saturation résiduelle en polluant)</i> | 29 |
| <i>Figure 1-7: Echantillonneur multi-niveaux développé par VEGAS</i> | 38 |
| <i>Figure 1-8: Le Diffusion Multi-Layer Sampler (DMLS)</i> | 39 |
| <i>Figure 1-9: Le Passive Diffusion Bag (PDB)</i> | 40 |
| <i>Figure 1-10: Comparaison entre différents profils de concentrations obtenus avec Low-Flow, Bailer, Géoprobe et DMLS (Puls et Paul, 1998)</i> | 41 |
| <i>Figure 1-11: Comparaison entre différents profils de concentrations obtenus avec le PDB et une méthode avec purge (Rieck, 2002)</i> | 41 |
| <i>Figure 1-12: Profils de concentrations en solvants chlorés au niveau d'un puits sur le site industriel avec les deux dispositifs de prélèvement DMLS et VEGAS (Pollet, 2004)</i> | 42 |
| <i>Figure 1-13: Exemple d'utilisation du georadar dans la prospection d'une pollution</i> | 44 |
| <i>Figure 2-1: Courbe granulométrique du sable H1F</i> | 47 |
| <i>Figure 2-2: Schéma du réacteur fermé</i> | 50 |
| <i>Figure 2-3: Colonne de milieu poreux équipée d'un système d'automatisation des prélèvements</i> . | 51 |
| <i>Figure 2-4: Vue de dessus et coupe longitudinale du bassin expérimental SCERES</i> | 52 |
| <i>Figure 2-5: Dispositif d'injection dans la zone saturée</i> | 54 |
| <i>Figure 2-6: Dispositif d'injection dans la zone non saturée</i> | 54 |
| <i>Figure 2-7: Dispositifs de prélèvement d'eau dans la nappe et la frange capillaire et de gaz de la zone non saturée</i> | 56 |
| <i>Figure 2-8: Canne de prélèvement d'échantillon de sol</i> | 57 |
| <i>Figure 2-9: Dispositif expérimental pour la mesure du flux de vapeurs de solvants chlorés vers l'atmosphère</i> | 58 |
| <i>Figure 2-10: Injection du traceur dans le bac amont</i> | 63 |
| <i>Figure 2-11: Principe de localisation de la phase polluante (étape 1) à un instant donné et pour un point d'observation (Pollet et al., 2006)</i> | 67 |
| <i>Figure 3-1: Simulation des trajectoires des traceurs entre les puits d'injection et de pompage à l'aide de MODFLOW</i> | 74 |
| <i>Figure 3-2: Vue schématique de dessus du bassin SCERES</i> | 75 |
| <i>Figure 3-3: Profil hydrique</i> | 75 |
| <i>Figure 3-4: Courbes de sortie des traceurs au niveau du point C1</i> | 76 |
| <i>Figure 3-5: Courbes de sortie des traceurs au niveau du point C2</i> | 76 |

| | |
|---|------------|
| <i>Figure 3-6: Courbes de sortie des traceurs au niveau du point C4</i> | <i>77</i> |
| <i>Figure 3-7: Courbes de sortie des traceurs au niveau du point C9 à 1.3 m de profondeur (a) et 1.8 m de profondeur (b).....</i> | <i>78</i> |
| <i>Figure 3-8: Profils de concentration en TCE relevés à 0.5 m à l'aval du corps d'imprégnation... 78</i> | <i>78</i> |
| <i>Figure 3-9: Profil transversal des concentrations en TCE relevées à la profondeur 1,30 m à 0,75 m à l'aval de la source, 37 jours après l'injection du polluant</i> | <i>79</i> |
| <i>Figure 3-10: Courbes de sortie des traceurs au niveau du puits de pompage</i> | <i>80</i> |
| <i>Figure 3-11: Localisation des points de prélèvement d'échantillons de sable.....</i> | <i>81</i> |
| <i>Figure 3-12: Discrétisation spatiale utilisée dans le modèle</i> | <i>84</i> |
| <i>Figure 3-13: Résultat de la première étape de l'étude analytique</i> | <i>85</i> |
| <i>Figure 3-14: Profils verticaux des teneurs en TCE mesurés et calculés à différentes dates.....</i> | <i>87</i> |
| <i>Figure 3-15: Profils transversaux des concentrations en TCE mesurée et calculée à l'aval de la source au voisinage de 1,30 m de profondeur.....</i> | <i>88</i> |
| <i>Figure 4-1: Le bassin SCERES avec le système de protection et de maintien de la couche superficielle</i> | <i>89</i> |
| <i>Figure 4-2: Schéma 3-D de la configuration du bassin.....</i> | <i>90</i> |
| <i>Figure 4-3: Réseau des cannes de prélèvement.....</i> | <i>91</i> |
| <i>Figure 4-4: Evolution du profil hydraulique en fonction de la profondeur et du temps</i> | <i>92</i> |
| <i>Figure 4-5: Evolution de la concentration en vapeurs de TCE au niveau de G5 à différentes profondeurs</i> | <i>93</i> |
| <i>Figure 4-6: Evolution de la concentration en vapeurs de PCE au niveau de G5 à différentes profondeurs</i> | <i>94</i> |
| <i>Figure 4-7: Evolution des concentrations en TCE et en PCE sur l'axe à 3 m du centre de la source</i> | <i>95</i> |
| <i>Figure 4-8: Evolution des profils de concentrations en TCE et en PCE à 8 et 77 jours après l'injection de la source, sur l'axe à 0.75 m à l'aval du centre de la zone source</i> | <i>96</i> |
| <i>Figure 4-9: Evolution des profils de concentrations en TCE et en PCE à 8 et 77 jours après l'injection de la source, sur l'axe à 3 m à l'aval du centre de la zone source.....</i> | <i>96</i> |
| <i>Figure 4-10: Evolution du profil de concentrations en TCE et en PCE dissous à proximité de la source</i> | <i>98</i> |
| <i>Figure 4-11: Changement de distribution de DNAPL dans le milieu souterrain en fonction du temps.....</i> | <i>99</i> |
| <i>Figure 4-12: Evolution des concentrations en TCE et en PCE dissous à 1.55 m de profondeur à 1 m et 6 m en aval de la source</i> | <i>100</i> |
| <i>Figure 4-13: Evolution des concentrations en TCE et en PCE dissous à 1.7 m de profondeur à 1 m et 6 m en aval de la source</i> | <i>100</i> |
| <i>Figure 4-14: Evolution de flux de vapeurs de TCE et de PCE sur l'axe à 1 m en aval de la source en utilisant les deux modèles MQ et PMQ</i> | <i>104</i> |
| <i>Figure 4-15: Evolution de la masse de vapeurs de TCE et de PCE cumulée à 1 m, 3 m et 6 m de la source</i> | <i>106</i> |

