

N° d'ordre : 3185

Université Bordeaux 1

THÈSE

PRESENTÉE POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

DE

L'UNIVERSITE BORDEAUX I

Spécialité : MÉCANIQUE ET INGENIERIE

Par

Adrienne YRA

**Dispersion active en milieux poreux hétérogènes contaminés
par des produits hydrocarbonés**

Présentée le 19 juin 2006 devant le jury d'examen

Mme. A. AHMADI, Maître de Conférences, ENSAM Bordeaux
O. ATTEIA, Professeur, EGID, Unité Bordeaux 3
H. BERTIN, Directeur de recherche CNRS, Bordeaux
M. COMBARNOUS, Professeur émérite, Unité Bordeaux 1
J. P. GAUDET, Ingénieur de recherche, Grenoble.....Rapporteur
M. QUINTARD, Directeur de recherche CNRS, Toulouse.....Rapporteur

Table des Matières

Chapitre 1 : Introduction

1.1	Préambule.....	1
1.2	Le cycle hydrologique.....	1
1.3	Les eaux souterraines.....	3
1.3.1	Les différentes échelles d'observation.....	5
1.3.2	Milieu poreux.....	6
	• La structure du solide.....	6
	• La structure poreuse.....	7
1.3.3	Ecoulement en milieu poreux saturé.....	8
1.4	Pollution des eaux souterraines par les NAPLs.....	10
1.4.1	Pollution des eaux souterraines.....	10
1.4.2	Les NAPLs.....	11
1.4.3	Migration des NAPLs dans les eaux souterraines.....	13
1.4.4	Piégeage des NAPLs dans les eaux souterraines.....	16
	• Mécanisme de piégeage.....	16
	• Saturation résiduelle en NAPL.....	20
	• Formes et tailles des globules piégés.....	21
1.4.5	Réglementation sur la qualité des eaux.....	21
1.4.6	Traitements des sites pollués.....	22
1.4.7	Dissolution des NAPLs piégés dans la zone saturée.....	24
1.5	Analyse des travaux sur la dissolution de NAPL piégé.....	26
1.5.1	Hypothèse d'équilibre local.....	26
1.5.2	Détermination du coefficient de transfert de masse interfaciale.....	30
1.5.3	Influence de l'hétérogénéité sur le transfert de masse.....	36
1.6	Objectifs de l'étude.....	38

Chapitre 2 : Etude expérimentale

2.1	Introduction.....	41
2.2	Matériels et méthodes.....	41
2.2.1	Milieux poreux et fluides.....	41
	• Milieux poreux.....	41
	• Fluides.....	44
2.2.2	Dispositif expérimental.....	46
	• Cellule Hassler.....	47
	• Technique d'absorption d'un rayonnement gamma.....	49
	a- Principe.....	49
	b- Mesure de la porosité.....	50
	c- Mesure de la saturation.....	52
	d- Précision de la mesure.....	53

• Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	57
a- Principe.....	58
b- Précision de la mesure.....	59
2.3 Procédure expérimentale.....	60
2.4 Résultats expérimentaux.....	64
2.4.1 Milieux macroscopiquement homogènes.....	67
• Distribution du TCE résiduel.....	67
• Dissolution du TCE résiduel.....	69
2.4.2 Milieux macroscopiquement hétérogènes.....	73
• Distribution du TCE résiduel.....	73
• Dissolution du TCE résiduel.....	75
2.5 Analyse des résultats expérimentaux.....	79
• Distribution du globule de polluant.....	79
• Dissolution.....	80
2.6 Conclusion.....	84

Chapitre 3 : Analyse des résultats expérimentaux

3.1 Introduction.....	86
3.2 Les équations du modèle.....	87
• Conditions aux limites et conditions initiales.....	89
• Méthodes de résolution des équations.....	90
3.3 Les paramètres du modèle.....	90
3.3.1 Coefficient de dispersion.....	90
• Etude bibliographique.....	90
• Choix de notre étude.....	92
3.3.2 Coefficient de transfert de masse.....	93
3.4 Estimation du coefficient de transfert de masse	94
3.4.1 Grès.....	94
• Estimation de α	94
• Comparaison des résultats.....	100
3.4.2 Milieux stratifiés.....	101
• Estimation de α	101
• Estimation d'un coefficient de transfert de masse équivalent α^*	106
3.5 Comparaison des valeurs de α avec les résultats de la littérature	110
3.6 Conclusion.....	111

Conclusion Générale et perspectives.....113

Nomenclature.....115

Bibilographie.....117

Annexes.....124

Chapitre 1 : Introduction

1.1 Préambule

L'eau douce est devenue un enjeu fort du développement durable tant en ce qui concerne la ressource que les écosystèmes. Deux milliards de personnes dans le monde, soit à peu près un tiers de la population mondiale, dépendent des nappes d'eaux souterraines pour répondre à leurs besoins en eau potable et en eau d'irrigation (40 % de l'agriculture mondiale dépend, au moins en partie, des eaux souterraines). En France, 62 % de l'eau potable distribuée est produite à partir des ressources souterraines. Les eaux souterraines doivent donc être considérées comme une ressource. C'est pourquoi dans le domaine de l'environnement, la pollution des eaux souterraines par divers composés tels que les composés hydrocarbonés apparaît comme un problème de tout premier ordre.

De nombreux liquides organiques non aqueux (NAPLs : " Non Aqueous Phase Liquids " en anglais) sont employés en grande quantité par beaucoup d'industries dans le monde entier. Malheureusement, en raison de leur utilisation, ces liquides sont parmi les polluants les plus répandus dans le sol et les eaux souterraines. Beaucoup de techniques de remédiation de ces liquides se sont avérées non efficaces ou d'efficacité limitée.

La prédiction du taux de dissolution des NAPLs dans les eaux souterraines est donc nécessaire car elle détermine les conditions dans lesquelles l'aquifère sera contaminé et permet de prévoir le développement du "panache " de pollution.

Dans ce premier chapitre, l'origine et la formation des eaux souterraines seront d'abord abordés, puis leur description (structures, écoulement ...) permettra de comprendre et mieux appréhender la pollution dans les eaux souterraines par les NAPLs.

1.2 Le cycle hydrologique

Le cycle hydrologique (figure 1.1) est la circulation constante (sur terre, sous terre et dans l'atmosphère) de l'eau, depuis l'océan jusque sur terre en passant par l'atmosphère et à nouveau vers l'océan.

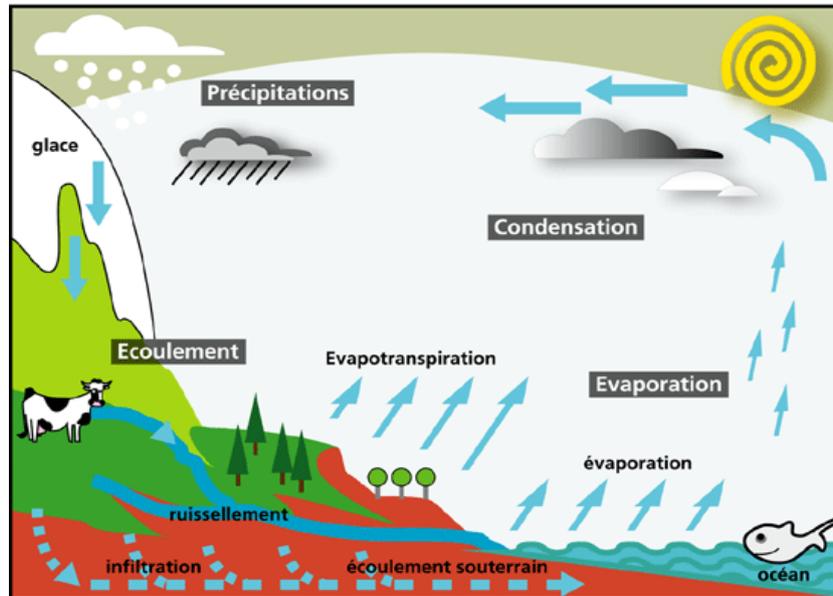


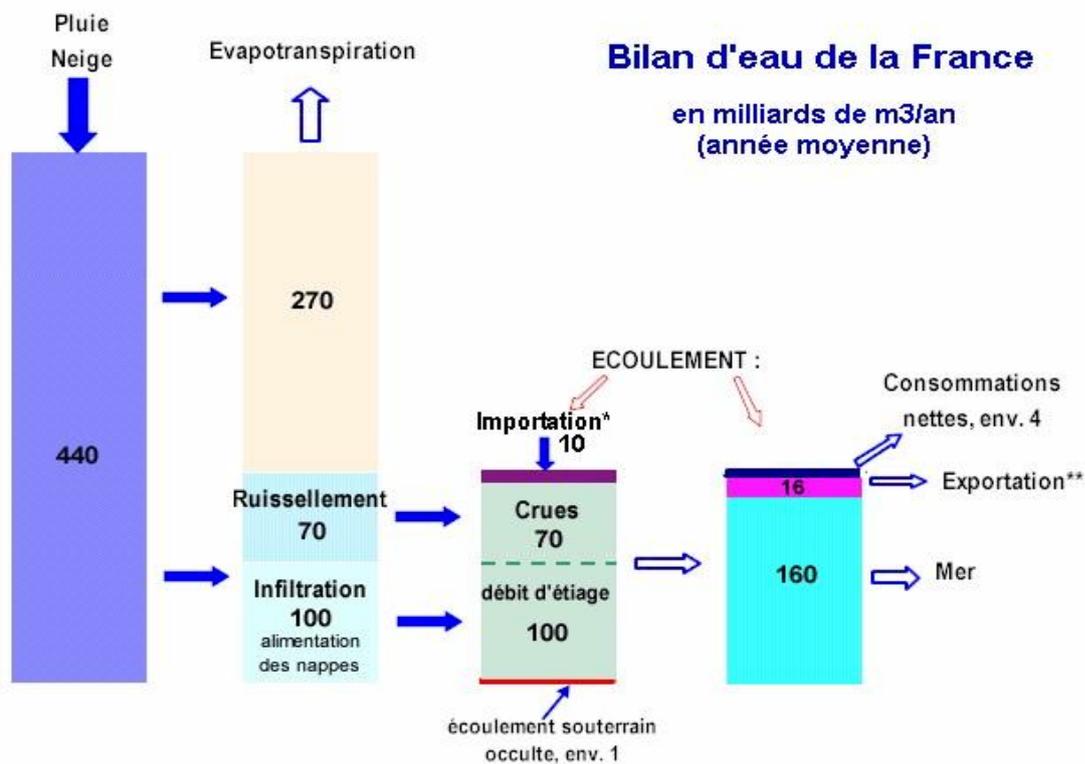
Figure 1.1 : Le cycle de l'eau

([http:// www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/cycle/cycle Eeau.html](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/cycle/cycle%20Eeau.html))

L'eau, contenue dans le " réservoir océan ", est vaporisée et pénètre l'atmosphère. A ce stade, l'eau est d'une grande pureté. Lorsque l'atmosphère se refroidit, l'eau se condense et forme les nuages. Ces nuages vont à leur tour restituer de l'eau liquide sous forme de pluie. L'eau se charge alors de particules et de gaz contenus dans l'atmosphère. Les précipitations peuvent suivre différents parcours. Elles peuvent :

- retourner à l'atmosphère en se vaporisant avant d'atteindre le sol,
- retourner à l'océan,
- être déversées sous forme de neige et l'eau et stockées sous forme solide dans les régions polaires et en haute montagne,
- se déverser sur le sol où elles vont suivre différents trajets. Une partie des précipitations et de l'eau provenant de la fonte des neiges s'écoule, percole, ou s'infiltré dans des fissures et des pores dans le sol et la roche jusqu'à ce qu'elle atteigne la surface de saturation pour devenir de l'eau souterraine.

Le territoire Français métropolitain reçoit en moyenne 440 milliards de m³ de précipitation par an. Sa répartition est présentée sur la figure 1.2.



*Importation : eaux du Rhône et du Rhin

**Exportation : eaux du Rhin, de la Lys,...

Figure 1.2 : Bilan d'eau de la France ([http : // www.brgm.fr/divers/nappes.htm](http://www.brgm.fr/divers/nappes.htm))

1.3 Les eaux souterraines

Les eaux souterraines proviennent de l'infiltration des eaux de pluie dans le sol. Celles-ci s'écoulent par gravité dans les pores, les microfissures et les fissures des roches, humidifiant des couches de plus en plus profondes, jusqu'à rencontrer une couche imperméable. Là, elles s'accumulent, remplissant le moindre vide, formant ainsi un réservoir d'eau souterraine appelé aquifère. Un aquifère est un "corps" (couche, massif) de roches perméables comportant une zone saturée (ensemble du milieu solide et de l'eau contenue) suffisamment conducteur d'eau souterraine pour permettre l'écoulement significatif d'une nappe souterraine et le captage de quantités d'eau appréciables. Un aquifère peut comporter une zone non saturée (de Marsily, 1994). La taille des aquifères est très variable. Ils peuvent couvrir plusieurs milliers de kilomètres carrés.

Une nappe d'eau souterraine est l'ensemble des eaux comprises dans la zone saturée d'un aquifère, dont toutes les parties sont en liaison hydraulique (Castany et Margat, 1977). Les nappes d'eaux souterraines peuvent être de deux types. Une nappe est dite captive si elle est surmontée par une formation peu (ou pas) perméable, et si la charge hydraulique de l'eau qu'elle contient est supérieure à la cote du toit de la nappe. Par opposition à une nappe captive (figure 1.3 a), une nappe libre est une nappe où la surface piézométrique coïncide avec la surface libre de la nappe, et qui est surmontée par une zone non saturée (figure 1.3 b).

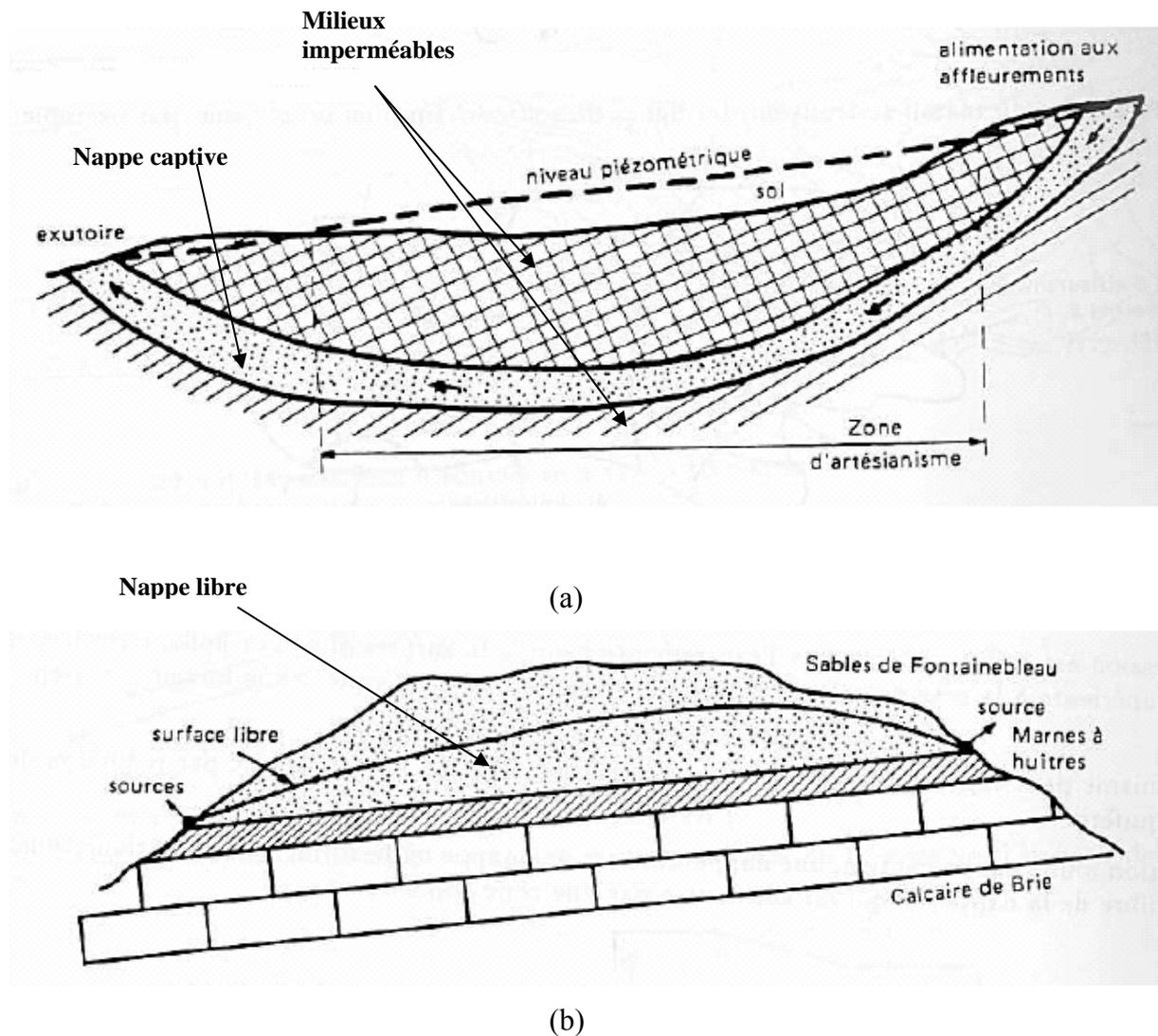


Figure 1.3 : Nappe libre et nappe captive (de Marsily, 1994)

(a) Nappe captive des sables éocènes en Gironde

(b) Nappe libre des sables de Fontainebleau

Il existe en France environ 450 aquifères dont 200 aquifères régionaux de tailles variées (100 à 100 000 km²) à ressource exploitable : 25 nappes captives et 175 nappes libres. On estime que ces 200 aquifères renferment 2 000 milliards de m³ d'eau dont environ 100 milliards de m³ s'écoulent annuellement vers les sources et les cours d'eau (<http://www.brgm.fr/divers/nappes.htm>).