| | |
|--|-----|
| Figure 4-16 : Représentation schématique des trois cas d'études | 111 |
| Figure 4-17: Profils des teneurs en eau et des coefficients de diffusion effective utilisés dans les 3 cas d'études | 112 |
| Figure 4-18: Profils des concentrations en gaz pour les différents cas d'étude | 113 |
| Figure 4-19: Erreur relative en fonction de la distance entre les deux points considérés $\Delta \bar{z}$, pour les cas d'études A et C | 115 |
| Figure 4-20: Erreur relative en fonction du temps pour une distance verticale constante $\Delta \bar{z}$ de 0,5 m | 116 |
| Figure 4-21: Erreur relative en fonction du temps pour différentes constantes d'Henry pour le cas d'études B | 117 |
| Figure 4-22: Positionnement des points de prélèvements dans le corps d'imprégnation | 120 |
| Figure 4-23 : Evolution des saturations en OHV suivant l'axe Y (axe de l'écoulement) à 1.80 m de profondeur | 121 |
| Figure 4-24: Discrétisation spatiale du bassin SCERES | 124 |
| Figure 4-25: colonne d'expérimentation pour la détermination des paramètres α et n | 126 |
| Figure 4-26: Principe de détermination des paramètres α et n par calage | 126 |
| Figure 4-27: Courbes de pression capillaire | 128 |
| Figure 4-28: Evolution des profils hydriques mesuré et simulés utilisant les différentes approches | 129 |
| Figure 4-29 : Coupes longitudinale et transversale de la distribution des saturations en polluant, 1 jour après l'injection | 130 |
| Figure 4-30: Profils de concentrations en vapeurs de TCE mesurée et simulés | 131 |
| Figure 4-31: Evolution des concentrations en vapeurs de TCE à 0.4 m et à 0.6 m de profondeur sur l'axe à 1 m à l'aval de la source | 131 |
| Figure 4-32: Profils de concentrations en vapeurs de PCE mesurées et simulées à 7 et 77 jours | 132 |
| Figure 4-33: Evolution des concentrations en TCE dissous mesurées et simulées sur l'axe à 1.55 m de profondeur (a) à 1 m et (b) à 6 m en aval de la source | 133 |
| Figure 4-34: Evolution des concentrations de TCE et de PCE mesurées et simulées | 133 |
| Figure 4-35: Différents maillages sources et modes d'injection | 134 |
| Figure 4-36: Répartition des saturations en polluant au niveau de la couche d'injection | 135 |
| Figure 4-37: Coupe verticale (X-Z) de la répartition des saturations en NAPL | 136 |
| Figure 4-38: Evolution des concentrations en TCE et en PCE dissous mesurée et simulées pour les différents cas d'études | 137 |
| Figure 5-1: Configuration du bassin pendant le déroulement de cet essai | 139 |
| Figure 5-2: Emplacement du tube d'accès TDR3 et du puits A par rapport au bloc inférieur | 140 |
| Figure 5-3: Vue schématique de dessus du bassin SCERES avec l'emplacement des points de prélèvements | 141 |
| Figure 5-4: Emplacement des fibres optiques par rapport à la zone source | 142 |
| Figure 5-5: Evolution des profils hydriques mesurés dans les tubes d'accès TDR1 et TDR3 | 143 |
| Figure 5-6: Emplacement des points de mesures des concentrations en traceurs | 143 |

| | |
|---|-----|
| <i>Figure 5-7: Evolution des concentrations de vapeurs de TCE sur l'axe à 0.75 m du centre de la source à différentes profondeurs</i> | 146 |
| <i>Figure 5-8: Evolution des concentrations des vapeurs en PCE sur l'axe à 0.75 m du centre de la source à différentes profondeurs</i> | 146 |
| <i>Figure 5-9: Mise en évidence de la volatilisation sélective sur l'évolution des concentrations des vapeurs en TCE et en PCE à 0.4 m et 0.75 m de profondeur.....</i> | 147 |
| <i>Figure 5-10: Evolution du gradient de concentration de TCE et de PCE à 9 et 91 jours.....</i> | 147 |
| <i>Figure 5-11: Evolution des concentrations en TCE et en PCE sur l'axe à 2.75 m du centre de la source à différentes profondeurs</i> | 148 |
| <i>Figure 5-12: Evolution des concentrations dans les phases gazeuse et aqueuse à 0.4 m de profondeur</i> | 149 |
| <i>Figure 5-13: Evolution des concentrations en TCE et en PCE dissous dans la frange capillaire à 0.8 m et 0.85 m de profondeur sur l'axe à 0.75 m à l'aval du centre de la source.....</i> | 150 |
| <i>Figure 5-14: Evolution des concentrations de TCE et de PCE dissous dans la zone saturée sur l'axe à 0.75 m du centre de la source à 1.1 m et 1.35 m de profondeur.....</i> | 151 |
| <i>Figure 5-15: Evolution des concentrations en TCE et PCE dissous latéralement à 0.5 m à 2.75 m à l'aval du centre de la source et à 1.5 m de profondeur.....</i> | 151 |
| <i>Figure 5-16: Evolution des profils de concentrations en (a) TCE et en (b) PCE dissous à différentes dates, à 2.75 m en aval du centre de la zone source de pollution</i> | 152 |
| <i>Figure 5-17: Masses de TCE cumulées par unité de surface et transférées vers l'atmosphère au niveau des différents points de mesures</i> | 153 |
| <i>Figure 5-18: Evolution des masses de PCE cumulées par unité de surface et transférées vers l'atmosphère au niveau des différents points de mesures.....</i> | 154 |
| <i>Figure 5-19: Evolution du flux de vapeurs de TCE et de PCE à 1 m transversalement du centre de la zone source</i> | 155 |
| <i>Figure 5-20: Evolution du flux de vapeurs de TCE et de PCE à 0.75 m à l'aval du centre de la zone source</i> | 155 |
| <i>Figure 5-21: Vue schématique du dessus de l'emplacement des points de mesures des saturations en huile</i> | 156 |
| <i>Figure 5-22: Emplacement des points de prélèvement d'échantillons d'eau pour limiter la migration du corps d'imprégnation</i> | 157 |
| <i>Figure 5-23: Profils de concentrations en TCE à différentes distances de l'axe à 2.75 m à l'aval du centre de la source</i> | 158 |
| <i>Figure 5-24: Profils de concentrations en PCE à différentes distances de l'axe à 2.75 m à l'aval du centre de la source</i> | 158 |
| <i>Figure 5-25: Vue de dessus et valeurs des saturations sur les nouveaux points explorés pour l'investigation du corps d'imprégnation à t=205 jours</i> | 159 |
| <i>Figure 5-26: Profils de concentrations en TCE et en PCE dissous déterminés par VEGAS et IFARE.....</i> | 161 |
| <i>Figure 5-27: Profils de concentrations en (a) TCE et en (b) PCE dissous relevés avec le DMLS et</i> | |

| | |
|---|-----|
| <i>IFARE</i> | 162 |
| <i>Figure 5-28: Profils de concentrations en TCE et en PCE dissoutes relevés avec le PDB et l'IFARE</i> | 162 |
| <i>Figure 5-29: Discrétisation spatiale adoptée</i> | 163 |
| <i>Figure 5-30: Evolution de la saturation en eau en fonction du temps</i> | 165 |
| <i>Figure 5-31: Profils hydriques mesuré et simulés 1 jour après le drainage</i> | 166 |
| <i>Figure 5-32: Répartition des saturations en NAPL: a) coupe verticale (X-Z), b) coupe verticale (Y-Z)</i> | 168 |
| <i>Figure 5-33: Répartition des saturations en NAPL: a) coupe verticale (X-Z), b) coupe verticale (Y-Z)</i> | 169 |
| <i>Figure 5-34: Evolution des concentrations en TCE simulé et mesuré sur l'axe à 0.75 m en aval du centre de la source et à 1.1 m de profondeur</i> | 169 |
| <i>Figure 5-35: Discrétisation spatiale adoptée</i> | 172 |
| <i>Figure 5-36: Résultat de la première étape de l'étude analytique pour le TCE au niveau du point P1</i> | 173 |
| <i>Figure 5-37: Résultat de la première étape de l'étude analytique pour le PCE au niveau du point P1</i> | 174 |
| <i>Figure 5-38: Résultat de la première étape de l'étude analytique pour le TCE aux points P2 à P5</i> | 175 |
| <i>Figure 5-39: Résultat de la première étape de l'étude analytique pour le PCE aux points P2 à P5</i> | 176 |
| <i>Figure 5-40: Distribution des saturations résiduelles en huile à différentes dates</i> | 179 |
| <i>Figure 5-41: Profils mesurés et simulés de concentrations en TCE au niveau de P1</i> | 180 |
| <i>Figure 5-42: Profils mesurés et simulés de concentrations en PCE au niveau de P1</i> | 181 |
| <i>Figure 5-43: Profils mesurés et simulés de concentrations en TCE aux points P2 à P5</i> | 181 |
| <i>Figure 5-44: Profils mesurés et simulés de concentrations en PCE aux points P2 à P5</i> | 182 |