1.3.1 Les différentes échelles d'observation

Le milieu poreux, ainsi que divers phénomènes tels que les écoulements de fluides et le transport de polluant, peuvent être observés à plusieurs échelles (figure 1.4) :

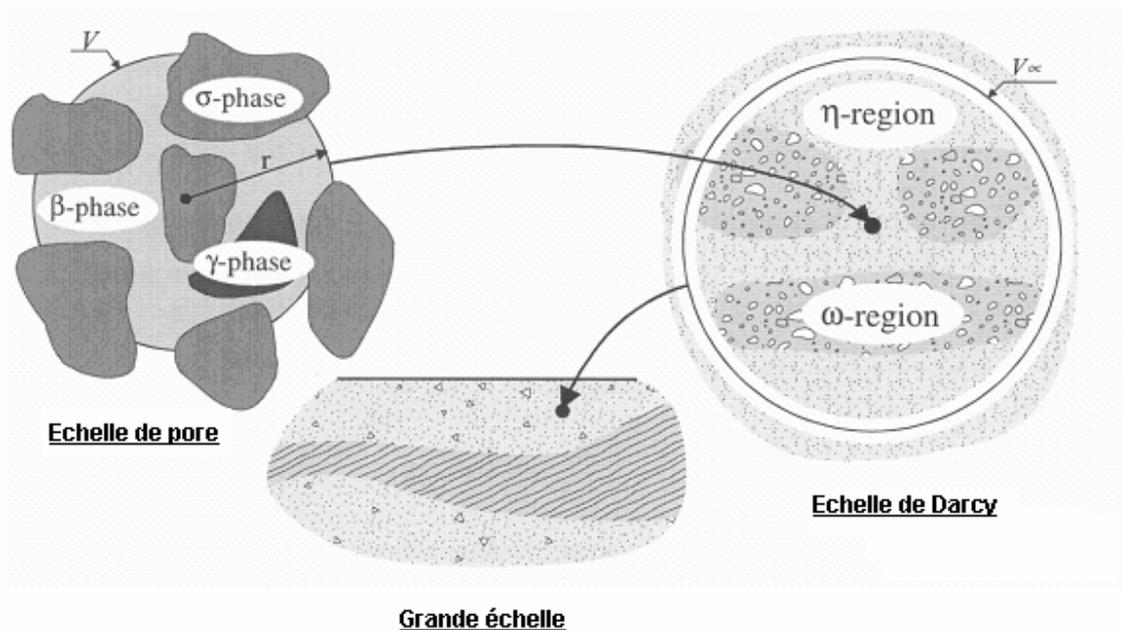


Figure 1.4 : Les différentes échelles d'observation

- L'échelle du pore dite microscopique : à cette échelle, les grandeurs caractéristiques sont celles du diamètre moyen du pore dans le cas d'un milieu consolidé et celles du diamètre du grain dans un milieu non consolidé. A titre d'exemple, le comportement mécanique des fluides newtoniens à cette échelle est décrit par les équations de Navier-Stokes.

- L'échelle locale dite macroscopique (échelle de Darcy) : Elle décrit les phénomènes pour des éléments de volume suffisamment grands par rapport au volume moyen du pore (ou des grains). L'échelle de Darcy est basée sur l'existence d'un Volume Élémentaire Représentatif (V.E.R) qui permet la définition de quantités macroscopiques comme la moyenne sur ce V.E.R de la même quantité prise à l'échelle microscopique. La taille de ce V.E.R doit être suffisamment grande pour que les hétérogénéités présentes à l'échelle microscopique ne soient plus apparentes à l'échelle macroscopique. La description des phénomènes est faite en terme de milieu continu équivalent et les paramètres observés sont des valeurs moyennes.
- L'échelle globale dite grande échelle : C'est l'échelle considérant des mécanismes décrits pour des distances métriques ou kilométriques.

Le passage d'une échelle à l'autre se fait à l'aide de différentes méthodes de changement d'échelle. Outre la méthode d'homogénéisation (voir par exemple Bensoussan et al., 1978 et Sanchez-Palencia, 1980), on peut citer la prise de moyenne volumique (Quintard et Whitaker, 1994; Whitaker, 1999) en particulier utilisée pour prévoir les propriétés macroscopiques du transport à partir d'informations sur la microstructure du milieu.

Dans cette étude, l'échelle d'observation est l'échelle de Darcy. Les notions de saturation et de porosité sont définies à cette échelle.

1.3.2 Milieu poreux

➤ La structure du solide

La matrice solide accueillant les eaux souterraines est un assemblage de grains ou de particules solides. Il existe deux types de structure du solide : les structures consolidées et les structures non consolidées.

Les structures non consolidées se caractérisent par l'absence de liens entre les grains. La description géométrique de ce type de structure se limite alors à la distribution des grains. La structure de ces milieux découle donc essentiellement de la distribution granulométrique de ses éléments. L'analyse granulométrique permet d'accéder à la géométrie du milieu poreux

particulière mais également de le classer quantitativement et de calculer des paramètres granulométriques. La courbe granulométrique obtenue permet de calculer la taille effective d_{10} (correspondant à l'ouverture de maille du tamis laissant passer 10 % en poids de l'échantillon soumis à l'analyse) et le coefficient d'uniformité. Le coefficient d'uniformité, U , est calculé par l'expression :

$$U = d_{60}/d_{10} \quad (1.1)$$

d_{60} est donnée par l'ouverture de maille du tamis laissant passer 60 % en poids de l'échantillon soumis à l'analyse. Par convention, si $1 < U < 2$, la granulométrie est dite uniforme.

Les structures consolidées comprennent les structures continues ou compactes et les structures fragmentaires.

La phase solide est caractérisée par sa masse volumique réelle, masse de ses constituants solides M_s rapportée à leur volume V_s :

$$\rho_s = M_s/V_s \quad (1.2)$$

La masse volumique apparente sèche est la masse des constituants solides, M_s , rapportée au volume total apparent du milieu poreux V_t :

$$\rho_{app_s} = M_s/V_t = \rho_s V_s/V_t \quad (1.3)$$

➤ La structure poreuse

La plupart des roches et des sols contiennent naturellement un certain pourcentage de vides qui peuvent être occupés par de l'eau ou d'autres fluides. C'est ce que l'on appelle leur porosité. La porosité définie en tout point est le volume de vide V_v sur un volume total V_t d'un volume élémentaire représentatif (VER) :

$$\varepsilon = V_v/V_t \quad (1.4)$$

La description du système poral peut être affinée en prenant en considération la distribution de la taille des pores en une approche analogue à l'analyse granulométrique. Il est ainsi

possible d'établir une courbe, dite porosimétrique, donnant la proportion volumique du système poral constituée de pores de diamètre apparent inférieur à un diamètre donné.

Le système poral peut être décomposé en plusieurs classes de porosité. On parle de porosité résiduelle pour la partie du système poral constituée de pores occlus, dépourvus de communications. Les pores communiquant forment la porosité effective ou utile. La porosité effective est subdivisée en deux parties, la macroporosité ou porosité efficace, correspondant à la partie du système poral dans laquelle se déroule l'essentiel des processus de transferts, d'eau et d'air notamment, et la microporosité ou porosité capillaire, correspondant à la partie du système poral à laquelle les faibles diamètres des orifices confèrent la propriété d'empêcher l'écoulement gravitaire de l'eau.

La saturation est une grandeur qui exprime la proportion du volume de pore occupé par une phase fluide. La saturation d'une phase i , est donc le rapport entre le volume occupé par cette phase V_i et le volume de pore V_p contenu dans un VER.

$$S_i = V_i/V_p \quad (1.5)$$

Lorsqu'il n'existe qu'une seule phase fluide, on dit que le milieu poreux est saturé. Dans le cas où plusieurs fluides occupent l'espace poreux, on parle de milieux poreux non saturés (par rapport à un fluide de référence, l'eau dans notre cas).

1.3.3 Ecoulement en milieu poreux saturé

En présence d'un seul fluide, l'écoulement est dit écoulement monophasique. Les travaux originels de Darcy (1856) ont conduit à une loi pour les écoulements permanents et non permanents de fluides compressibles pour des vitesses suffisamment faibles, dite loi de Darcy de forme générale :

$$\mathbf{V} = -\frac{\mathbf{K}}{\mu}(\nabla p - \rho \mathbf{g}) \quad (1.6)$$

\mathbf{V} est la vitesse de Darcy du fluide, μ est la viscosité dynamique du fluide, p est la pression, ρ est la masse volumique du fluide, \mathbf{K} est le tenseur de perméabilité intrinsèque et \mathbf{g} est l'accélération de la pesanteur. Pour un milieu isotrope, le tenseur \mathbf{K} est égale à $k\mathbf{I}$.

La perméabilité intrinsèque, k , se rapporte au milieu poreux indépendamment des caractéristiques du fluide. Elle n'est définie qu'à l'échelle macroscopique.

Lorsque deux fluides ou plus s'écoulent simultanément dans un milieu poreux (écoulement polyphasique), on admet que chaque fluide i suit séparément la loi de Darcy comme s'il occupait une certaine portion du milieu poreux (Muskat, 1937) :

$$\mathbf{V}_i = -\frac{\mathbf{K}_i}{\mu_i} [\nabla p_i - \rho_i \mathbf{g}] \quad (1.7)$$

La perméabilité du milieu pour l'écoulement de ces fluides est réduite et \mathbf{K}_i la perméabilité effective (capacité du milieu à transmettre un fluide en même temps qu'un autre) est une fonction de la saturation du milieu en fluide i . On définit une perméabilité appelée la perméabilité relative à la phase i , k_{ri} , comme suit:

$$\mathbf{K}_i = \mathbf{K} k_{ri} \quad (1.8)$$

La figure 1.5 donne un exemple de courbes expérimentales de perméabilités relatives en fonction de la saturation en fluide. Ici, nous avons deux phases en présence : une phase aqueuse qui est la phase mouillante et une phase non aqueuse qui est la phase non mouillante. 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. De façon générale, les gaz ne sont pas les fluides mouillants par rapport aux liquides sur les minéraux. Dans les eaux souterraines, les huiles ou les hydrocarbures sont souvent les fluides non mouillants par rapport à l'eau surtout si le minéral dominant est le quartz ou des silicates. La mouillabilité a une influence marquée sur la distribution des fluides immiscibles dans les milieux poreux et cette distribution a un impact sur les processus de déplacement des fluides immiscibles. Le fluide mouillant a tendance à se concentrer dans les pores les plus fins et près des surfaces solides. Le gaz est toujours au centre des pores parce que sa tension interfaciale par rapport aux surfaces solides est plus grande que celles de la majorité des liquides.

Le drainage correspond au déplacement du fluide mouillant par le fluide non mouillant. Le processus contraire est l'imbibition (figure 1.5).

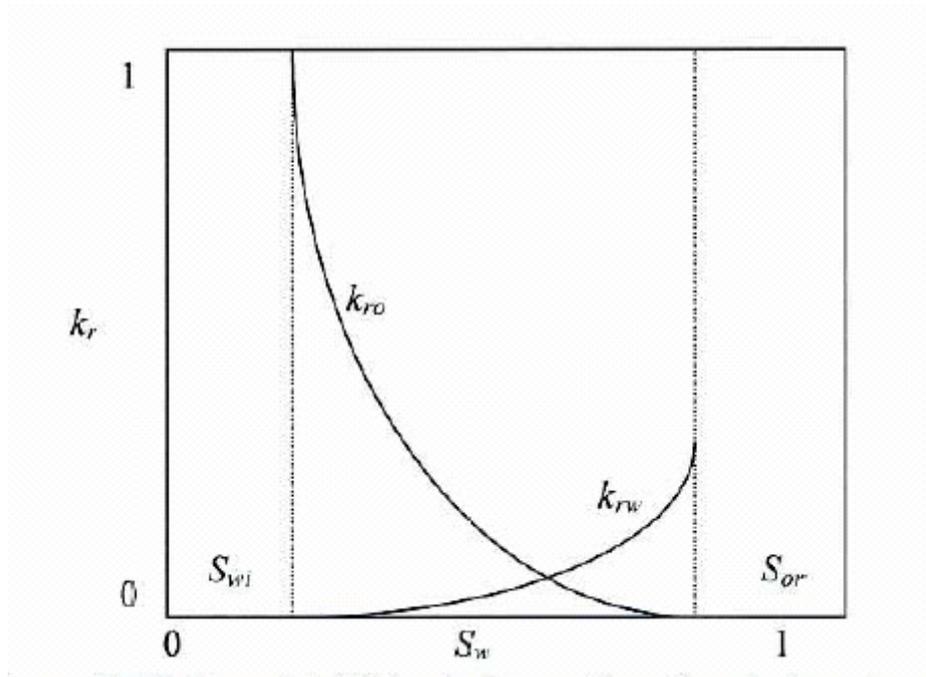


Figure 1.5 : Perméabilités relatives en fonction de la saturation (Lefebvre, 2003)

1.4 Pollution des eaux souterraines par les NAPLs

1.4.1 Pollution des eaux souterraines

Les eaux souterraines sont en général d'une excellente qualité microbiologique et d'une qualité chimique satisfaisante pour l'irrigation et la consommation humaine du fait de leur filtration et de leur purification obtenue en traversant le sol. Cependant, à travers le monde, toutes sortes de déchets sont déchargés dans le sol ou sont accidentellement déversés à sa surface. Heureusement, la plupart des déchets dangereux sont absorbés et décomposés par des processus naturels tels que l'activité bactériologique. Cependant, certains ne sont pas facilement dégradés et dans certains cas, la quantité de substances toxiques qui pénètre dans le sol est telle que les capacités naturelles de celui-ci à éliminer les polluants sont dépassées, ce qui entraîne la pollution des eaux souterraines. La vulnérabilité des eaux souterraines dépend du type de nappe, libre ou captive, et du mode de circulation de l'eau dans l'aquifère. Les nappes captives sont mieux protégées par les couches imperméables qui les surmontent. Leur alimentation en eau superficielle est plus circonscrite, donc plus aisée à protéger. Leur pollution apparaît lorsque le niveau protecteur imperméable est percé par un ouvrage (ancien forage, fouille profonde...). Les nappes libres sont en revanche les plus vulnérables : les

polluants d'origine superficielle peuvent diffuser librement dans le sol et la zone non saturée jusqu'au niveau piézométrique.