Liste des symboles

Lettres romaines

| | | |
|------------------|---|---------------|
| a | constante empirique du modèle de Gillet-Sherwood | [-] |
| A | constante empirique de l'équation d'Antoine | [-] |
| A_c | aire de l'interface spécifique entre la phase organique et la phase aqueuse | $[L^2L^{-3}]$ |
| $A_{caisson}$ | surface utile du caisson | $[L^2]$ |
| A_1 | constante empirique de l'équation de van't Hoff | [-] |
| b | constante empirique du modèle de Gillet-Sherwood | [-] |
| B | constante empirique de l'équation d'Antoine | [-] |
| B_k | densité du sable sec | $[ML^{-3}]$ |
| B_1 | constante empirique de l'équation de van't Hoff | [-] |
| c | constante empirique de l'équation d'Antoine | [-] |
| C | concentration du contaminant dans l'air du sol | $[ML^{-3}]$ |
| C_0 | concentration théorique | $[ML^{-3}]$ |
| C_{cal} | concentration calculée par l'appareil de mesure | $[ML^{-3}]$ |
| C_e | concentration du composé en phase aqueuse | $[ML^{-3}]$ |
| C_g | concentration à l'équilibre dans la phase gazeuse | $[ML^{-3}]$ |
| $C_{g, k}$ | concentration de vapeur du composé k | $[ML^{-3}]$ |
| $C_{g, k}^{sat}$ | concentration de saturation dans la phase gaz pour un composé pur k | $[ML^{-3}]$ |
| C_h | concentration du TCE ou du PCE dans l'hexane | $[ML^{-3}]$ |
| C_i | concentration du polluant dans la couche i | $[ML^{-3}]$ |
| C_n | concentration du traceur dans la phase organique | $[ML^{-3}]$ |
| $C(t_i)$ | concentration à l'instant t_i | $[ML^{-3}]$ |
| $C(t_{i-1})$ | concentration à l'instant t_{i-1} | $[ML^{-3}]$ |

| | | |
|-------------------------------------|--|-------------------|
| C_s | concentration du produit fixé sur la matrice solide | $[MM^{-1}]$ |
| C_{sat} | solubilité effective ou concentration d'équilibre du composé k | $[ML^{-3}]$ |
| C_w | concentration à l'équilibre dans la phase aqueuse | $[ML^{-3}]$ |
| C_u | coefficient d'uniformité | $[-]$ |
| d_{10} | diamètre efficace moyen | $[L]$ |
| d_{60} | poids de la phase granulométrique égal à 60% du poids total de l'échantillon inférieur à ce diamètre | $[L]$ |
| d_v | densité des vapeurs du composé pur | $[ML^{-3}]$ |
| D_{AB}^* | coefficient de diffusion effectif pour un mélange binaire | $[L^2T^{-1}]$ |
| D_{eg} | coefficient de diffusion effectif | $[L^2T^{-1}]$ |
| D_g | coefficient de diffusion moléculaire à l'air libre | $[L^2T^{-1}]$ |
| D_L | coefficient de dispersion longitudinale | $[L^2T^{-1}]$ |
| D_0 | coefficient de diffusion moléculaire du composé pur dans la phase aqueuse | $[L^2T^{-1}]$ |
| $D_0^{\beta k}$ | coefficient de diffusion moléculaire du composé k dans la phase β | $[L^2T^{-1}]$ |
| $\overline{\overline{D}}_{\beta k}$ | tenseur de dispersion hydrodynamique | $[L^2T^{-1}]$ |
| f_E | taux d'extraction de l'élément dans l'hexane | $[-]$ |
| \vec{g} | accélération gravitationnelle | $[LT^{-2}]$ |
| H | constante de Henry adimensionnel | $[-]$ |
| $I_{\beta k}$ | terme de transfert de masse représentant l'ensemble des échanges du constituant k présent dans la phase β avec les autres phases | $[ML^{-3}T^{-1}]$ |
| I_{wk} | flux de masse de la phase organique à la phase aqueuse | $[ML^{-3}T^{-1}]$ |
| J_{exp} | flux expérimental | $[ML^{-2}T^{-1}]$ |
| J_z | flux total de gaz par diffusion | $[ML^{-2}T^{-1}]$ |
| J_z^v | flux total de gaz par convection | $[ML^{-2}T^{-1}]$ |
| $\vec{J}_{z,loc}$ | flux de vapeurs local | $[ML^{-2}T^{-1}]$ |

| | | |
|--------------------|---|--|
| $\bar{J}_{z,surf}$ | flux de vapeurs à la surface du sol | [ML ⁻² T ⁻¹] |
| J_{β}^k | le flux de dispersion hydrodynamique du constituant k dans la phase β | [ML ⁻² T ⁻¹] |
| K_{incl} | coefficient de perméabilité des inclusions (blocs) | [LT ⁻¹] |
| K_{princ} | coefficient de perméabilité du milieu principal | [LT ⁻¹] |
| k | perméabilité intrinsèque | [L ²] |
| \bar{k} | tenseur de perméabilité intrinsèque | [L ²] |
| K_d | coefficient de distribution | [L ³ M ⁻¹] |
| K_f | coefficient de cinétique de transfert de masse | [T ⁻¹] |
| K_H | constante de Henry dimensionnel | [ML ² T ⁻² mol ⁻¹] |
| $K_{n,w}$ | coefficient de partage | [-] |
| K_{rw} | perméabilité relative de la phase aqueuse | [-] |
| K_{row} | perméabilité relative de la phase huile en système diphasique huile/eau | [-] |
| K_{rg} | perméabilité relative de la phase gazeuse | [-] |
| K_{rog} | perméabilité relative de la phase huile en système diphasique huile/air | [-] |
| k_{rg} | perméabilité relative de la phase gazeuse | [-] |
| $k_{r\beta}$ | perméabilité relative de la phase β | [-] |
| K_1 | constante de Boltzman | [-] |
| L | longueur de la ligne droite d'un tube tortueux | [L] |
| l_c | longueur caractéristique | [L] |
| Le | longueur réelle | [L] |
| $m_{adsorbée}$ | masse de solvants adsorbée sur le charbon actif | [M] |
| $m_{caisson}$ | masse accumulé dans le caisson | [M] |
| m_j | masse du composé j | [M] |
| m_{ss} | masse de l'échantillon de sable sec | [M] |

| | | |
|---------------|--|-------------------------------------|
| m_k | masse du composé k | [M] |
| M_i | masse molaire de l'espèce i | [Mmol ⁻¹] |
| M_k | masse molaire du composé k | [Mmol ⁻¹] |
| M_l | masse molaire du composé l | [Mmol ⁻¹] |
| MW_k | Masse molaire dans la phase gaz pour un composé pur k | [Mmol ⁻¹] |
| n | paramètre de van-Genuchten | [-] |
| n_l | coefficient de non linéarité de l'isotherme | [-] |
| n_k | nombre de moles du composé k | [mol] |
| P | pression total du gaz | [ML ⁻¹ T ⁻²] |
| P_k | pression de vapeur du composé k dans le mélange | [ML ⁻¹ T ⁻²] |
| P_t | pression totale | [ML ⁻¹ T ⁻²] |
| P_v | pression de vapeur partielle | [ML ⁻¹ T ⁻²] |
| P_o | pression de vapeur du composé pur k | [ML ⁻¹ T ⁻²] |
| P_β | pression moyenne de la phase β | [ML ⁻¹ T ⁻²] |
| p_{cgw} | pression capillaire gaz/eau | [ML ⁻¹ T ⁻²] |
| p_{cow} | pression capillaire huile/eau | [ML ⁻¹ T ⁻²] |
| p_{cgo} | pression capillaire gaz/huile | [ML ⁻¹ T ⁻²] |
| Q | débit d'écoulement de la nappe | [L ³ T ⁻¹] |
| Q^k | terme puits/source du constituant k | [ML ³ T ⁻¹] |
| Q_j^i | débit volumique de l'eau traversant la cellule j de la couche i | [L ³ T ⁻¹] |
| $Q_{\beta k}$ | terme puits/source du constituant k | [ML ⁻³ T ⁻¹] |
| R | facteur de retard | [-] |
| Re | nombre de Reynolds | [-] |
| $R_{\beta k}$ | terme de réaction biochimique du constituant k dans la phase β | [ML ⁻³ T ⁻¹] |
| Sh | nombre adimensionnel de Sherwood | [-] |

| | | |
|------------------|---|---------------------|
| Sc | nombre de Schmidt | [-] |
| S | saturation en polluant | [-] |
| S_k° | solubilité du composé pur k | [ML ⁻³] |
| S_{PCE} | solubilité du PCE | [ML ⁻³] |
| S_{TCE} | solubilité du TCE | [ML ⁻³] |
| S_{PCE}^W | solubilité moyenne du PCE | [ML ⁻³] |
| S_{TCE}^W | solubilité moyenne du TCE | [ML ⁻³] |
| S_{max} | capacité maximale d'adsorption | [MM ⁻¹] |
| S_r | saturation résiduelle en polluant | [-] |
| S_{rj} | saturation résiduelle du composé j | [-] |
| $\overline{S_w}$ | saturation effective de la phase mouillante | [-] |
| S_{ws} | saturation maximale de la phase mouillante | [-] |
| S_{wr} | saturation résiduelle ou irréductible de la phase mouillante | [-] |
| S_t | saturation effective en huile | [-] |
| S_{orw} | saturation résiduelle de la phase huile en système diphasique huile/eau | [-] |
| S_o | saturation de la phase huile | [-] |
| $\overline{S_g}$ | saturation effective de la phase gazeuse | [-] |
| S_g | saturation de la phase gazeuse | [-] |
| S_{org} | saturation résiduelle en huile en système diphasique air/huile | [-] |
| S_β | saturation de la phase β | [-] |
| t | temps | [T] |
| t_i | temps de séjour du traceur idéal | [T] |
| t_p | temps de mesure du profil | [T] |
| t_r | temps de séjour du traceur réactif | [T] |
| t_0 | temps du déversement du polluant | [T] |

| | | |
|-------------------|---|---------------------|
| T | température | [°C] |
| $u_{\beta i}$ | 1 ^{ère} composante de la vitesse réelle moyenne | [LT ⁻¹] |
| $u_{\beta j}$ | 2 ^{ème} composante de la vitesse réelle moyenne | [LT ⁻¹] |
| \vec{U} | vitesse réelle moyenne | [LT ⁻¹] |
| \vec{U}_{β} | vitesse réelle (intrinsèque) moyenne de la phase β | [LT ⁻¹] |
| \vec{V} | vitesse de Darcy | [LT ⁻¹] |
| V_{princ} | vitesse d'écoulement dans le milieu principal | [LT ⁻¹] |
| V_{incl} | vitesse d'écoulement dans les inclusions (blocs) | [LT ⁻¹] |
| $V_{caisson}$ | volume du caisson | [L ³] |
| V_e | volume de l'échantillon d'au | [L ³] |
| V_h | volume d'hexane | [L ³] |
| V' | volume propre du composé k qu'il occuperait seul à (P_t, T) | [L ³] |
| V_a | volume d'air prélevé par l'analyseur | [L ³] |
| V_n | volume de polluant | [L ³] |
| V_j^i | volume de TCE à introduire dans la cellule j de la couche i | [L ³] |
| \vec{V}_{β} | vitesse de Darcy généralisée de la phase β | [LT ⁻¹] |
| w_k | fraction massique du composé k | [-] |
| w_l | fraction massique du composé l | [-] |
| X_k | fraction molaire du composé k | [-] |
| X_{PCE}^{ini} | fraction molaire initiale du PCE dans le mélange | [-] |
| X_{PCE}^{moy} | Fraction molaire moyenne du PCE dans le mélange | [-] |
| $X_{\beta k}$ | fraction massique du constituant k dans la phase β | [-] |
| z | cote | [L] |

Lettres grecques

| | | |
|----------------|--|-------------------|
| α | paramètre de van-Genuchten | $[L^{-1}]$ |
| α_{cap} | facteur de capacité | $[-]$ |
| α_L | dispersivité longitudinale du milieu poreux | $[LT^{-1}]$ |
| α_T | dispersivité transversale du milieu poreux | $[LT^{-1}]$ |
| χ | constante empirique du modèle de Gillet-Sherwood | $[-]$ |
| δ_{ij} | symbole de Kronecker | $[-]$ |
| ε | porosité efficace | $[-]$ |
| ϕ | porosité du milieu poreux | $[-]$ |
| δ | rapport entre perméabilité des inclusions et du milieu principal | $[-]$ |
| δ_{J_z} | erreur relative dans l'estimation du flux de vapeurs | $[-]$ |
| λ | coefficient moyen de transfert de masse | $[LT^{-1}]$ |
| μ_g | viscosité dynamique du gaz | $[ML^{-1}T^{-1}]$ |
| μ_{mel} | viscosité dynamique du mélange | $[ML^{-1}T^{-1}]$ |
| μ_β | viscosité dynamique de la phase β | $[ML^{-1}T^{-1}]$ |
| θ_g | teneur en gaz | $[-]$ |
| θ_w | teneur en eau | $[-]$ |
| θ_β | fraction volumique des pores occupés par la phase β | $[-]$ |
| ρ_b | densité du milieu poreux | $[ML^{-3}]$ |
| ρ_g | densité de la phase gazeuse totale | $[ML^{-3}]$ |
| ρ_j | masse volumique du composé j | $[ML^{-3}]$ |
| ρ_k | densité du composé k | $[ML^{-3}]$ |
| ρ_{po} | masse volumique du polluant | $[ML^{-3}]$ |
| ρ_{ss} | masse volumique des grains | $[ML^{-3}]$ |
| ρ_β | masse volumique de la phase β | $[ML^{-3}]$ |

| | | |
|--------------------|--|-------------------------------------|
| τ | tortuosité du milieu poreux | [-] |
| ψ | constante empirique du modèle de Gillet-Sherwood | [-] |
| ξ | erreur de mesure | [-] |
| Δt | durée de pompage | [T] |
| α_{β}^k | un facteur d'échelle permettant de modifier le flux de masse advectif du constituant k dans la phase β | [-] |
| β_{ow} | facteurs de similitude pour le système fluide huile/eau | [-] |
| β_{go} | facteurs de similitude pour le système fluide gaz/huile | [-] |
| σ_{gw}^0 | tensions interfaciale gaz/eau | [MT ⁻²] |
| σ_{ow} | tensions interfaciale huile/eau | [MT ⁻²] |
| σ_{go} | tensions interfaciale gaz/huile. | [MT ⁻²] |
| $\sum vd$ | Somme de volume de diffusion atomique | [mol ⁻¹ L ³] |

Liste des abréviations

| | |
|-----------|---|
| ADEME : | Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie |
| AGA | Amino G Acide |
| BURGEAP : | Bureau d'études indépendant spécialiste de l'environnement et de l'aide publique au développement |
| C&FM : | Concentration/Flux matching |
| CEA : | Commissariat à l'Energie Atomique |
| CIDISIR : | Quantification des Cinétiques de Dissolution sur Sites Réels |
| CMT : | Continuous Multichannel Tubing |
| COV : | Composés Organiques Volatils |
| CPG: | Chromatographie en Phase Gazeuse |
| DMLS : | Diffusion Multi-Layer Sampler |
| DNAPL : | Dense Non Aqueous Phase Liquid |
| ECSA : | European Chlorinated Solvent Association |
| H1F : | dénomination du sable naturel de quartz formant la couche de surface et les blocs |
| H2F : | dénomination du sable naturel de quartz formant le milieu principal de SCERES |
| HDPE: | Polyéthylène Haute Densité |
| IFARE: | Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement |
| IFP : | Institut Français du Pétrole |
| IMFS : | Institut de Mécanique des Fluides et des Solides |
| INCORE : | INtegrated Concept for groundwater REmediation |
| INRS : | Institut National de Recherche et de Sécurité |
| ipa : | isopropanol |
| K10 : | Sable naturel de quartz formant la couche drainante de SCERES |
| LITEN : | Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies nouvelles et les Nanomatériaux |
| MACAOH : | Modélisation Atténuation Caractérisation dans les Aquifères des Organo-Halogénés. |
| MODFLOW : | Modular three Dimensional groundwater FLOW model |
| MT3DMS: | Modular three Dimensional Multi-Species Transport |
| NAPL | Non Aqueous Phase Liquid |
| n-C12 : | Dodécane |

| | |
|------------|---|
| OHV : | Organo-Halogénés Volatils |
| PCE : | Tetrachloroéthylène |
| PDB : | Passive Diffusion Bags |
| PITT : | Partitioning Interwell Tracer Test |
| PTFE: | Polytétrafluoroéthylène (teflon) |
| PVC : | Polychlorure de Vinyle |
| SAT : | Société Anonyme de Télécommunication |
| SCERES : | Site Contrôlé Expérimental de Recherche pour le réhabilitation des Eaux et des Sols |
| SECURSOL : | association pour la SECURité dans l'emploi des SOLvants chlorés |
| SIG : | Système d'Information Géographique |
| SIMUSCOPP: | SIMUlation des Sites Contaminés par des Produits Pétroliers |
| TCE : | Trichloroéthylène |
| TDR: | Time Domain reflectometry |
| USGS : | United States Geologic Survey |
| VER : | Volume Elémentaire Représentatif |
| 4M2P : | 4-Méthyl 2-Pentanol |

Annexes

Annexe 1 : Notions de base des écoulements en milieu poreux

Ce premier annexe est consacré à l'énumération des différents notions de base sur les écoulements en milieu poreux. Il présente une synthèse des références suivantes (Castany, 1982, De Marsily, 1996, Razakarisoa, 1990).