On peut citer deux catégories de sources de pollutions des eaux souterraines :

- Les sources ponctuelles comme les décharges, les fuites de réservoirs de carburant, les rejets industriels et les déversements accidentels. Les plus importantes sont les décharges municipales et les sites d'enfouissement des déchets industriels. Lorsqu'elles se trouvent dans des aquifères de sable ou de gravier ou à proximité, les risques de contamination généralisée sont très élevés.
- Les sources diffuses (non ponctuelles), comme l'infiltration des pesticides et des engrais agricoles.

Les polluants les plus rencontrés sont :

- Les nitrates et nitrites : ce sont les plus courants dans le groupe des sels minéraux dissous. Ces produits introduits par l'agriculture peuvent provoquer des troubles importants (hypertension et producteur de Nitosamines hautement cancérigènes).
- Les métaux lourds, toxiques à très faible concentration dans l'eau (stockage nocif par le squelette (plomb), par les reins et le foie (cadmium), par les cellules nerveuses (mercure)).
- Les dérivés hydrocarbonés issus de l'industrie pétrolière qui polluent suite à des déversements accidentels.

Nous allons maintenant focaliser notre attention sur la pollution des eaux souterraines par des polluants de type hydrocarboné.

1.4.2 Les NAPLs

Les solvants chlorés et les hydrocarbures pétroliers, dans la plupart des cas, sont des produits chimiques faiblement solubles (miscibles) dans l'eau. Ils existent donc dans l'aquifère comme des phases liquides séparées, souvent désignées sous le nom de phase liquide non aqueuse, ou NAPL.

Les composés organiques qui sont plus légers que l'eau sont désignés sous le nom de phases liquides non aqueuses légères, ou LNAPLs. Les composés organiques plus lourds que l'eau sont désignés sous le nom de phases liquides non aqueuses denses, ou DNAPLs.

Un NAPL peut être constitué d'un composé simple ou de nombreux composants. Par exemple, le trichloroéthylène (TCE) et le tétrachloroéthylène (PCE) sont des composés simples, tandis que les hydrocarbures de pétrole sont classés comme des NAPLs pouvant être composés de beaucoup de composés différents.

Certaines propriétés de NAPL définies ci-dessous influent sur leur comportement dans le sous sol :

- La masse volumique ρ d'un NAPL est définie comme le rapport de sa masse à son volume. Sa densité, rapport de sa masse volumique à celle d'un corps de référence (l'eau en général), détermine si le NAPL flotte ou non à la surface de la nappe. Les composés plus légers que l'eau, LNAPL (densité <1) flotteront et les composés plus lourds que l'eau, DNAPL (densité >1) se concentreront dans la partie inférieure de la nappe. La densité du NAPL répandu augmente avec le temps, à mesure que disparaissent les composants plus volatils (moins denses).
- La viscosité est une mesure de la résistance des NAPLs à l'écoulement, ou de leur cohésion interne. La viscosité contrôle la vitesse d'étalement et le degré de pénétration du NAPL dans le milieu poreux. Les NAPLs à faible viscosité sont légers et fluides tandis que ceux à haute viscosité sont semi-solides ou goudronneux. La viscosité dynamique est due à la friction du fluide et indique la force interne exercée par le fluide en opposition à son déplacement. La viscosité cinématique d'un fluide est définie comme le rapport de sa viscosité dynamique à sa masse volumique. Lors d'un déversement accidentel de polluant, un produit ayant une faible densité et une faible viscosité cinématique s'infiltrera plus rapidement qu'un autre ayant la même densité mais une viscosité plus élevée.
- La tension superficielle est une force résultant de la cohésion, qui abaisse au minimum le nombre de molécules à la surface d'un liquide. Cela crée une sorte d'enveloppe invisible qui occupe la plus petite surface possible. La tension superficielle représente la force de la pellicule de surface du liquide. Les hydrocarbures à faible tension

superficielle s'étalent plus rapidement. La tension superficielle est fortement déterminée par la température et diminue lorsque la température augmente.

- La solubilité d'un composé est une quantité maximale (gramme ou mole) de soluté dissout dans 1 litre de solution saturée selon des conditions précises de température, de nature du solvant et du soluté. Une solution est saturée si elle contient une quantité de soluté égale à la solubilité. La solubilité d'un polluant dans l'eau est liée pour l'essentiel à son caractère plus ou moins polaire : elle déterminera l'existence et l'extension de panaches de contamination dissoute.

Notre attention, lors de cette étude, portera sur les hydrocarbures chlorés aliphatiques, plus couramment connus sous le nom de solvants chlorés. Ces produits n'existent pas naturellement. Ils sont le résultat d'une production industrielle très importante et la variété des produits obtenus est fonction des différents usages recherchés. Très largement utilisés comme solvants aussi bien pour le nettoyage que pour l'extraction et la séparation de certains produits, ils sont également employés comme réfrigérants (chlorofluorocarbone ou CFC). Du fait de leur large domaine d'utilisation, les solvants chlorés peuvent être rencontrés dans les effluents industriels, dans les eaux usées urbaines, leur emploi domestique étant aussi très répandu. Leur présence dans les décharges de tous types constitue un risque de pollution des nappes phréatiques car ils ne sont pas retenus par les argiles. Peu dégradables, ils ont tendance à se déposer dans la partie basse de la nappe et ainsi à entretenir une pollution en fonction de leur solubilité. Comme ces produits sont pour la plupart faiblement oxydables et encore perceptibles à de faibles dilutions, les nappes d'eau polluées deviennent inutilisables pendant de très longues années.

1.4.3 Migration des NAPLs dans les eaux souterraines

En cas de déversements, les NAPLs s'infiltrent dans le sol contenant initialement de l'eau et de l'air (zone non saturée). Pour que le NAPL puisse s'infiltrer, une épaisseur suffisante de NAPL doit s'accumuler pour que sa pression excède la pression de déplacement. Le NAPL pourra saturer une grande proportion des pores avec des accumulations plus importantes de NAPL entraînant des pressions capillaires plus fortes. Cependant, de l'air est susceptible d'être piégé au front d'infiltration du NAPL de sorte que la saturation maximale

en NAPL sera limitée non seulement par la saturation résiduelle (définie plus loin) en eau mais également par la saturation résiduelle en air. Les sources de NAPL telles que les fuites de réservoirs sont de faibles débits mais assez continues dans le temps. D'autres sources comme les déversements accidentels présentent un taux d'application initial important mais de faible durée. Ce dernier type de source permet rarement une saturation presque complète de tout le profil du sol par des NAPLs.

L'infiltration de LNAPL peut se faire de la zone non saturée jusqu'à la surface libre de la nappe et laisser une phase liquide immiscible sous forme résiduelle. Sur la frange capillaire ou la surface libre, une lentille de LNAPL libre s'accumule selon la quantité qui atteint la nappe. Suite aux fluctuations saisonnières de l'élévation de la nappe, on trouve des phases résiduelles de LNAPL en dessous et au dessus de la lentille de la phase libre. Les contaminants peuvent migrer sous forme de phase liquide immiscible, de composés en solution dans l'eau d'infiltration ou de l'eau souterraine, de composés volatilisés dans la phase gazeuse dans la zone non saturée. La migration des contaminants peut être réduite par leur adsorption sur les solides ou leur dégradation chimique ou biologique.

Les mêmes mécanismes que ceux cités précédemment sont présents dans la zone non saturée pour les DNAPLs (saturation résiduelle, solubilisation et volatilisation). A partir de la surface libre de la nappe, la migration du DNAPL est contrôlée par l'hétérogénéité du milieu. Cette migration se poursuit jusqu'à ce que le volume émis soit étalé complètement sous forme de liquide résiduel ou jusqu'à ce qu'une couche continue de faible perméabilité soit rencontrée. Dans ce dernier cas, la migration du DNAPL peut se faire dans une direction différente de celle de l'écoulement de la nappe d'eau souterraine. La topographie de la surface de la couche de faible perméabilité va déterminer la direction de migration de la phase libre de DNAPL qui s'y accumule.

La vitesse du déplacement du NAPL et la profondeur à laquelle il pénètre dépendent d'éléments variés. Les propriétés physiques du milieu poreux (porosité, taille des pores, agencement des grains, perméabilité) conditionnent fortement la migration du NAPL. Généralement, la migration des NAPLs est favorisée à travers les zones les plus perméables tels que les macropores, les couches de sable qui fournissent une résistance capillaire relativement faible à l'écoulement du NAPL. En effet, des études (Kueper et al., 1989 ; Ostrom et al., 1999) montrent qu'on a une migration plus rapide des NAPLs dans des milieux de texture grossière plutôt que dans des milieux de texture fine. La migration verticale est accompagnée par un étalement latéral dû à l'action des forces capillaires et à la texture du milieu poreux (Schwille, 1988). Généralement, cette migration latérale se fait à proximité de

milieux à texture plus fine et à faibles perméabilités. Les hétérogénéités du milieu poreux (par exemple l'alternance de couches ayant des perméabilités différentes) peuvent également conduire à une composante latérale du processus de percolation et par conséquent à un élargissement du corps d'imprégnation avec l'augmentation de la profondeur (Schwille, 1981).

Schaefer *et al.* (1998, 1999) montrent que les chemins empruntés par les fluides sont caractérisés par la taille des pores et l'agencement des grains dans le milieu poreux. Ainsi, on a une augmentation de la connectivité de la phase NAPL dans les pores avec la saturation en NAPL. Pour Hartz et Overcamp (1996), la répartition des fluides se fait de façon discontinue (insulaire) ou continue (pendulaire). Une étude de Zhu et Sykes (2000) montre que le paramètre le plus influent sur le transport du NAPL est la perméabilité. Ainsi, les NAPLs s'accumuleront sous forme de "flaques" au dessus des zones moins perméables et migreront latéralement jusqu'à atteindre les bords de la couche ou une hauteur suffisante (ou pression d'entrée) qui leur permettra de vaincre les forces capillaires qui s'opposent à leur déplacement vertical.

Lors de la migration du NAPL, des instabilités du front dues en partie à l'hétérogénéité du milieu sont observables. Elles sont généralement appelées "digitations" à cause de leur forme longiligne et favorisent une distribution hétérogène du polluant dans le milieu (Kueper et Gerhard, 1995). Même en milieu homogène, on a une formation d'irrégularités du panache de NAPL pur (digitations, extension latérale) près de la zone saturée de l'aquifère (Schroth *et al.*, 1998). Les instabilités de déplacement (digitations) sont dues principalement aux différences de propriétés physiques des fluides (Kueper *et al.*, 1989 ; Chao *et al.*, 2000 ; Zhang et Smith, 2002).

La capillarité contrôle la distribution des fluides dans le sol. La figure 1.6 représente la pression capillaire (différence de pression générée entre deux fluides immiscibles) d'un échantillon poreux mesurée en appliquant une pression au fluide non mouillant pour qu'il déplace le fluide mouillant qui sature l'échantillon. On mesure la quantité de fluide mouillant qui est déplacée en fonction de la pression capillaire appliquée. La pression capillaire est augmentée jusqu'à ce que la saturation du fluide mouillant demeure constante (saturation irréductible, S_{wi}). La pression capillaire est ensuite diminuée progressivement et le fluide mouillant pénètre à nouveau l'échantillon et déplace le fluide non mouillant et il reste une saturation résiduelle S_{or} en fluide non mouillant lorsque la pression capillaire redevient nulle. L'hystérésis capillaire observée à l'échelle macroscopique est causée principalement par la

différence d'angle de contact selon que l'interface fluide non mouillant-fluide mouillant avance ou recule.

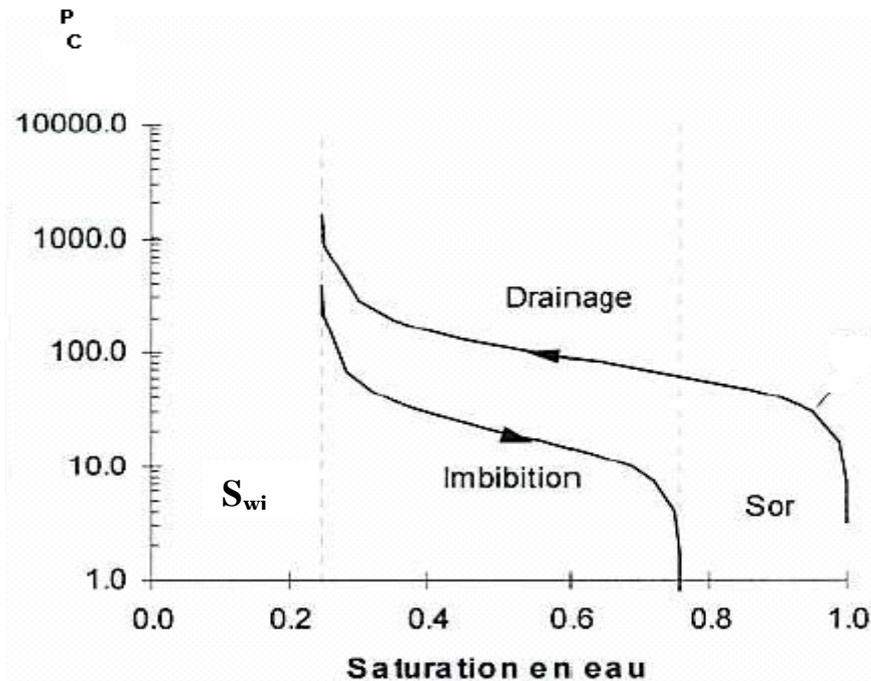


Figure 1.6 : Courbes de pression capillaire (Lefebvre, 2003)

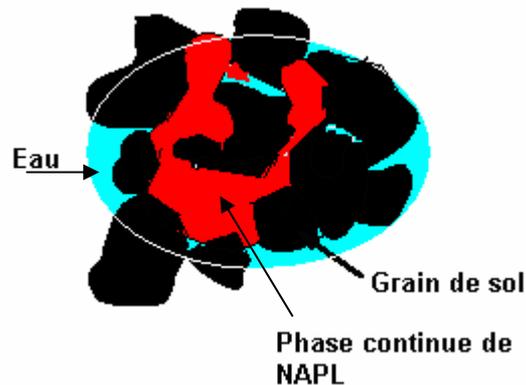
La saturation irréductible ou saturation résiduelle correspond au niveau de saturation auquel il y a perte de continuité hydraulique. Le fluide ne forme plus alors une phase continue et ne peut plus s'écouler. De ce fait, ce sont des valeurs limites des courbes de perméabilités relatives (figure 1.5). La saturation irréductible en eau (S_{wi}) et la saturation résiduelle en huile (S_{or}) (figure 1.6) permettent de définir les limites supérieures et inférieures de la saturation en huile et en eau :

$$S_{wi} < S_w < 1 - S_{or} \quad \text{et} \quad S_{or} < S_o < 1 - S_{wi}.$$

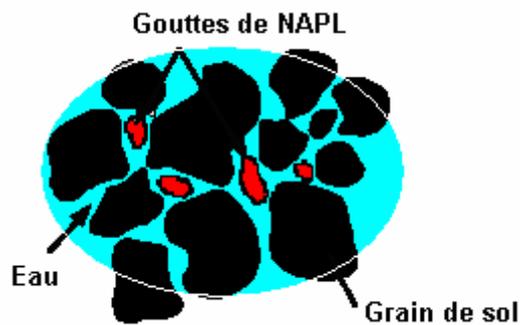
1.4.4 Piégeage des NAPLs dans les eaux souterraines

➤ Mécanisme de piégeage

Lors de la migration du NAPL dans le milieu poreux, une partie peut se retrouver piégée sous l'action de forces capillaires (figure 1.7).



(a) Phase libre de NAPL (mobile)



(b) NAPL résiduel (piégé)

Figure 1.7 : NAPL mobile et NAPL résiduel

La figure 1.8 illustre les mécanismes responsables du piégeage des fluides immiscibles en fonction de leur mouillabilité.

Les mécanismes de piégeage dépendent fortement des conditions de mouillabilité des milieux poreux vis-à-vis des fluides en présence. On s'intéresse aux mécanismes agissant au niveau de petits volumes ou même au niveau des pores qui sont balayés par un fluide de déplacement. Les conditions représentées considèrent que l'eau déplace un NAPL dans trois conditions de mouillabilité : pour un milieu mouillable à l'eau, pour une mouillabilité intermédiaire, et pour un milieu mouillé préférentiellement par le NAPL. Quatre processus de piégeage sont considérés (Wardlaw (1982) cité par Lefebvre (2003)): l'instabilité de déplacement (Viscous fingering), l'instabilité capillaire (Capillary instability), le contournement (Bypassing) et le piégeage de surface (Surface trapping).

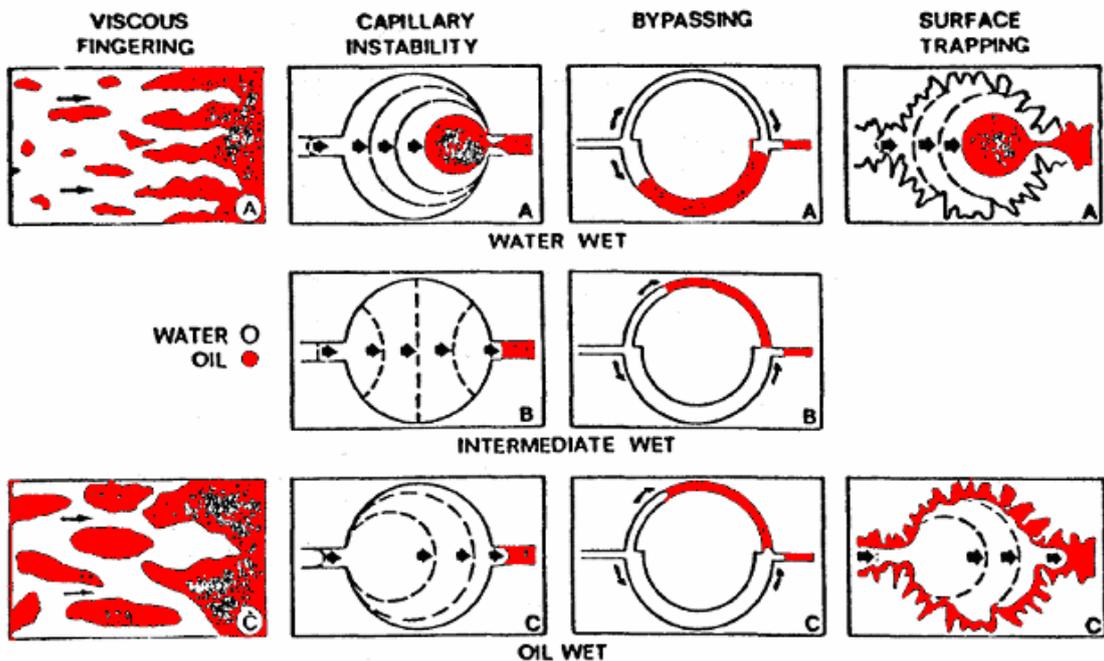


Figure 1.8 : Mécanismes de piégeage des saturations résiduelles (Wardlaw, 1982)

- L'instabilité de déplacement est un processus qui dépend des propriétés relatives des fluides, densité et viscosité, et du sens de déplacement. L'instabilité de déplacement provoque l'abandon derrière le front de déplacement de lentilles de NAPL qui n'ont pas été balayées par le fluide de déplacement. Ce processus peut être présent dans des milieux mouillables à l'eau ou au NAPL, mais de plus larges domaines non balayés se retrouvent dans les milieux non mouillant à l'eau.
- Les instabilités capillaires se rencontrent uniquement dans les milieux mouillables à l'eau. Dans ces conditions, lorsque l'eau déplace le NAPL, l'eau a tendance à rester en contact avec les solides préférentiellement au NAPL. Lorsque le fluide passe d'un pore à une sortie de pore à faible diamètre, il y a rupture (Snap off) dans le NAPL dans l'orifice à la sortie du pore et une goutte de NAPL demeure piégée au centre du pore.
- Le contournement opère dans des milieux de tout type de mouillabilité. Ce phénomène se produit lorsque le cheminement des fluides dans le milieu poreux peut se faire par deux voies de diamètres différents qui se rejoignent ultérieurement. Dans ce cas, le piégeage du NAPL se produit parce que l'eau qui le déplace passe par le cheminement

plus rapide et vient ensuite couper la voie au NAPL qui demeure ainsi isolé et piégé. Dans les milieux mouillables à l'eau, le NAPL emprunte le cheminement de plus grand diamètre et le plus grand volume demeure piégé par ce mécanisme comparativement à un milieu non mouillable à l'eau (ce phénomène dépendant du débit et de la forme des conduits).

- Le piégeage de surface retient le NAPL dans les irrégularités des surfaces minérales en bordure des pores. Puisque le NAPL n'a tendance à adhérer à ces surfaces que dans les milieux mouillables au NAPL, ce processus ne sera donc important que dans ces milieux.

Les mécanismes de piégeage présentés se font à différentes échelles. Les phénomènes de Snap-off (instabilité capillaire), By-passing (contournement) et le piégeage de surface sont observables à l'échelle du pore. Les instabilités de déplacement sont à des échelles supérieures.

Les contaminants à saturation résiduelle piégés dans le milieu (figure 1.7 b) peuvent être récupérés si les forces capillaires sont réduites ou si les forces visqueuses ou gravitationnelles sont suffisamment augmentées. Les rapports entre les forces visqueuses et capillaires et les forces gravitationnelles et capillaires sont respectivement décrites par le nombre capillaire, Ca (1.9) et le nombre de Bond, Bo (1.10).

$$Ca = v\mu/\sigma_{ow} \quad (1.9)$$

$$Bo = \Delta\rho g d_p^2/\sigma_{ow} \quad (1.10)$$

σ_{ow} est la tension interfaciale entre le NAPL et la phase aqueuse, v est la vitesse interstitielle de la phase aqueuse, $\Delta\rho$ est la différence de masse volumique entre les fluides, g est l'accélération de la pesanteur, μ est la viscosité dynamique de l'eau et d_p est le diamètre des particules du milieu poreux.

L'efficacité du déplacement lors de la remobilisation est contrôlée par le rapport des forces de viscosité qui tendent à déplacer le fluide sur les forces capillaires qui retiennent le fluide piégé

en place. Dans des conditions normales d'écoulement, ou même avec une injection ou un pompage fort, le nombre capillaire est faible. Pour affecter significativement le nombre capillaire, il faut modifier la tension interfaciale.

Ainsi, la mobilisation est stimulée par l'augmentation de la vitesse d'injection, l'augmentation de la viscosité et l'augmentation de la différence de densité si l'écoulement est parallèle à la gravité. La baisse de la tension interfaciale, l'augmentation de la perméabilité et une différence de densité (direction de l'écoulement contraire à gravité) rendent possible la mobilisation du contaminant.

➤ **Saturation résiduelle en NAPL**

La saturation résiduelle, définie comme la fraction du volume total de pore occupé par le NAPL résiduel dans des conditions ambiantes d'écoulement d'eaux souterraines, est un paramètre important dans des problèmes de remédiation d'eaux souterraines parce qu'elle indique la quantité de NAPL qui est piégée dans le milieu. Les valeurs de saturations résiduelles de NAPL mesurées durant des expériences de laboratoires ou de terrains sont typiquement de l'ordre de 10 à 35 % dans les régions saturées pour des milieux non consolidés, 50% pour des milieux à faibles perméabilités (Conrad *et al.*, 1987 ; Schwille, 1988). Chatzis *et al.* (1983) montrent que, dans les milieux consolidés, 80% du piégeage des phases non mouillantes sont causés par le Snap-off.

La structure des pores affecte la saturation résiduelle. En effet, Chatzis *et al.* (1983) à partir d'expériences sur des réseaux de pores, montrent que lorsque le nombre de pores connectés à chaque seuil diminue, la saturation résiduelle et la pression capillaire de percée augmentent. Plus de 50 % des globules de NAPL occupent uniquement 1 ou 2 sites de pores représentant environ 15 % de la saturation.

La capacité de rétention du NAPL dans la zone saturée est généralement plus grande que dans la zone non saturée (Schwille, 1981) car, du fait de son comportement non mouillant dans le milieu saturé, le DNAPL occupe les pores les plus larges, par contre dans le milieu non saturé, le DNAPL étant mouillant par rapport à l'air, il tend à s'étaler vers les pores adjacents en laissant derrière lui une faible teneur résiduelle.

La saturation résiduelle observée sur le terrain pour des DNAPLs est très marquée par les digitations gravitaires et les valeurs observées sont souvent très basses.

➤ **Formes et tailles des globules piégés**

La forme sous laquelle le NAPL reste dans le milieu poreux a un large impact sur la distribution dans l'espace poral et sur la dissolution (Oostrom *et al.*, 1999). La géométrie réelle des globules de NAPL est très complexe, avec souvent, des "ganglions" couvrant plusieurs seuils de pores. Les formes générales des globules de NAPL ne sont pas sphériques hormis certains singletons (Chatzis *et al.*, 1983 ; Schwille, 1988). Des études sur des modèles de réseaux de pores aléatoires indiquent que la forme et la taille des globules dépendent du nombre capillaire (Larson *et al.*, 1981) et de l'historique de la saturation (Sahimi *et al.*, 1986). Une augmentation du nombre capillaire ou de Bond implique une décroissance de la taille des globules et donc de la saturation résiduelle (Conrad *et al.*, 1992 ; Mayer et Miller, 1993). La taille des globules de NAPL peut varier de plusieurs ordres de grandeur. Les rares globules de grandes tailles contribuent à la majorité de la saturation résiduelle (Mayer et Miller, 1993 ; Conrad *et al.*, 1992).

1.4.5 Réglementation sur la qualité des eaux

La qualité des eaux d'alimentation est une responsabilité d'ordre public. La qualité de l'eau livrée aux usagers est une préoccupation ancienne de Santé Publique qui concerne de multiples acteurs et se situe au cœur de divers enjeux imbriqués. Dans un souci d'abord de prévoyance, puis de prévention et aujourd'hui de précaution, la qualité de l'eau a été encadrée par un système réglementaire en perpétuelle évolution, en liaison avec l'amélioration des connaissances. En France, un texte de loi (décret 90-330 du 10 avril 1990) fixe une concentration maximale dans l'eau potable à 1µg/L pour les produits organohalogénés.

Les solvants chlorés sont toxiques pour l'être humain et les écosystèmes, même à de faibles concentrations. Cette toxicité peut être immédiate et/ou différée. Les solvants chlorés entraînent, en général, des troubles neurologiques et hépatorénaux (Institut national de recherche et de sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles, INRS). Les intoxications aiguës par les solvants chlorés se manifestent par une dépression du système nerveux central de type anesthésique et risque de troubles du rythme cardiaque. Il y a des risques également d'effets mutagènes et cancérogènes. Le trichloroéthylène, par exemple, est un solvant chloré cancérogène de catégorie 2 (INRS).

Les normes sur la qualité des eaux pour certains produits organohalogénés sont présentées au tableau 1.1. Les normes varient généralement suivant la nature du produit et en fonction des pays.

Contaminants	Concentration maximale admissible ^a (µg/L)	Valeur guide ^b (µg/L)	Solubilité (mg/L)
Tétrachlorure de carbone	5	2	785
1,2-Dichloroéthane	5	30	8690
Dichlorométhane	10	20	20000
Tétrachloroéthylène	5	40	200
1,1,1-Trichloroéthane	200	2000	720
Trichloroéthylène	5	70	1100

Tableau 1.1 : Normes des solvants chlorés dans l'eau potable (Benremita, 2002)

(a) EPA, Environmental protection agency (USA) (2001)

(b) OMS, Organisation mondiale de la santé (2000)

1.4.6 Traitements de sites pollués

Il est malheureusement extrêmement difficile de dépolluer les nappes d'eaux souterraines compte tenu de leur relative inaccessibilité, de leur volume important, leur lenteur d'écoulement. C'est pourquoi la pollution d'une nappe phréatique peut causer un dommage écologique très grave et de longue durée, notamment parce que l'élimination des polluants prend beaucoup de temps et est coûteuse.

Les techniques de nettoyage d'eaux souterraines pour les NAPLs sont généralement :

- **L'atténuation naturelle** qui regroupe tous les processus se produisant naturellement dans les sols et les eaux souterraines, sans intervention humaine, mettant en jeu des phénomènes de dispersion, dilution, adsorption, dégradation chimique ou biologique ayant pour effet de réduire la masse, le volume, la concentration, la disponibilité ou la toxicité d'une pollution. L'atténuation naturelle des solvants chlorés se traduit principalement par une élimination progressive des atomes de chlore de la structure

des solvants. Ainsi, la mise en évidence de l'atténuation naturelle des solvants chlorés se fait par la détection de séquences où les solvants les plus halogénés sont prépondérants en début de panache (à proximité de la source), et disparaissent progressivement au profit de solvants moins halogénés au fur et à mesure que l'on avance dans le panache.

- **Le “Pump and Treat”** (Le pompage et le traitement) est la technique la plus utilisée pour la remédiation des eaux souterraines. Elle consiste à pomper de l'eau hors des zones polluées pour enlever les contaminants dissous et, à dissoudre lentement n'importe quel NAPL emprisonné. L'eau pompée est alors traitée à la surface pour enlever ou détruire les contaminants dissous. Les processus de “Pump and Treat” mis en application dans des sites pollués par les NAPLs laissent souvent des ganglions “discrets” piégés par des forces capillaires importantes. Les gradients hydrauliques fournis par des vitesses de pompage typiques sont insuffisants pour déloger ces ganglions.
- **Les agents tensio-actifs** ajoutés à l'eau, peuvent aider à rendre miscible les substances qui ne se mélangent pas normalement avec de l'eau, tel que les NAPLs. Cependant ils peuvent également avoir une influence sur la qualité de l'eau.

Cependant, l'efficacité de ces techniques n'est malheureusement pas suffisante pour satisfaire les standards de qualité de l'eau souterraine. Jusqu'ici, il y a eu peu de résultats où le NAPL a été enlevé avec succès pour reconstituer une couche aquifère à la qualité d'eau potable initiale.

Les facteurs principaux empêchant le nettoyage sont :

- ✓ Les facteurs hydrogéologiques tels que les nombreuses couches à faibles perméabilités ;
- ✓ Les facteurs de réalisation de système, tels qu'une extraction mal conçue ou des puits d'extraction incorrectement localisés ;
- ✓ Les facteurs de pollution tels que la lixiviation continue du NAPL dans l'aquifère.

Le NAPL résiduel est donc une source continue de pollution des eaux souterraines, pour des dizaines ou des centaines d'années.

1.4.7 Dissolution des NAPLs piégés dans la zone saturée

Lorsque les eaux souterraines contiennent des NAPLs piégés à saturation résiduelle ou non, du fait que les eaux souterraines se déplacent à de faibles vitesses, les polluants se mélangent et se répandent lentement. Malgré la faible solubilité du NAPL, la saturation résiduelle peut être une source de contamination à des niveaux qui dépassent fortement les standards de qualité.