✓ Concept d'aquifère

Un aquifère est une formation hydrogéologique perméable susceptible de stocker et de transmettre des quantités d'eau telles que l'on peut retirer un débit appréciable par captage. L'aquifère est le siège de trois phases essentielles : la matrice solide ou réservoir (milieu poreux ou fissuré), l'eau souterraine et l'air. La matrice solide assure trois fonctions vis à vis de l'eau souterraine : la fonction réservoir (emménagement du liquide), la fonction conduite permettant le transport de l'eau et la transmission de pression ou de charge assurée grâce aux pores interconnectés et finalement la fonction d'échanges (interactions physico-chimiques entre phases liquides, solides et gaz). On distingue trois types d'aquifère selon la nature de la limite supérieure de la nappe :

- Aquifère à nappe libre : aquifère saturée en eau et non surmontée par une couche imperméable (toit de la nappe à la pression atmosphérique).
- Aquifère à nappe captive : aquifère saturée prisonnier entre deux couches imperméables ; l'eau est habituellement sous pression.
- Aquifère à nappe semi captive : lorsque l'aquifère est limité par une ou deux couches de faible perméabilité (semi-perméable).

✓ Perméabilité et transmissivité

C'est l'aptitude du milieu poreux à laisser passer le ou les fluides sous l'effet d'un gradient de pression. On peut considérer la perméabilité intrinsèque (k) et le coefficient de perméabilité (K). La relation qui relie ces deux paramètres est :

$$K = \frac{\rho g}{\mu} k \quad (\text{A1-1})$$

Où ρ [ML^{-3}] est la masse volumique du fluide, g [LT^{-2}] l'accélération de pesanteur, μ [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-1}$] la viscosité dynamique du fluide, K [LT^{-1}] a la dimension d'une vitesse et dépend des propriétés des fluides et du milieu traversé, alors que k [L^2] a la dimension d'une surface et ne dépend que de la nature du milieu traversé.

La transmissivité caractérise la productivité d'un captage. Elle est définie de la manière suivante :

$$T = \int_0^e K dz$$

T [L^2T^{-1}] est la transmissivité et e [L] est l'épaisseur de la nappe.

✓ Loi de Darcy

Cette loi est exprimée en terme d'un vecteur de vitesse d'écoulement (ou vitesse de Darcy v) représentant la vitesse moyenne globale du fluide dans un milieu poreux. Cette vitesse, pour un fluide incompressible, peut s'écrire :

$$\vec{v} = -K \overrightarrow{\text{grad } h} \quad (\text{A1-2})$$

où \vec{v} [LT^{-1}] est le vecteur vitesse de Darcy, K [LT^{-1}] est le coefficient de perméabilité et h [L] est la charge hydraulique, définie par :

$$h = \frac{P}{\rho g} + z \quad (\text{A1-3})$$

P [$ML^{-1}T^{-2}$] est la pression et z [L] est la cote.

Pour une colonne de milieu poreux, la loi de Darcy (1856) se simplifie selon :

$$v = \frac{Q}{A} = K \frac{\Delta h}{L} \quad (\text{A1-4})$$

où L [L] est la longueur de la colonne contenant le milieu poreux ; Q [L^3] est le débit d'écoulement d'eau ; A [L^2] la section de la colonne ; $\frac{\Delta h}{L}$ le gradient hydraulique ; Δh la perte de charge.

✓ La surface spécifique

La surface spécifique d'un milieu poreux est le rapport de la surface totale des grains par rapport à l'unité de masse (surface massique) ou à l'unité de volume (surface volumique) de l'échantillon. Elle s'exprime respectivement en cm^2/g ou cm^2/cm^3 . C'est le facteur principal des réactions physico-chimiques d'interface eau – roche. La surface spécifique augmente lorsque le diamètre des grains diminuent.

✓ Masse volumique

C'est la masse par unité de volume d'un composé. Elle varie faiblement en fonction de différents paramètres dont la température. Cette grandeur a grand intérêt pour l'étude de la migration et le transport de deux fluides non miscibles caractérisés par des masses volumiques différentes.

✓ Viscosité

Cette propriété physique désigne la capacité d'un fluide à s'écouler. Elle tend à diminuer lorsque la température augmente. Quand la viscosité augmente, la capacité d'un fluide à s'écouler diminue.

Deux viscosités sont définies : la viscosité dynamique (μ) et la viscosité cinématique (ν). Elles sont liées par la relation suivante :

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (\text{A1-5})$$

✓ La solubilité

La solubilité aqueuse d'un produit chimique est définie comme la concentration maximale de ce produit dissous dans l'eau pure à une température donnée. Elle varie en fonction de la température, de la présence d'un co-solvant et de la salinité.

✓ La tension interfaciale

La tension interfaciale est l'énergie requise pour créer une nouvelle unité de surface à l'interface entre deux fluides immiscibles. On distingue la tension interfaciale, qui est présente entre deux fluides immiscibles, de la tension de surface, qui se produit entre un liquide et sa vapeur.

Cette interface résulte du déséquilibre des forces d'attraction entre les différentes molécules au contact des deux fluides immiscibles. Lorsque l'un des deux fluides est complètement entouré par l'autre fluide, il formera une sphère puisque c'est la forme qui minimise la surface entre les deux fluides et ainsi minimise l'énergie de surface.

Puisque chaque système tend vers une énergie minimale, une goutte d'eau aura tendance à déplacer l'air d'une surface de verre et à la mouiller puisque la tension interfaciale entre le verre et l'eau est moindre qu'entre le verre et l'air.

✓ La mouillabilité

La mouillabilité est la tendance relative d'un fluide à s'étendre ou à adhérer à une surface solide en présence d'un autre fluide immiscible.

Plusieurs facteurs contrôlent le type de mouillabilité entre l'huile et l'eau : (i) le type de surfaces solides (charge, géométrie, rugosité), (ii) la composition des fluides et (iii) les conditions de température et de pression.

En général, dans le cas de pollution par des solvants chlorés, l'eau est le fluide mouillant.

✓ Pression capillaire

La pression capillaire est définie par :

$$P_c = P_{nm} - P_m \quad (\text{A1-6})$$

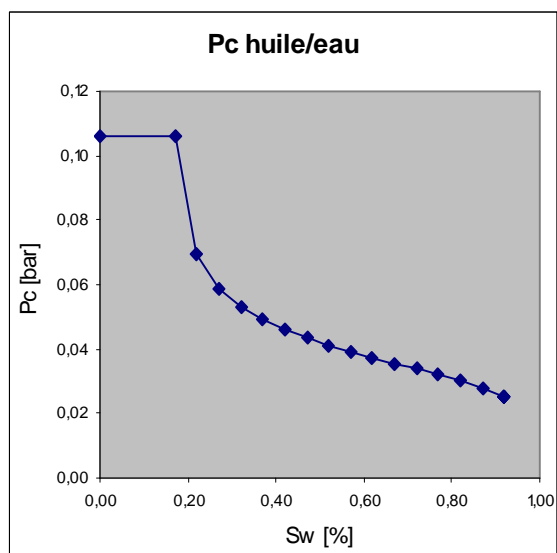
P_c , P_{nm} et P_m [$\text{ML}^{-1}\text{T}^{-2}$] sont respectivement la pression capillaire, la pression de la phase non mouillante et la pression de la phase mouillante.

La pression capillaire est d'autant plus élevée que la tension interfaciale est grande ou que la taille des pores est petite. Ainsi, lorsque deux fluides immiscibles se trouvent dans le milieu poreux, le fluide le plus mouillant aura tendance à remplir les pores de petites et moyennes tailles et le fluide non mouillant se trouvera dans les pores de grandes tailles.

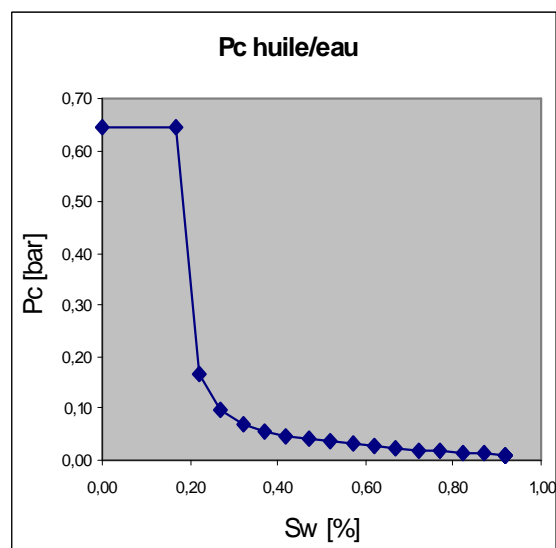
Les propriétés capillaires des milieux poreux affectent la distribution des fluides surtout au contact entre deux zones saturés par des fluides immiscibles différents (toit d'une nappe souterraine, contacts gaz-huile et huile-eau).