L'échange de masse entre le NAPL et l'eau en écoulement de l'aquifère se caractérise par la dissolution. C'est l'un des principaux mécanismes de pollution de l'aquifère. En effet, le processus de dissolution conduit à la formation d'un panache de pollution par les traces dissoutes (figure 1.9) dont la propagation est régie par les mécanismes d'advection, de diffusion et de dispersion.

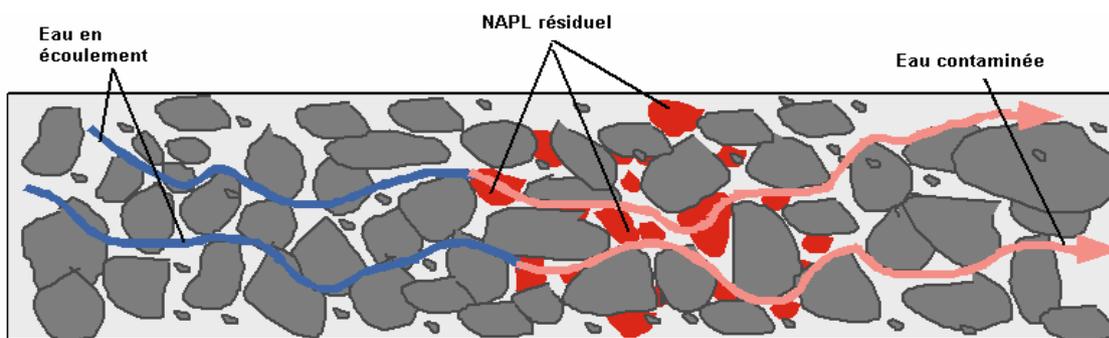


Figure 1.9 : Dissolution des amas piégés de NAPL

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous allons d'abord décrire la dispersion passive. La dissolution des phases piégées de NAPL est désignée sous le nom de dispersion active par opposition à la dispersion passive de produits miscibles dans les milieux poreux (Fried et Combarous, 1971). En présence de fluides miscibles, la dispersion observée au niveau macroscopique est le résultat de mécanismes de mélange (diffusion moléculaire, diffusion turbulente lors d'écoulement turbulent, dispersion mécanique lié à la tortuosité, recirculation de l'écoulement, adsorption ou désorption, dispersion hydrodynamique...) qui ont lieu au niveau microscopique (Fried et Combarous, 1971 ; Bear, 1972). La dispersion résulte de la superposition d'un mouvement convectif dû à la vitesse moyenne de l'écoulement et d'une diffusion d'origine moléculaire. Les différents régimes de la dispersion en fonction de

l'écoulement sont désignés en terme de nombre de Péclet (transport convectif sur diffusion).

Ces régimes sont:

- La diffusion moléculaire prédominant pour des nombres de Péclet très faibles ; le coefficient effectif de dispersion est plus petit que le coefficient de diffusion moléculaire ;
- La superposition de la diffusion moléculaire et de la dispersion mécanique pour des valeurs telles que le nombre de Péclet est compris entre 0,3 et 5 (Pfannkuch, 1963) ;
- La dispersion mécanique prédomine sur la diffusion moléculaire lorsque les nombres de Péclet augmentent ;
- Pour des nombres de Péclet très grands, nous sommes dans le domaine de la dispersion mécanique.

A l'échelle de Darcy, la dispersion classique est communément décrite par l'équation suivante :

$$\varepsilon \partial C / \partial t + \nabla \cdot (\mathbf{V}C) = \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla C) \quad (1.11)$$

D est le tenseur de dispersion, **C** est la concentration macroscopique en polluant dans la phase aqueuse, ε est la porosité et **V** est la vitesse de Darcy.

La dispersion active diffère de la dispersion classique par la présence de source de pollution sous forme de polluants piégés dans l'aquifère. L'équation de dispersion active rencontrée dans la littérature (Quintard et Whitaker, 1994; Radilla, 1997 ; Aigueperse, 1998) est de la forme :

$$\varepsilon \partial (SC) / \partial t + \nabla \cdot (\mathbf{V}C) = \nabla \cdot (\mathbf{D} \cdot \nabla C) - \alpha (C - C_{eq}) \quad (1.12)$$

α est le coefficient d'échange de masse entre la phase non aqueuse et la phase aqueuse, C_{eq} est la concentration d'équilibre (solubilité maximale de la phase non aqueuse dans la phase aqueuse).

Outre la saturation, l'équation (1.12) ne diffère de celle de dispersion classique (1.11) que par l'introduction d'un terme qui prend en compte le taux d'échange entre le polluant et l'eau. L'estimation du coefficient de transfert de masse est difficile à réaliser. Et la présence de

globules de polluant semble avoir une incidence sur la valeur du tenseur de dispersion (Quintard et Whitaker, 1994).

Au cours de leur transport, les polluants vont interagir avec le sol et s'y adsorber car le polluant a tendance à se fixer sur le solide pour minimiser la tension superficielle de ce dernier. Dans notre étude, l'adsorption est négligée.

1.5 Analyse des travaux sur la dissolution de NAPL piégé

1.5.1 Hypothèse d'équilibre local

Généralement, la plupart des modèles de transport de polluant (Abriola et Pinder, 1985 ; Corapcioglu et Baehr, 1987, Kaluarachchi et Parker, 1990) admettent l'équilibre local entre la phase aqueuse et la phase NAPL. Certaines études utilisent des codes de calcul qui prennent en compte l'équilibre local pour décrire le transfert de polluants organiques entre les phases (Benremita, 2002 ; Pollet, 2004). Cette hypothèse d'équilibre local (HEL) considère que, à l'échelle macroscopique (échelle de Darcy), toute quantité d'eau qui traverse un milieu poreux contenant des amas piégés de NAPL se trouve spontanément à une concentration en polluant correspondant à la valeur maximale de solubilité du polluant dans l'eau (figure 1.10). Ainsi, dans l'équation (1.12), la concentration macroscopique du NAPL dans la phase aqueuse est égale à la concentration d'équilibre C_{eq} :

$$C = C_{eq} \quad (1.13)$$

Dans ce cas, la concentration macroscopique en polluant dans la phase aqueuse n'est plus une inconnue. En général, à l'échelle microscopique, au niveau de l'interface entre le NAPL et l'eau de la nappe en écoulement, l'équilibre thermodynamique est respecté, la concentration dans la phase aqueuse est égale à la solubilité du NAPL. L'échange entre le NAPL et la phase aqueuse peut être considéré comme instantané si les vitesses d'échange sont très supérieures aux vitesses d'écoulement de la nappe.

Cependant, des travaux de laboratoire (Miller *et al.*, 1990 ; Powers *et al.*, 1992, 1994 ; Imhoff *et al.*, 1994 ; Radilla, 1997) ont mis en évidence des situations de non équilibre à l'échelle de Darcy (figure 1.10). Dans ce cas, la dissolution du polluant nécessite une durée plus

importante. L'hypothèse d'équilibre local n'étant pas vérifiée, il est nécessaire de déterminer le coefficient de transfert de masse α de l'équation (1.12).

Il faut noter également que des données de terrain montrent fréquemment que les concentrations des effluents sont plus basses que leurs valeurs d'équilibre (Mercer et Cohen, 1990).

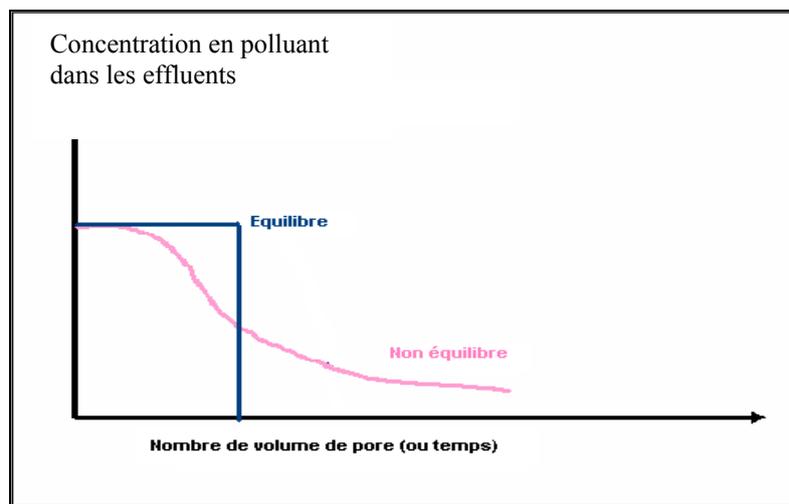


Figure 1.10 : Concentration à l'aval de la zone source : équilibre local et non équilibre local

Des processus physiques et/ou chimiques limitent donc le transfert de masse entre le polluant piégé et l'eau souterraine en écoulement :

- **La vitesse de circulation de l'eau :** Les taux limités de transfert de masse peuvent apparaître dans des conditions élevées de vitesse de la phase aqueuse. En effet, en milieu poreux, les conditions d'équilibre local sont plus faciles à rencontrer lorsqu'il y a écoulement de l'eau souterraine dans les conditions naturelles, c'est-à-dire sans pompage. Lorsqu'il y a pompage, la vitesse de circulation de l'eau souterraine est plus rapide et il est plus difficile d'atteindre l'équilibre des concentrations. Miller *et al.* (1990) indiquent que, dans des milieux homogènes, le coefficient de transfert de masse diminue avec l'augmentation de la vitesse de phase aqueuse. Powers *et al.* (1992) montrent une dépendance du taux de dissolution à l'égard de la vitesse de la phase aqueuse. Kennedy et Lennox (1997) ont observé, dans leur expérience sur la dissolution d'anneaux pendulaires de Trichloroéthylène dans des milieux poreux artificiels (couche de billes de verre), un éparpillement considérable dans le nombre de Sherwood (défini plus bas) à un flux moyen donné. Ils en ont conclu que cette variation des

taux locaux de transfert de masse était provoquée par des variations de la vitesse locale de pore.

○ **La saturation du NAPL :** Le niveau de saturation en NAPL piégé peut influencer sur le transfert de masse. Généralement, le taux limité de transfert de masse se produit à très basses saturations de NAPL (Miller *et al.*, 1990 ; Powers *et al.*, 1991 ; Powers *et al.*, 1992).

○ **La distribution de NAPL piégé :** Les ganglions de NAPL peuvent occuper les espaces dont les tailles s'étendent de simples pores jusqu'à des pores multiples connectés. Powers *et al.* (1992) ont indiqué une dépendance du taux de dissolution à l'égard des distributions de NAPL. Dans leurs travaux expérimentaux, Powers *et al.* (1994) ont observé des concentrations effluentes en-dessous de la solubilité d'équilibre pendant de longues périodes. Les traînées ont été davantage prononcées dans des milieux où la distribution de tailles de ganglions initiales était plus large. La quantification de la distribution hétérogène de NAPL est nécessaire pour modéliser en juste proportion le processus de dissolution de NAPL. Mayer et Miller (1996) ont démontré que les statistiques spatiales reliées à la distribution spatiale de NAPLs résiduels ont une influence déterminante sur la dissolution de NAPL. Les diminutions observées du taux de dissolution de NAPL ont été attribuées à l'existence des régions relativement immobiles de NAPLs avec des saturations plus grandes que la saturation résiduelle. Wilson *et al.* (1989), cité par Imhoff et Miller (1996) affirment que l'hétérogénéité de la distribution des ganglions de NAPL peut conduire à un contournement de l'écoulement de l'eau vers les régions à fortes perméabilités loin des zones de NAPL piégés. La distribution de NAPL peut donc influencer l'écoulement de l'eau. Pour Hunt *et al.* (1988) et Powers *et al.* (1992), la limitation du transfert de masse se produit quand le NAPL résiduel se trouve dans les pores inaccessibles. Or, la distribution du NAPL est fonction des caractéristiques du milieu poreux. Powers et al. (1992) ont exploré les influences des caractéristiques du milieu poreux, sur le taux de dissolution de NAPL par l'évaluation d'une série d'études effectuées sur des colonnes de laboratoire. Les résultats ont prouvé que la distribution de NAPL piégé dépend des milieux poreux et de la taille de grain. Pour Imhoff *et al.* (1996), le diamètre de pore affecte la taille des ganglions de NAPL et la longueur du front de dissolution.

La distribution de NAPL piégé fait aussi intervenir le paramètre "aire interfaciale". L'aire interfaciale intrinsèque ou spécifique est définie comme le rapport entre l'aire de surface $A_{\beta\gamma}$ des globules de NAPL et leur volume qui est aussi le volume résiduel V_{res} , soit :

$a_{\beta\gamma} = A_{\beta\gamma} / V_{res}$. En effet, les termes d'échanges entre les phases sont généralement proportionnels à l'aire de contact entre les phases par unité de volume. L'interface NAPL-eau joue un rôle primordial dans les phénomènes d'échange, puisque les concentrations d'équilibre sont plus rapidement atteintes pour des valeurs élevées d'aire interfaciale (Hunt *et al.*, 1988). En effet, certains auteurs (Geller et Hunt, 1993 ; Imhoff *et al.*, 1994) expliquent la diminution du taux d'échange de masse à l'interface entre NAPL et eau lors de la dissolution du NAPL par une diminution de l'aire interfaciale. Pour Lowry et Miller (1994), la surface interfaciale spécifique influence fortement les taux de dissolution. Néanmoins, Quintard et Whitaker (1994), Ahmadi *et al.* (2001) montrent que le coefficient d'échange de masse à l'interface ne peut pas s'exprimer comme une fonction simple de l'aire interfaciale spécifique.

○ **La forme et taille des gouttes de polluant :** Pour Hamed *et al.* (2000), une petite goutte de polluant affecte moins l'écoulement qu'une grande. Ainsi, les gouttes multipores peuvent causer un contournement de l'eau des régions de NAPL provoquant de ce fait une limitation du transfert de masse et diminuant la surface effective d'échange.

○ **L'hétérogénéité du milieu poreux :** Le contournement physique de la phase mobile à travers les régions contaminées dû aux effets de la perméabilité relative ou aux hétérogénéités de l'aquifère peut entraîner une limitation dans le taux de transfert de masse. Pour Côme *et al.* (2005), si l'on considère une maille dans un simulateur de plusieurs centimètres, voire davantage, on peut avoir à l'intérieur de cette maille des hétérogénéités qu'il faudra représenter par un modèle homogène "équivalent". Par dissolution différentielle, ou parce que le mécanisme de mise en place multiphasique a été marqué par l'effet des hétérogénéités ou des instabilités hydrodynamiques (digitations), la saturation en polluant à un moment donné dans la maille peut ne pas être continue. On a donc:

- des zones saturées en polluant où se produisent des mécanismes d'échanges entre eau et phase polluante, et, où la concentration est proche (équilibre local) ou éloignée (non équilibre local) de la concentration d'équilibre.

- des zones à saturation en polluant nulle, où la concentration peut être potentiellement différentes de la concentration d'équilibre.

On a donc un mécanisme de dilution de l'eau qui peut conduire à une concentration moyenne pour la maille différente de la concentration d'équilibre.

○ **La mouillabilité :** Bradford *et al.* (2000) montrent que la dissolution du PCE dépend de la mouillabilité du sol et de la distribution spatial du PCE.

○ **Les propriétés du NAPL:** La composition du NAPL peut également agir sur le transfert de masse (Abriola, 1989). La viscosité et la densité du NAPL influent également sur le transfert de masse (Miller *et al.*, 1990).

Il faut noter que le non équilibre peut être observé à différentes échelles. De ce fait, les conditions affectant l'équilibre sont différentes suivant les échelles d'observation.

1.5.2 Détermination du coefficient de transfert de masse interfacial

Dans beaucoup de théories, la dissolution est décrite comme une succession de phénomènes physiques présentant une résistance au transfert de masse. Le taux de transfert à l'interface est, généralement, une fonction de la force motrice et de l'aire interfaciale entre les deux phases en présence. La description du processus de dissolution d'une espèce de NAPL simple est, généralement, décrite sous la forme d'une réaction cinétique d'ordre 1:

$$J = h_{\text{diss}} \cdot a_{\beta\gamma} (C_{\text{eq}} - C) \quad (1.14)$$

J est le taux de dissolution, h_{diss} est le coefficient d'échange de masse entre les phases en présence et $a_{\beta\gamma}$ est l'aire interfaciale spécifique entre la phase aqueuse β et la phase non aqueuse γ .

L'aire interfaciale NAPL-eau est une grandeur difficile à mesurer dans les cas réels de pollution à cause de la nature complexe du milieu poreux et des globules de NAPL. Aussi, des mesures de remplacement sont utilisées telles que la fraction volumique du NAPL (Imhoff *et al.*, 1994), la distribution de la taille de grain et les relations de pression capillaire-saturation (Powers *et al.*, 1992, 1994). Ainsi, h_{diss} et $a_{\beta\gamma}$ (équation 1.14) sont groupés pour former le coefficient de transfert de masse pour s'affranchir de la connaissance de la géométrie du NAPL piégé :

$$\alpha = h_{\text{diss}} \cdot a_{\beta\gamma} \quad (1.15)$$

α est fonction de la morphologie du ganglion de NAPL, lequel dépend de la structure du pore (Powers *et al.*, 1992), de la mouillabilité (Bradford *et al.*, 2000), de la vitesse de la phase

aqueuse, de la viscosité et la densité (Miller *et al.*, 1990), et la saturation du NAPL (Imhoff *et al.*, 1994).

Dans le tableau 1.2 qui suit, nous rappelons la définition et la signification des nombres adimensionnels communément utilisés dans le cas de la dispersion active. Les nombres capillaire et de Bond ont été définis plus tôt. Le nombre de Reynolds permet de traduire l'influence de l'écoulement de l'eau par rapport aux forces inertielles. Les nombres de Sherwood et de Schmidt permettent de prendre en compte le taux de transfert de masse et l'influence de la présence de globules de polluant dans le milieu poreux.

Nombre adimensionnel	Définition	Signification physique
Sherwood	$Sh = h_{\text{diss}} l_c / D_m$	transfert de masse/ diffusion
Reynolds	$Re = vl_c \rho / \mu$	transport convectif/ viscosité
Schmidt	$Sc = \mu / D_m \rho$	viscosité/ diffusion
Péclet	$Pe = Re Sc = vl_c / D_m$	transport convectif/ diffusion

Tableau 1.2 : Nombres adimensionnels d'intérêt pour l'étude de la dispersion active.

l_c est la longueur caractéristique, D_m est le coefficient de diffusion moléculaire, v est la vitesse interstitielle.

Coefficient de transfert de masse	Auteurs	Conditions
$Sh = 0,55 + 0,25 \cdot Pe^{1,5}$	Pfannkuch 1984	$0,5 < Pe < 100$
$Sh' = 12 \cdot \theta^{0,60} \cdot Re^{0,75} \cdot Sc^{0,5}$	Miller et al., 1990	$0,016 < \theta < 0,07$ $0,0015 < Re < 0,1$ $C_{effluent} < 0,975 C_{eq}$
$Sh' = 57,7 \cdot [(\epsilon - \theta) Re]^{0,61} d_{50}^{0,64} \cdot U^{0,41}$	Powers et al., 1992	$\theta = \text{constant}$ $0,012 < (\epsilon - \theta) Re < 0,2$ Advection mécanisme dominant, dispersion négligeable
$Sh' = 705 Re^{1/3} \cdot \theta^{4/9} \cdot S_{ni}^{5/9} \cdot \phi^{-2/3} \cdot \left(\frac{d_{50}}{d_{ni}}\right)^{5/3}$	Geller et Hunt, 1993	$0 < \theta < 0,056$ $0 < Re < 0,14$
$Sh' = 340 \cdot Re^{0,71} \cdot \theta_n^{0,87} \cdot \left(\frac{x}{d_{50}}\right)^{-0,31}$	Imhoff et al., 1994	$0 \leq \theta \leq 0,04$ $0,0012 \leq Re \leq 0,021$ $1,4 \leq \frac{x}{d_{50}} \leq 180$ $0,036 \text{ cm} < d_{50} < 0,045 \text{ cm}$
$Sh' = 4,13 \cdot Re^{0,598} \cdot \delta^{0,673} \cdot U_i^{0,369} \cdot \frac{\theta}{\theta_0}^{(0,518+0,114\delta+0,1U)}$	Powers et al., 1994	$0,5 < 0,518 + 0,114\delta + 0,10U < 1$ $0 \leq \theta \leq 0,039$ à $0 \leq \theta \leq 0,065$ $0,045 \text{ cm} < d_{50} < 0,12 \text{ cm}$ $d_M = 0,05 \text{ cm}$ $v = 3 \text{ à } 15 \text{ m/j}$
$Sh = 11,34 Re^{0,2767} Sc^{0,333} \left(\frac{\theta d_{50}}{\tau L}\right)^{1,037}$	Saba et Illangasekare, 2000	$0 \leq \theta \leq 0,088$ $d_{50} = 0,049 \text{ cm}$ $v = 0,36 \text{ m/j}$ $\tau = 2$

Tableau 1.3 : Corrélations du coefficient de transfert de masse extraites de la littérature.

θ est la fraction volumique de la phase non aqueuse ($\theta = S_n \epsilon$), θ_0 la saturation en polluant à l'instant initial, ϵ la porosité, d_{50} le diamètre moyen des grains de sable, U le coefficient d'uniformité, τ la tortuosité. $\delta = d_{50} / d_M$, d_M la taille médiane des grains.

Des modèles phénoménologiques du taux de transfert de masse entre le polluant et la phase aqueuse ont été proposés (Tableau 1.3) à partir d'expériences en milieux homogènes ou faiblement hétérogènes, souvent artificiels, avec des distributions de globules de polluant considérés comme homogènes. Ces coefficients sont représentés sous la forme de corrélations entre les nombres adimensionnels caractéristiques du transport de polluant partiellement miscible dans l'eau.

En conséquence, de l'équation (1.15) et afin d'obtenir un nombre de Sherwood indépendant de $a_{\beta\gamma}$, Miller *et al.* (1990) proposent un nombre de Sherwood modifié défini comme :

$$\text{Sh}' = \alpha d_{50}^2 / D_m \quad (1.16)$$

La variété des résultats en forme et en fonctionnalité (Tableau 1.3) indique la complexité des processus de transfert de masse.

En examinant les travaux conduisant aux corrélations obtenues, on constate que deux régimes sont considérés : le régime stationnaire et le régime transitoire.

Pour le régime stationnaire, Miller *et al.* (1990) déterminent α à partir de mesures de concentration dans les effluents d'une colonne de billes de verre contenant du toluène à saturation résiduelle. Ils observent que les valeurs de α sont élevées. Mais les résultats supposent une répartition homogène de la saturation résiduelle en polluant le long de la colonne expérimentale ce qui n'est pas le cas dans beaucoup de situations pratiques. Powers *et al.* (1992) ont également examiné le régime stationnaire pour différentes vitesses d'écoulement. Dans les deux cas, les régimes étudiés ne sont pas rigoureusement stationnaires.

Pour le régime transitoire, Imhoff *et al.* (1994) ont étudié la dissolution complète du TCE dans une colonne expérimentale. L'observation d'un front de dissolution grandissant dans le temps conduit les auteurs à introduire le paramètre x/d_{50} dans leur corrélation, x étant la distance par rapport à l'entrée du milieu poreux. Powers *et al.* (1994) ont étendu leur travail de 1992 au régime transitoire. Ils ont étudié la dissolution du TCE à partir de mesures de concentration dans les effluents d'une colonne expérimentale. Ils proposent un modèle phénoménologique où δ représente la taille des grains, d_{50} , normalisée par rapport à une taille

médiane $d_M=500\mu\text{m}$ ($\delta = d_{50} / d_M$). Leur étude suggère un phénomène plus complexe que la propagation uniforme d'une zone de transfert de masse. Les concentrations en NAPL dans les effluents sont en dessous de la saturation d'équilibre sur de longues périodes et des traînées sont observées. Ces dernières se sont avérées plus prononcées dans les milieux où la distribution des tailles de ganglions initiaux de NAPL était plus large.

On peut constater que la majorité des résultats présentés dans le tableau 1.3 font intervenir le nombre de Reynolds comme paramètre traduisant l'influence de la vitesse. Mais pour Radilla (1997), le nombre de Péclet est mieux adapté pour la description du transfert de masse, étant donné que les écoulements des eaux souterraines sont lents et que les effets inertiels peuvent être négligés. De plus, le régime diffusif du transfert de masse est à prendre en compte car il traduit mieux la physique du phénomène de dissolution des hydrocarbures. En effet, toutes les corrélations négligent le régime diffusif en prévoyant un coefficient de transfert de masse tendant vers zéro quand le nombre de Reynolds tend vers zéro.

La taille des globules, la saturation en NAPL et la fraction de masse des espèces de NAPL soluble changent lors de la dissolution et ces effets dynamiques peuvent influencer le coefficient de taux de dissolution. Powers *et al.* (1992, 1994) et Geller et Hunt (1993) ont tenté de limiter cela en incorporant dans leur corrélation des expressions d'effets dynamiques comme la diminution de la saturation de NAPL lorsque le NAPL se dissout.

Malheureusement, ces corrélations empiriques sont généralement non transposables à d'autres situations.

D'autres travaux, comme ceux de Zhou *et al.* (2000), utilisent un modèle basé sur la physique pour prédire le coefficient de taux de dissolution pour surmonter les limitations des corrélations empiriques conventionnelles. La dissolution de NAPL est fonction de trois processus : "diffusion de pore", "diffusion angulaire" et "mélange et contact multiple". Le coefficient de taux de dissolution est exprimé en terme de nombre de Sherwood modifié et est une fonction du nombre de Péclet. Pour un milieu mouillable à l'eau, le comportement observé peut être réparti en quatre régions distinctes. Chaque région représente un processus physique différent contrôlant la dissolution de NAPL : la région à faible nombre de Péclet est contrôlée par la diffusion de pore ; la région correspondant à un nombre de Péclet faible à modéré est une zone de transition ; la région à nombre de Péclet modéré est contrôlée par le

mélange et le contact multiple ; la région à fort nombre de Péclet est contrôlée par la diffusion angulaire. La dissolution est contrôlée par deux mécanismes principaux : la diffusion moléculaire dans la phase aqueuse et le mélange de différentes concentrations de courants d'eau.

Pour Zhou *et al.* (2000), les corrélations conventionnelles développées dans les recherches précédentes peuvent être écrites en terme de nombre de Sherwood modifié, comme une fonction du nombre de Péclet.

D'autres travaux utilisent des cellules unitaires bidimensionnelles ou tridimensionnelles périodiques (Quintard et Whitaker, 1994 ; Radilla, 1997 ; Ahmadi *et al.*, 2001) comportant des phases polluantes piégées pour calculer le coefficient de transfert de masse (figure 1.11).

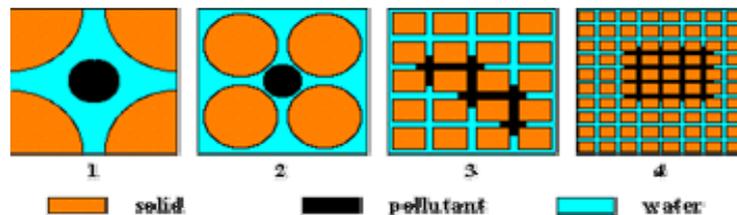


Figure 1.11 : Cellules unitaires utilisées pour le calcul du coefficient de transfert de masse (Radilla, 1997)

A partir de ces cellules, Radilla (1997) a effectué une étude sur du sable et propose une corrélation du transfert de masse fortement dépendant de la saturation en phase organique de la forme suivante :

$$\alpha = A_{\alpha} f_o^{\text{ref}}(S) \quad (1.17)$$

$$\alpha = 0,002 S^{0,42} \quad (1.18)$$

avec, S la saturation en polluant ; A_{α} l'amplitude du coefficient de transfert de masse et f_o^{ref} la fonction adimensionnée "normalisée" de α .

L'évolution de ce coefficient de transfert de masse en fonction de la saturation en polluant est représentée dans la figure 1.12.

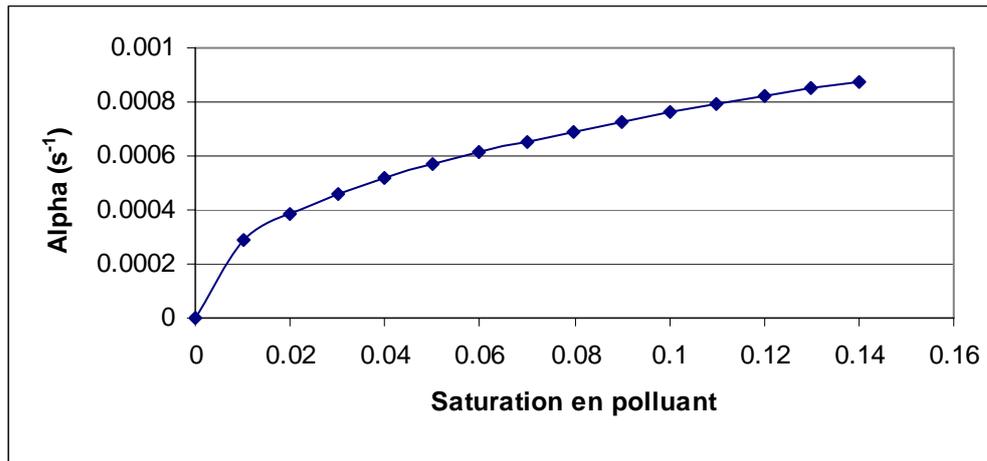


Figure 1.12: Evolution du coefficient de transfert de masse en fonction de la saturation en polluant (Radilla, 1997)

Généralement, ces études se limitent à des cellules de géométrie simple par rapport à un milieu poreux réel. De plus, dans ces modèles, la forme des globules de polluant est idéalisée et on a une distribution du NAPL piégée dans le milieu beaucoup plus simpliste qu'une distribution dans un milieu poreux réel. Afin de palier à ces limitations, les coefficients de transfert de masse ont été déterminés sur des modèles de réseaux de pores (Aigueperse, 1998; Ahmadi et al., 2001). Dans ces travaux, en général, le coefficient de transfert de masse ou le nombre de Sherwood est étudié en fonction du nombre de Péclet. Par ailleurs, l'existence d'un régime diffusif de transfert de masse est mise en évidence.

1.5.3 Influence de l'hétérogénéité sur le transfert de masse

Les milieux naturels sont presque exclusivement hétérogènes, ce qui conduit à étudier la dissolution de NAPL dans les systèmes hétérogènes. Illangasekare *et al.*, (1995 a et b) indiquent que le chemin de migration des NAPLs dissous est considérablement modifié par la présence des hétérogénéités dans le milieu poreux. En effet, en milieu hétérogène, on a des piègés de NAPL dans lesquels les saturations sont beaucoup plus importantes que les saturations résiduelles produites dans les milieux homogènes. Ce qui peut conduire à un écoulement non uniforme qui pourrait contribuer au non équilibre de la dissolution de NAPL. Ainsi, la quantification de la distribution hétérogène de NAPL est nécessaire pour bien modéliser le processus de dissolution (Mayer et Miller, 1996).