Enfin, la pression capillaire est fonction de la saturation et est sujette à un phénomène d'hystérisis : les courbes d'imbibition et de drainage d'un milieu par un fluide ne sont pas les mêmes à cause du piégeage de bulles de fluide non mouillant, d'une modification des angles de raccordement des interfaces due au sens de déplacement du fluide ou de phénomène de dilatation ou de tassement.

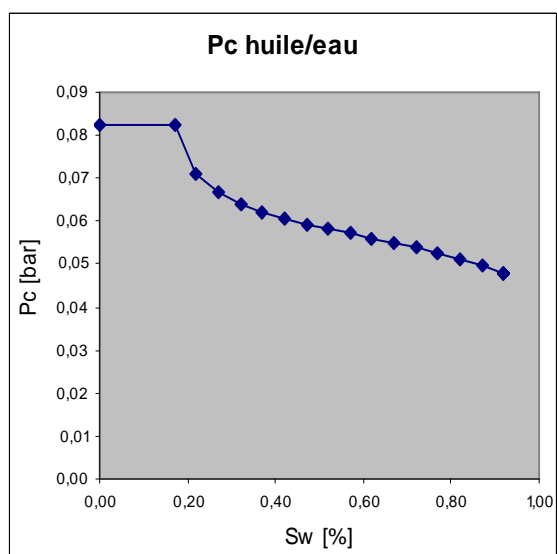
Annexe 2 : Courbes de pressions capillaires et perméabilités relatives des sables H1F et H2F



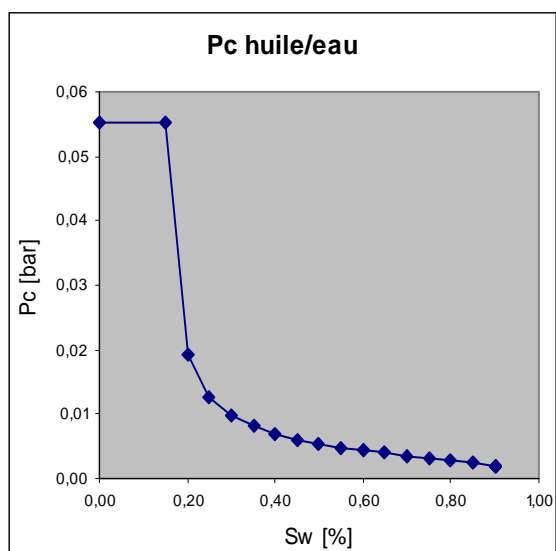
a) H1F : Approche expérimentale



b) H1F : Approche base de données Hydrus

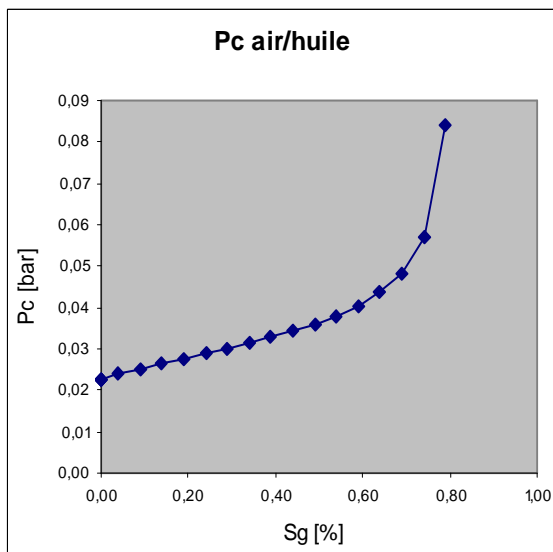


c) H1F : Approche par calage

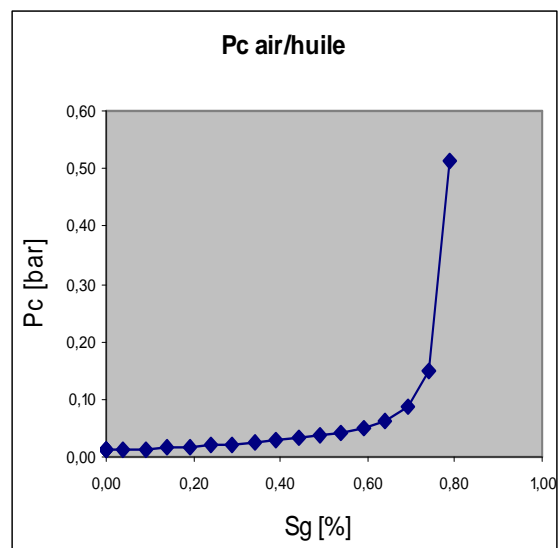


d) H2F

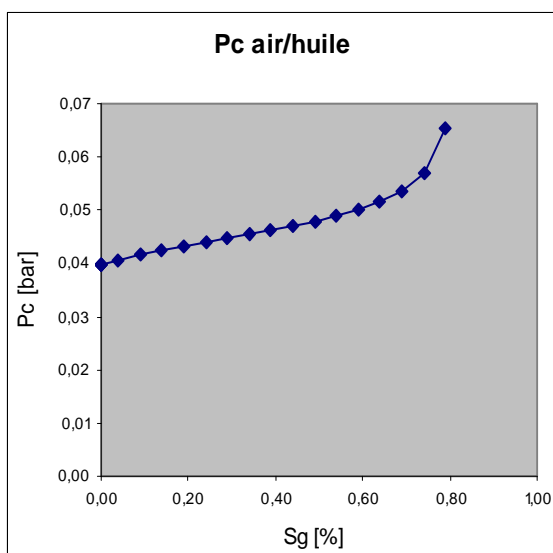
Figure A2-1 : Courbes de pression capillaire en système biphasique huile/eau