Le coefficient de transfert de masse moyen est généralement utilisé pour prédire les taux de dissolution, tandis qu'à l'échelle du pore, des variations spatiales dans le transfert de masse peuvent se produire du fait du désordre et de l'hétérogénéité des milieux poreux. Lowry et Miller (1995) montrent que la géométrie, à l'échelle de pore, du milieu affecte significativement la saturation résiduelle, le volume de distribution du ganglion et l'aire interfaciale entre la phase aqueuse et la phase non aqueuse. Le fait de caractériser l'état d'un système multiphasique par la distribution spatiale seule des saturations liquides ramenées à une moyenne par volume est insatisfaisant pour décrire des processus tels que la dissolution (Lowry et Miller, 1994). Cela est dû à l'influence de facteurs géométriques à l'échelle du pore tels que la distribution des ganglions et l'aire interfaciale (Powers *et al.*, 1992). Il est donc important de déterminer les effets des paramètres géométriques à l'échelle du pore sur les rapports de pression-saturation, la distribution des grandeurs de ganglions, la surface interfaciale. D'autant plus que, Gang Guo (2002) montre que le transfert de masse est affecté par les structures à grande et petite échelles du milieu poreux. Les structures à grande échelle affectent l'amplitude des vitesses locales et les structures à petites échelles affectent la forme des lignes de courant.

A partir de modèles phénoménologiques de Gilland-Sherwood pour l'estimation des coefficients de transfert de masse, Saenton *et al.* (2002) ont simulé la dissolution de NAPL dans 10 configurations différentes de zones sources de NAPL piégées basées sur des expériences bidimensionnelles en pilote. Ces zones sources représentent la distribution de NAPL dans des champs de conductivité aléatoire corrélés spatialement. Les simulations numériques montrent que l'efficacité de la dissolution de NAPL dépend de l'hétérogénéité de la couche aquifère qui contrôle le piégeage de NAPL. La déviation de l'écoulement de la phase aqueuse résultant de l'hétérogénéité et de la réduction de perméabilité relative due au piégeage de NAPL prolonge le temps de dissolution.

Soga *et al.* (2004) dans une étude numérique montrent que des facteurs comme la morphologie de la zone source de NAPL, déterminée par l'hétérogénéité du milieu poreux contrôle la dissolution. Ainsi, la caractérisation précise de l'emplacement des amas piégés est essentielle pour prévoir les flux de dissolution. Aussi, certaines études comme celle de Maji et Sudicky (2004) utilisent un modèle compositionnel multiphasique pour simuler, en détails, les saturations de DNAPL piégés et leur transport par la phase aqueuse dans une couche aquifère fluviale hétérogène. Pour cela, ils utilisent deux approches alternatives de type stochastique.

Pour Côme *et al.* (2005), lorsque la saturation résiduelle initiale en polluant est discontinue, l'eau non polluée entre dans la zone source et ressort à une certaine concentration différente

ou pas de la concentration d'équilibre. Même si dans les zones à saturation en polluant non nulle la dissolution est du type équilibre local, la concentration à la sortie peut être significativement plus faible que la concentration d'équilibre. Des situations de non équilibre local peuvent donc apparaître à la suite de divers mécanismes : effet des hétérogénéités à l'échelle du pore et effet des hétérogénéités du milieu ou des saturations initiales.

Une étude de Mabilia *et al.* (2003) sur la dissolution de NAPL dans les systèmes hétérogènes stratifiés montre qu'il est possible d'utiliser la méthode de prise de moyenne volumique des équations à l'échelle de Darcy pour la mise à l'échelle de la dissolution de NAPL dans ce cas avec l'écoulement perpendiculaire aux strates. Cette étude conduit à une équation de dissolution à grande échelle ayant une structure identique à un modèle non équilibre. En effet, le coefficient d'échange équivalent est déterminé à partir des propriétés à l'échelle de Darcy dans certains cas particuliers, et tous les cas conduisent à un modèle de dissolution de type non équilibre à grande échelle.

Il apparaît donc que l'influence de l'hétérogénéité sur le processus de transfert de masse est à appréhender à diverses échelles, car les hétérogénéités microscopiques comme les hétérogénéités macroscopiques peuvent agir sur l'échange de masse.

1.6 Objectifs de l'étude

La dissolution est un processus d'une importance majeure pour les systèmes multiphasiques en milieu souterrain. En effet, les concentrations en polluant dans l'eau constituent un guide pour les préoccupations sanitaires et l'efficacité des techniques de décontamination. L'hypothèse d'équilibre local est utilisée couramment dans les modèles numériques pour décrire le transfert de masse entre les phases (Abriola et Pinder, 1985 ; Corapcioglu et Baehr, 1987 ; Kaluarachchi et Parker, 1990). Et aussi dans certains codes numériques comme SIMUSCOPP 3D. Le code de calcul SIMUSCOPP a été développé par l'Institut Français du Pétrole pour la simulation des écoulements multiphasiques en milieu poreux saturé et non saturé avec ou sans transferts de masse entre les phases. L'un des mécanismes de transfert de masse entre phases, la dissolution, pris en compte par le logiciel, suppose un équilibre instantané entre phases. Cependant, les observations de terrain ont montré que généralement cette hypothèse n'est pas valide à l'échelle du terrain (Mercer et Cohen, 1990). Le problème est en fait lié à l'échelle d'observation. A l'échelle du pore, l'équilibre thermodynamique est

respecté, mais ce n'est plus le cas lorsqu'on l'observe à l'échelle de l'échantillon du sol. Le non équilibre local est à prendre en compte dans la modélisation de la dissolution des NAPLs piégés à saturation résiduelle. C'est dans ce contexte que de nombreuses recherches théoriques et expérimentales ont été conduites pour étudier la dissolution de NAPL dans les systèmes aquifères de surface. Cependant, la majorité de ces recherches se sont focalisées sur les milieux poreux homogènes oubliant les effets de l'hétérogénéité géologique qui est omniprésente dans les systèmes réels. Or, les aquifères étant en général hétérogènes avec des distributions d'amas de polluant hétérogènes et discontinus (Imhoff *et al.*, 1996 ; Oostrom *et al.*, 1999 ; Bradford *et al.*, 2003), il est nécessaire de prendre en compte ces hétérogénéités dans la description et la modélisation de la dispersion active. De plus, à l'échelle de pore, les variations spatiales dans le taux de transfert de masse peuvent se produire en raison de désordre et d'hétérogénéités observées dans la plupart des milieux poreux naturels. Dans ce cas, les variations locales entraînent des taux de transfert de masse différents des taux moyens de transfert de masse prédits à partir de corrélations empiriques.

Aigueperse et Quintard (1994) montre que les corrélations obtenues diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs (figure 1.12) soulignant la difficulté et l'importance cruciale d'une meilleure détermination du coefficient de transfert de masse pour la description du transport.

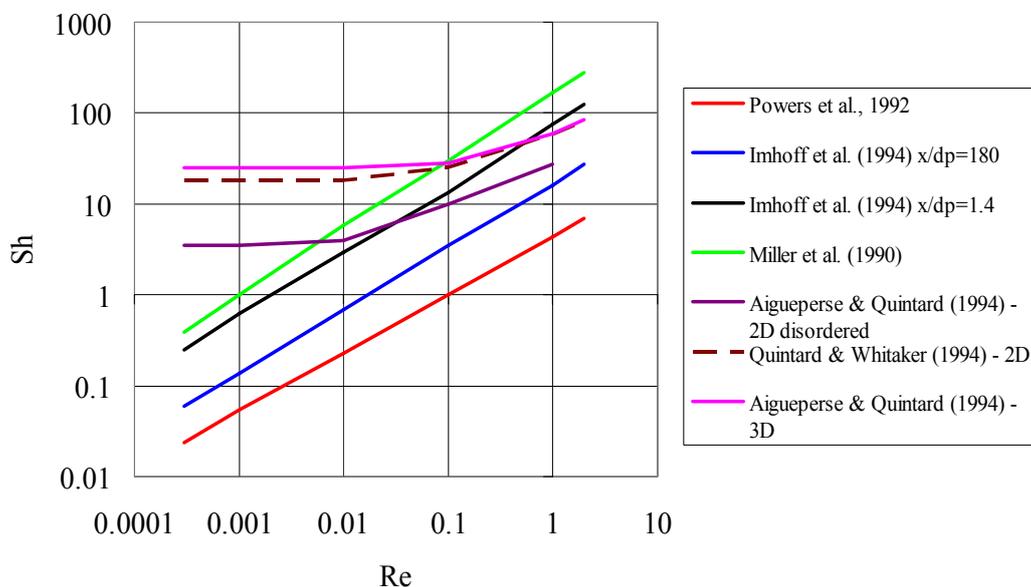


Figure 1.12 : Corrélations entre les nombres adimensionnés de Sherwood (Sh) et de Reynolds (Re). (Aigueperse et Quintard, 1994)

On note également que de nombreuses corrélations ne prennent pas en compte le régime diffusif à bas nombre de Reynolds, mis en évidence par les travaux de Quintard et Whitaker (1994). Cela conduit à surestimer l'importance des conditions de non équilibre local, à basse vitesse de filtration.

Les expériences sur colonnes homogènes de la dissolution de NAPL nous donnent des informations sur les propriétés de transfert de masse. Mais l'hétérogénéité demeure une question cruciale dans la détermination de la forme, la taille, et les propriétés de dissolution des sources de NAPL, ainsi que les caractéristiques d'écoulement autour des régions de NAPL.

Dans le contexte général présenté dans les paragraphes précédents, nous nous proposons, dans une première étape, d'étudier expérimentalement la dissolution de NAPL piégé en milieux poreux hétérogènes initialement saturés en eau pour de faibles vitesses de filtration (Chapitre 2). Dans la deuxième étape (Chapitre 3), nous analyserons les résultats expérimentaux obtenus à l'aide de simulations numériques directes de la dispersion active par l'estimation d'un coefficient non linéaire de transfert de masse entre le NAPL et la phase aqueuse (par le calage des résultats expérimentaux avec les résultats numériques). Enfin, nous comparerons les résultats obtenus avec d'autres travaux de la littérature.

Le chapitre 4 présente les conclusions et perspectives que ce travail a permis de faire ressortir.

Chapitre 2 : Etude expérimentale

2.1 Introduction

Lorsque les NAPLs sont déversés accidentellement à la surface du sol ou font l'objet de fuites de réservoirs souterrains, leur migration dans le sous-sol est contrôlée par trois forces (capillaire, visqueuse et gravitaire). Les forces de gravité et de viscosité contrôlent la migration du polluant jusqu'à la nappe phréatique qui, selon la densité du polluant, formera une accumulation à la surface supérieure ou inférieure de l'aquifère (Seagren *et al.*, 1994). Durant cette migration, une quantité de NAPL peut être piégée sous l'action des forces capillaires sous forme de "gouttelettes" ou de "ganglions" dans la zone saturée de l'aquifère et constituera ainsi la saturation résiduelle en NAPL (Conrad *et al.*, 1992 ; Mayer et Miller, 1993). Les amas de NAPL piégés à saturation résiduelle sont dissous lentement par la phase aqueuse en écoulement. Cette dissolution est désignée sous le nom de dispersion active. L'étude expérimentale présentée ici a pour objectif d'étudier la dissolution d'un solvant chloré pur, piégé à sa saturation résiduelle, dans des milieux poreux hétérogènes initialement saturés en eau. Cette étude est une continuité des recherches entreprises au sein du laboratoire par Radilla (1997) sur la dispersion active dans les milieux poreux homogènes sableux. Dans ce chapitre, les expériences réalisées avec des milieux poreux hétérogènes sont présentées dans le but de valider, ou d'infirmer, l'hypothèse d'équilibre local et d'étudier l'influence des hétérogénéités sur la dissolution complète de NAPL initialement piégé à saturation résiduelle.

2.2 Matériels et méthodes

2.2.1 Milieux poreux et fluides

➤ Milieux poreux

La particularité de ce travail, contrairement aux autres travaux, est le choix des milieux poreux utilisés pour l'étude de la dissolution du NAPL piégé. Deux types de milieu ont été utilisés : un milieu gréseux naturel macroscopiquement homogène (diamètre 3,9 cm, longueur

10 cm) et un milieu macroscopiquement hétérogène modèle (diamètre 3,9 cm, longueur 15 cm) formé d'une alternance de strates (longueur 3 cm) de grès et de sable (figure 2.1).



Figure 2.1 : Milieu hétérogène modèle

Le sable utilisé est le sable de Gallardon, composé essentiellement de silice avec un faible taux (voir absence) d'argile. La structure granulaire d'un sable est décrite essentiellement par la distribution granulométrique de ses éléments. Ainsi, la taille moyenne des grains de sable d_{50} est obtenue à partir d'une analyse granulométrique, par tamisage. Cette analyse granulométrique permet de tracer une courbe granulométrique (figure 2.2) donnant le pourcentage d'éléments qui traversent un tamis dont les trous ont un diamètre donné.

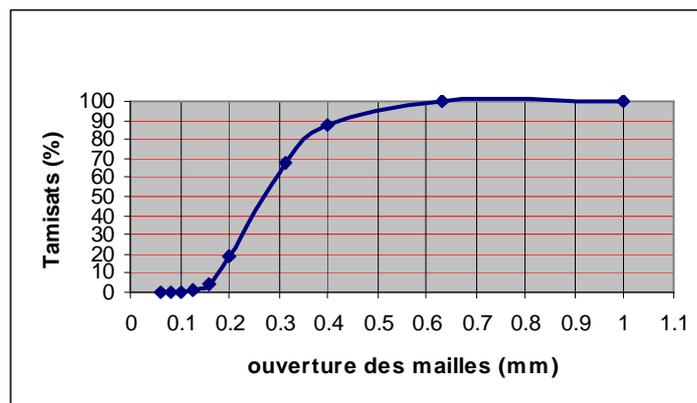


Figure 2.2 : Courbe granulométrique du sable utilisé

La courbe granulométrique obtenue permet de calculer la taille effective d_{10} et le coefficient d'uniformité (équation 1.1). Le tableau 2.1 suivant est obtenu.

d_{10} (mm)	0,18
d_{50} (mm)	0,276
d_{60} (mm)	0,3
U	1,67

Tableau 2.1 : Structure granulaire du sable

La taille effective notée d_{10} , correspond à l'ouverture de maille laissant passer 10 % en poids de l'échantillon soumis à l'analyse. Elle donne une indication sur les particules les plus fines. Le d_{60} est donné par l'ouverture de maille laissant passer 60 % en poids de l'échantillon soumis à l'analyse. La valeur du coefficient d'uniformité de 1,67 du sable utilisé montre qu'il est relativement homogène.

Les grès utilisés sont des grès naturels extraits d'une carrière des Vosges (figure 2.3).



Figure 2.3 : Grès des Vosges

Ces grès sont de différentes couleurs comme on peut l'observer à la figure 2.3. On constate également des hétérogénéités de couleur sur un même grès.

En général, la description de la structure d'un grès se fait à partir du diamètre moyen des pores du grès, mesuré à partir de mesure porosimétrique. Cependant, ces mesures se font sur des échantillons de faible dimension (quelques millimètres) non représentatifs, la plupart du temps, de l'ensemble du milieu.

La relation de Kozeny-Carman nous a semblé opportune pour calculer le diamètre de grain à partir de la porosité et de la perméabilité du grès :

$$d_p = \sqrt{180 k(1-\epsilon)^2 / \epsilon^3} \quad (2.1)$$

Les valeurs de d_p des différents grès utilisées sont données plus loin dans les résultats expérimentaux.

Les grès naturels sont en général hétérogènes. Ces hétérogénéités peuvent être présentes à l'échelle microscopique et/ou à l'échelle macroscopique. Une étude d'imagerie sur des grès des Vosges a montré une forte variabilité de la porosité de différentes sections transversales d'un même échantillon de grès (Yao *et al.*, 1997).

➤ Fluides

Le solvant chloré utilisé pour notre étude expérimentale est le Trichloroéthylène pur de formule chimique $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, aussi appelé TCE et Trichloroéthène. Parce qu'il est pratique, facile d'utilisation et polyvalent, le TCE était le solvant le plus répandu dans les industries. De ce fait, il figure malheureusement parmi les solvants chlorés les plus répandus dans les eaux souterraines.