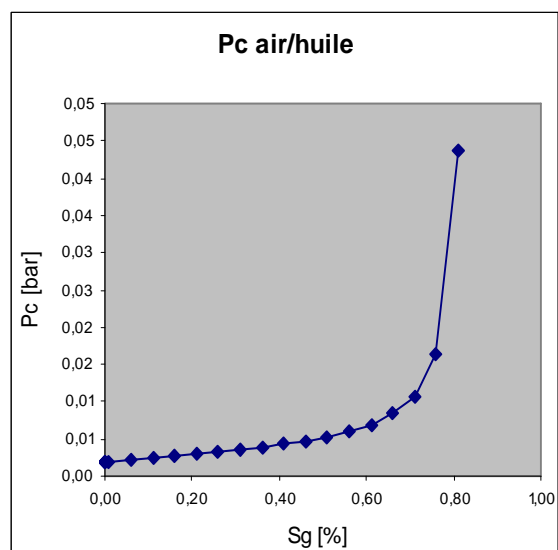
a) H1F : Approche expérimentale



b) H1F : Approche base de données Hydrus

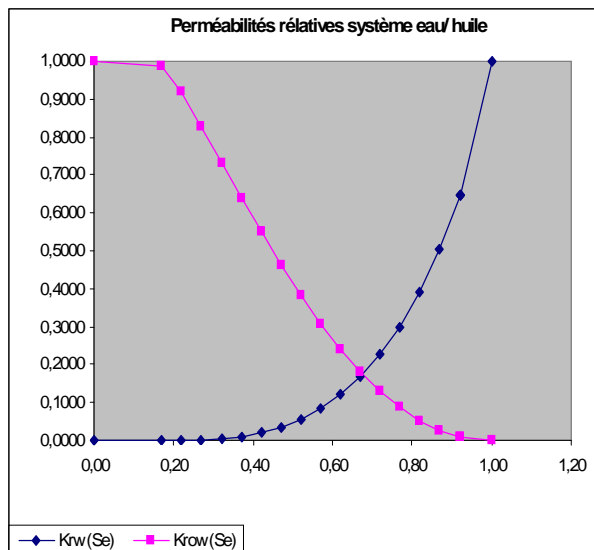


c) H1F : Approche par calage

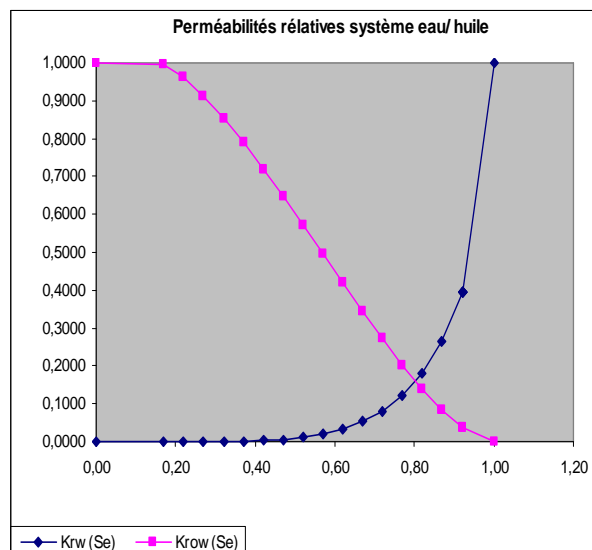


d) H2F

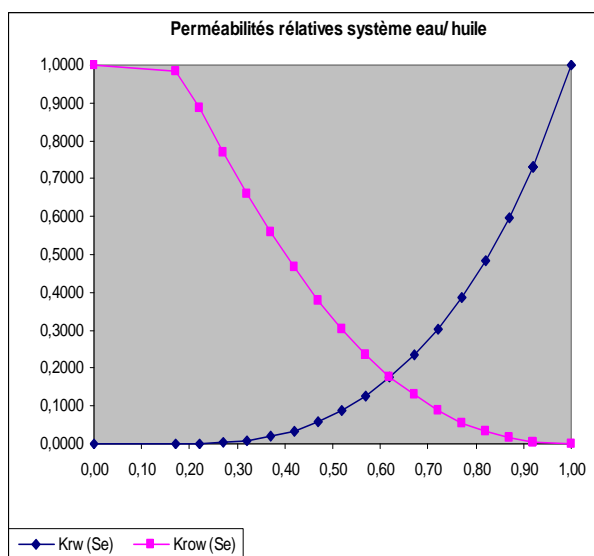
Figure A2- 2 : Courbes de pression capillaire en système biphasique air/huile



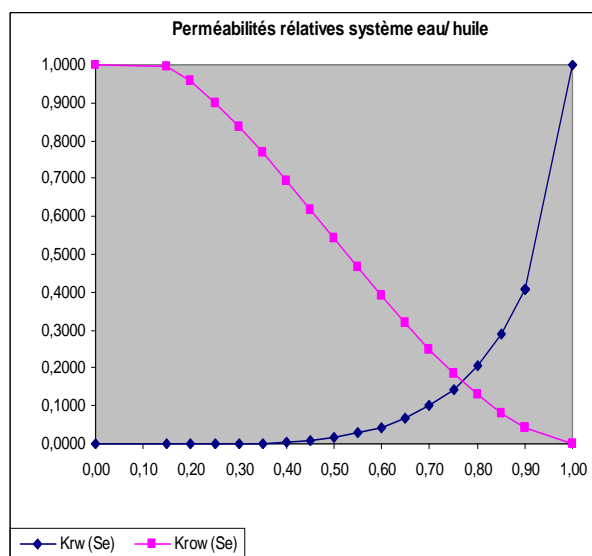
a) H1F : Approche expérimentale



b) H1F : Approche base de données Hydrus

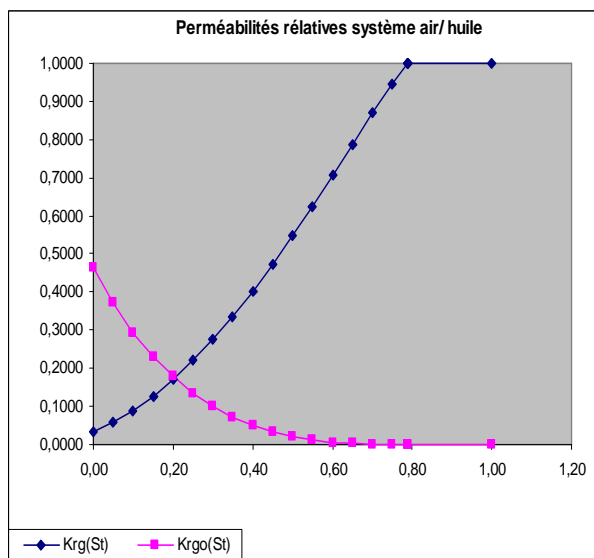


c) H1F : Approche par calage

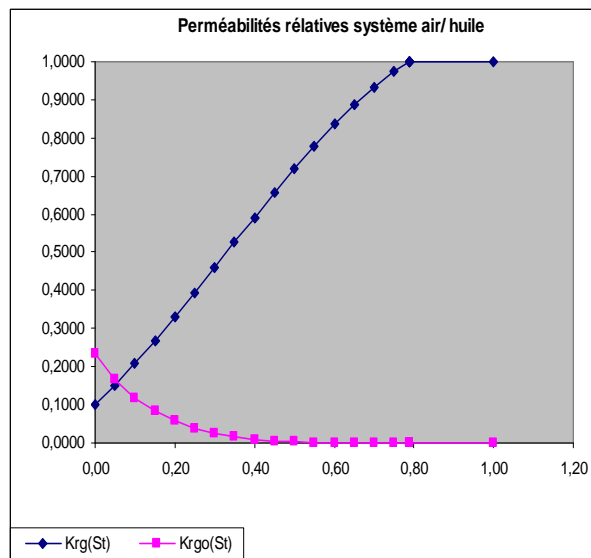


d) H2F

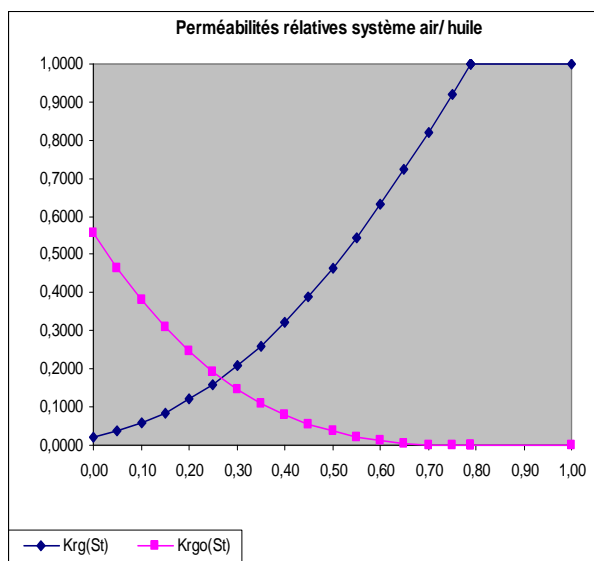
Figure A2- 3 : Courbes de perméabilité relative en système biphasique eau-huile



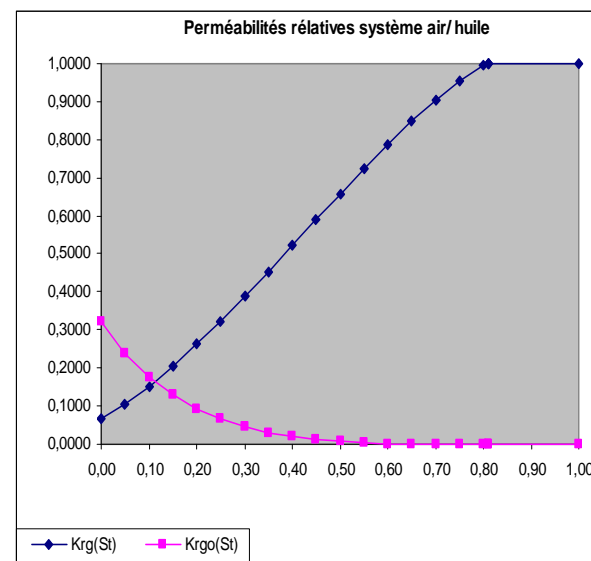
a) H1F : Approche expérimentale



b) H1F : Approche base de données Hydrus



c) H1F : Approche par calage



d) H2F

Figure A2- 4 : Courbes de perméabilité relative en système biphasique air/huile

Annexe 3 : Courbes de sorties du traceurs au niveau de certains points d'observation

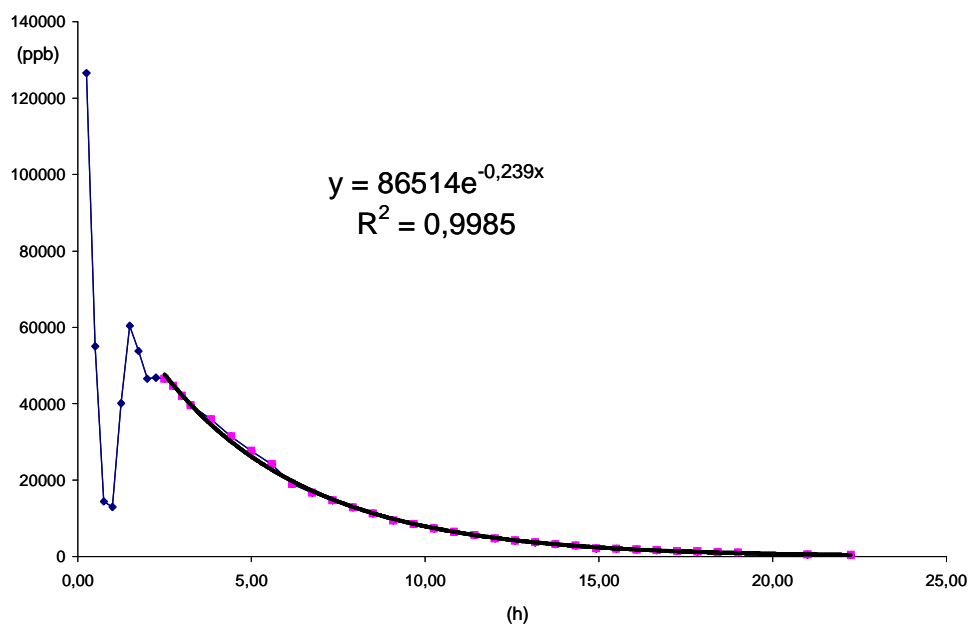


Figure A3- 1 : Fonction d'entrée du traceur au bac amont

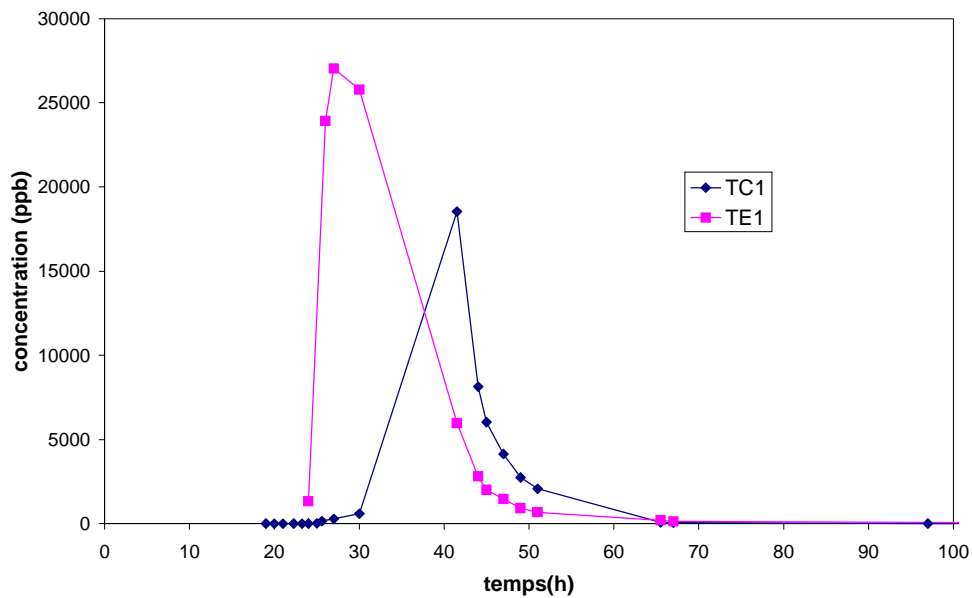


Figure A3- 2 : Fonctions de passage relevées avant les blocs, à 1 m en aval du bac amont

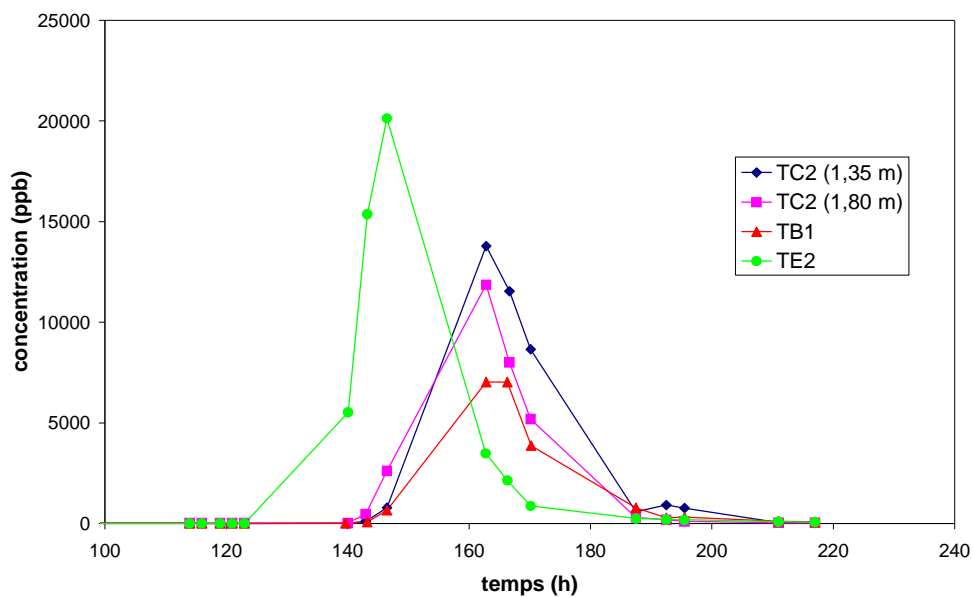


Figure A3- 3 : Fonctions de passage relevées à 4 m du bac amont, avant les blocs

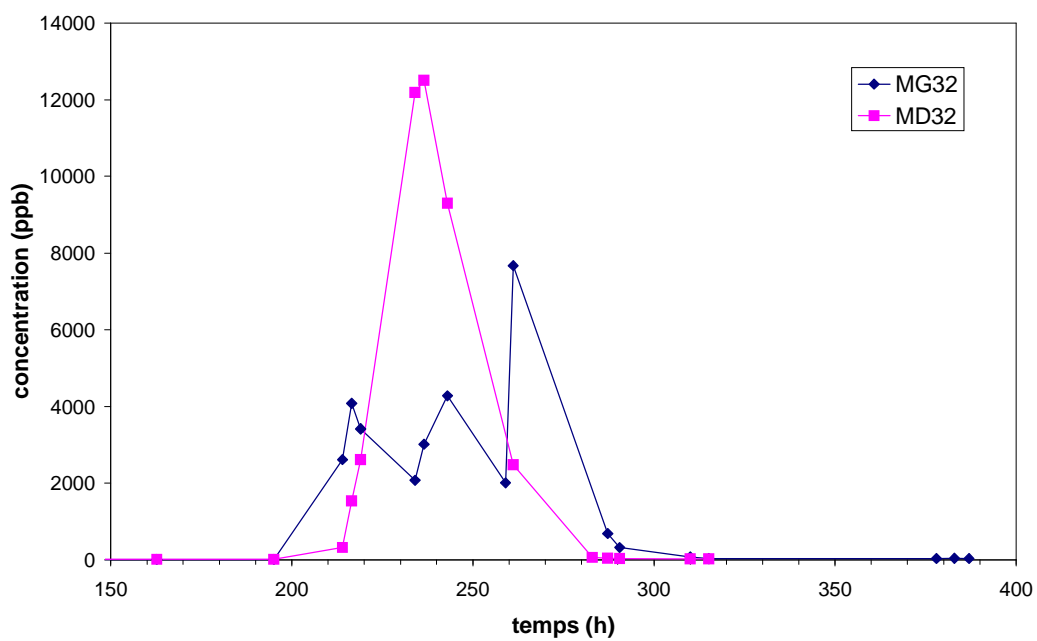


Figure A3- 4 : Fonctions de passage relevées avant les blocs, à 6 m en aval du bac amont