Il s'agit d'un liquide incolore qui a une odeur fétide. Ses seuils olfactifs sont de 546-1092 mg/m^3 dans l'air et de 0,31 mg/L dans l'eau (Amoore et Hautala, 1983 ; Ruth, 1986). À la température ambiante, le TCE est un liquide volatil peu visqueux qui a un point d'ébullition de 86,7 °C. Il a une tension de vapeur élevée (8,0-9,9 kPa à 20-25°C) et une constante de la loi d'Henry de 1,1 $\text{kPa}\cdot\text{m}^3/\text{mol}$ à 25°C. Dans l'air, 1 ppm équivaut à 5,41 mg/m^3 à 20 °C et 101,3 kPa (Verschuere, 1983).

Auteurs	Masse volumique (g/mL)	Viscosité dynamique (cP)	Coefficient de Diffusion moléculaire dans l'eau (cm ² /s)	Solubilité (mg/L)	Masse molaire (g/mol)	Tension interfaciale Eau-Tce (dyne/cm)
Brahma & Harmon (2003)	1,46 (20°C)	0,57 (25°C)	8,6. 10 ⁻⁶ (20°C)	1200 (25°C)	131,4	-
Dickson & Thomson (2003)	1,46 (20-25°C)	-	8,3. 10 ⁻⁶	1100	-	29
Imhoff et al (2003)	1,46	-	8,4. 10 ⁻⁶	1270	-	-
Sahloul et al. (2002)	1,463	-	1,4. 10 ⁻⁵	1277	-	27,1
Held & Celia (2001)	1,465	0,58	1.10 ⁻⁵	1280	-	35
Radilla (1997)	1,465	0,58	8,8.10 ⁻⁶	1100	131,5	-
Imhoff et al. (1994)	1,465	0,58	9,3.10 ⁻⁶ (21,5°C)	1277	131,39	-
Powers et al. (1994)	1,47	0,59	8,8.10 ⁻⁶	1270 ± 12	-	35
Miller et al. (1990)	1,46	0,58	8,4.10 ⁻⁶	1100		36

Tableau 2.2 : Propriétés physico-chimiques du Trichloroéthylène

La solubilité du TCE dans l'eau est l'une de ses propriétés physico-chimiques (tableau 2.2) la plus importante lors de l'étude de la dissolution. Les études de la littérature nous montrent que cette propriété varie (1,1-1,4 g/L) selon les utilisateurs. Cela peut s'expliquer par l'effet de la température ambiante sur la dissolution et la forte volatilité du TCE. La solubilité de l'eau dans le TCE à 20°C est de 0,0225 pour un rapport de 1g d'eau sur 100 g de TCE (Imhoff *et al.*, 1994).

Le TCE utilisé est pur à 99,8% et contient moins de 0,03% d'eau.

Lors de nos expériences, la phase aqueuse ne doit contenir ni particules, ni micro-organismes, ni matières organiques pour éviter des colmatages des pores des milieux poreux et des

phénomènes de sorption. Pour cela, un dispositif de purification de l'eau par osmose inverse (Milli-ro 3 Plus, Millipore) a été utilisé. Dans ce dispositif, l'eau d'alimentation passe d'abord à travers un "pack" de pré-traitement dont la fonction est de protéger la cartouche d'osmose inverse en retenant les particules et le chlore présents ainsi qu'en inhibant l'effet d'entartrage éventuel. Une pompe pressurise ensuite l'eau à travers la membrane d'osmose inverse pour produire l'eau purifiée tandis que les contaminants sont concentrés dans le rejet. Les performances de l'appareil sont données au tableau 2.3.

réjection ionique	94%
réjection des particules	> 99%
réjection des micro-organismes	> 99%
réjection des matières organiques	> 99%

Tableau 2.3 : Performances du dispositif de purification de l'eau

L'eau purifiée est ensuite dégazée pendant au moins deux heures à l'aide d'une pompe à vide de manière à éviter la présence de bulles d'air dans le milieu poreux notamment pendant la phase de saturation.

2.2.2 Dispositif expérimental

Afin de suivre l'évolution de la quantité de TCE jusqu'à sa dissolution complète, un dispositif expérimental (figure 2.4) a été mis au point avec l'aide des techniciens du laboratoire.

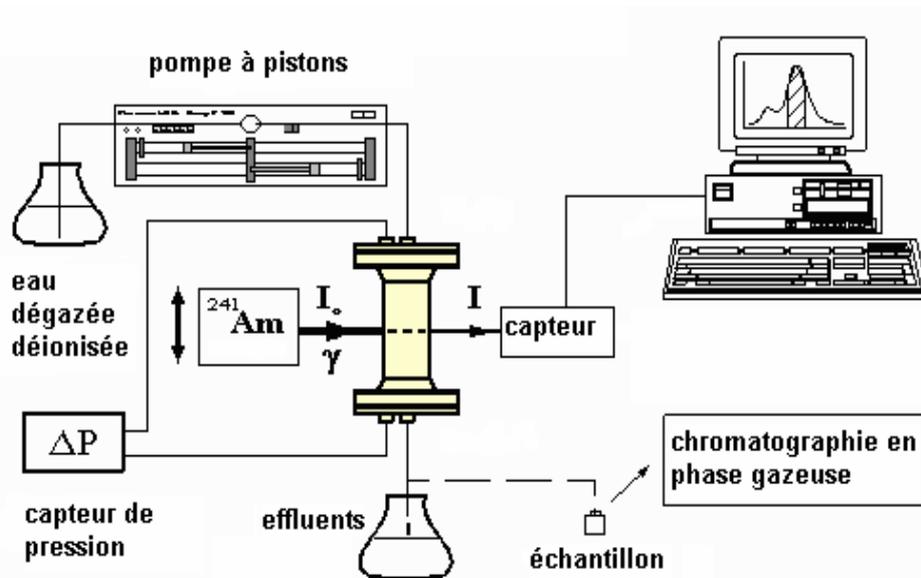


Figure 2.4 : Dispositif expérimental

L'élément essentiel du dispositif est une cellule cylindrique de type Hassler qui contient une jaquette cylindrique imperméable en Viton® dans laquelle est inséré le milieu poreux (diamètre = 3,9 cm). L'ensemble est mis sous pression d'azote ($P=15$ bar) pour assurer l'étanchéité latérale.

Une pompe à pistons (Pharmacia, P-500) assure l'injection continue du fluide (eau ou TCE). Un capteur différentiel de pression (Rosemount gamme 0-3,5 bars) permet de mesurer la perte de charge totale et de déduire la perméabilité du milieu poreux. Le montage expérimental est complété par un dispositif de mesure de profils longitudinaux de saturation par atténuation d'un rayonnement gamma dont le principe repose sur la différence d'atténuation des phases en présence (solide, eau, polluant). Les grandeurs mesurées sont des nombres de photons transmis pendant un temps de comptage donné. Ces comptages servent ensuite à déterminer les champs de saturation dans le milieu. Le suivi de la masse de polluant dans la colonne en fonction de la quantité d'eau pure injectée se fait par la mesure des profils de saturation (par Gammamétrie) et par la mesure de la concentration en polluant dans les effluents (par Chromatographie en phase gazeuse).

➤ Cellule Hassler

La cellule Hassler (figure 2.5) permet de maintenir le milieu poreux, contenu préalablement dans une jaquette cylindrique en Viton®.



Figure 2.5 : Cellule Hassler

Cette cellule en l'aluminium peut ainsi résister à la corrosion du polluant injecté et avoir un faible coefficient d'absorption gammamétrique. Malheureusement, l'aluminium contrairement au verre ne permet pas le suivi visuel de la pollution (comme par exemple une expérience avec un polluant coloré). La cellule est fermée à ses deux extrémités par des couvercles comportant chacun deux joints toriques pour assurer l'étanchéité. Les joints sont en Viton pour résister au polluant et enduits de graisse à vide. Chaque couvercle comporte également un injecteur qui permet d'injecter/évacuer les fluides et de mesurer la différence de pression dans la cellule pendant les expériences. Le diamètre intérieur de la cellule est de 6,4 cm pour des jaquettes ayant généralement un diamètre extérieur de 5 cm. Cet espace annulaire relativement important sert de réserve de gaz et limite la perte de pression au long de l'expérience. Le positionnement de la cellule sur un banc de mesure gammamétrique est assuré par deux traits de repère placés sur son axe de symétrie et distants de 21 cm qui facilitent sa mise en place. Les dimensions de la cellule sont compatibles avec le banc gamma utilisé. La cellule Hassler, dotée à l'une de ses extrémités d'un injecteur mobile, permet non seulement de confiner le milieu mais aussi de le compresser. En effet, cet injecteur agit comme un piston mû par la pression de confinement.

La cellule Hassler a été dimensionnée de manière à suivre la dissolution du polluant sur une distance suffisamment grande par rapport au front de dissolution. Les résultats de la littérature présentent, pour des vitesses d'écoulement de l'ordre de 1 m/j, des fronts de dissolution ne

dépassant pas 5 cm (Imhoff *et al.*, 1994). Compte tenu de ces observations le diamètre intérieur de la jaquette a été fixé à 4 cm et sa longueur utile maximale à 16 cm.

➤ Technique d'absorption d'un rayonnement gamma

L'absorption d'un rayonnement gamma a été choisie comme technique de mesure de la porosité et de la saturation locale en polluant dans le milieu poreux (figure 2.6). Cette technique est bien connue dans la littérature de l'ingénierie pétrolière (Nicholls et Heaviside, 1988) et dans l'étude de la dissolution de NAPL (Imhoff *et al.*, 1994). Elle est basée sur le principe d'atténuation des rayons γ . La source radioactive émet des photons à travers le milieu. Le rayonnement traverse le milieu poreux et est atténué selon l'épaisseur et la nature de ce dernier, et également selon les différents fluides qui se trouvent dans le milieu poreux. Les photons transmis sont comptés à l'aide d'un cristal scintillateur dont le signal est amplifié par un photomultiplicateur.



Figure 2.6 : Dispositif Gammamétrique

a- Principe

L'atténuation d'un faisceau incident parallèle et étroit, d'intensité I (eV) constitué de photons γ traversant un milieu de coefficient d'absorption ξ et d'épaisseur dx , est donnée par la loi de Beer :

$$dI/dx = -\xi I \quad (2.2)$$

ξ dépendant de la nature chimique du milieu et de l'énergie du faisceau incident.

En intégrant cette expression sur l'épaisseur (l) du milieu poreux et en connaissant la relation liant l'intensité I et le nombre de photons ($I=hFN$, avec h , la constante de Planck et F , la fréquence de l'émission gamma), nous avons l'équation suivante :

$$N=N_0e^{-\xi l} \quad (2.3)$$

N_0 est le nombre de photon émis et N est le nombre de photons transmis.

Dans notre dispositif (figure 2.6), la source radioactive utilisée est de l'Américium 241 (Am^{241}). Ses caractéristiques sont répertoriées au tableau 2.4.

Radioélément	Energie (keV)	Activité (mCi)	Période $\frac{1}{2}$ vie (ans)
Américium	59.6	300	430

Tableau 2.4 : Caractéristiques de l'Américium 241

b- Mesure de la porosité

Nous déterminons une porosité locale en utilisant un volume cylindrique correspondant au faisceau collimaté du rayonnement gammamétrique.

La relation (2.3) est appliquée au milieu poreux "sec" (saturé en gaz) de diamètre d puis au milieu poreux saturé en eau.

Milieu "sec" :

L'épaisseur totale de solide traversée vaut $d(1-\epsilon)$. On a les nombres de photons transmis :

$$N_s = N_0 e^{-\xi_s d(1-\epsilon)} \quad (2.4)$$

Milieu saturé en eau :

L'épaisseur équivalente d'eau traversée par le faisceau est $d\epsilon$. Les nombres de photons transmis s'écrivent :

$$N_e = N_0 e^{-\xi_s d(1-\epsilon) - \xi_e d\epsilon} \quad (2.5)$$

ξ_s est le coefficient d'adsorption du milieu sec et ξ_e est le coefficient d'adsorption du milieu

saturé en eau.

Pour calculer la porosité avec la source d'Américium, nous considérons que le coefficient d'atténuation du gaz peut être négligé devant celui de l'eau et du polluant (solvant chloré). Cette hypothèse est couramment utilisée dans la littérature (Barroux *et al.*, 1991) pour des gaz tels que l'air ou l'azote (gaz que nous utilisons dans notre étude).

Le rapport N_s/N_e donne :

$$\frac{N_s}{N_e} = e^{\xi_e d} \quad (2.6)$$

La porosité au point de mesure considéré est déterminée alors par :

$$\varepsilon = \frac{1}{\xi_e d} \ln\left(\frac{N_s}{N_e}\right) \quad (2.7)$$

Le calcul de la porosité nécessite de déterminer le coefficient d'atténuation de l'eau. Celui-ci est mesuré expérimentalement hors du milieu poreux dans une cuve optique dont la distance optique est connue. La figure 2.7 illustre le mode opératoire permettant de déterminer ce coefficient en effectuant un comptage N_{air} à travers l'air et N_{eau} à travers l'eau dans la cuve optique.

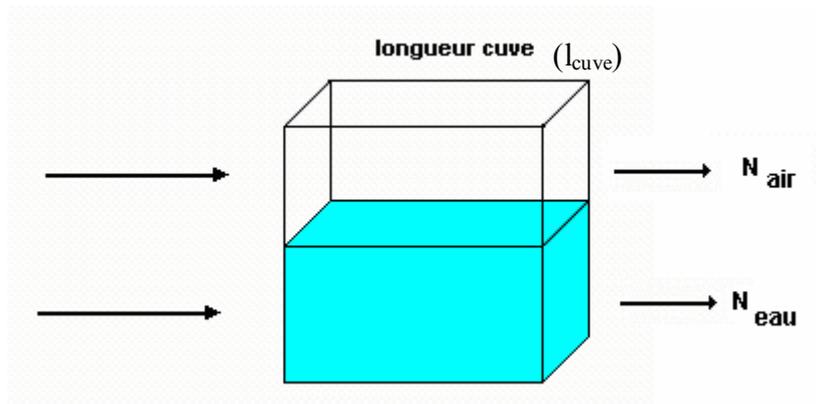


Figure 2.7 : Cuve optique permettant de réaliser la mesure des coefficients d'atténuation.

Le coefficient d'atténuation de l'eau s'exprime :

$$\xi_{\text{eau}} = \frac{1}{l_{\text{cuve}}} \ln\left(\frac{N_{\text{air}}}{N_{\text{eau}}}\right) \quad (2.8)$$

c- Mesure de la saturation

En présence de deux fluides (figure 2.8), la relation liant la saturation en eau S_e à la saturation en polluant S_p est :

$$S_e + S_p = 1 \quad (2.9)$$

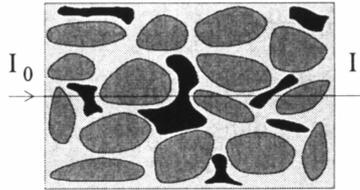


Figure 2.8 : Milieu poreux saturé par deux fluides

L'épaisseur équivalente occupée par le polluant est dS_p et celle occupée par l'eau $d(1-S_p)$. Nous avons :

$$N_p = N_0 e^{-\xi_s d(1-\varepsilon) - \xi_e d(1-S_p) - \xi_p dS_p} \quad (2.10)$$

ξ_p est le coefficient d'absorption de la phase polluante.

En faisant le rapport N_p/N_e nous avons :

$$\frac{N_e}{N_p} = e^{d\varepsilon(\xi_p - \xi_e)S_p} \quad (2.11)$$

Nous obtenons alors la saturation en polluant :

$$S_p = \frac{1}{d\varepsilon(\xi_p - \xi_e)} \text{Ln} \left(\frac{N_e}{N_p} \right) \quad (2.12)$$

La relation (2.7) permet d'obtenir l'expression finale de la saturation en polluant en fonction de ξ_e , ξ_p , N_p , N_s et N_e :

$$S_p = \frac{\xi_e \operatorname{Ln}\left(\frac{N_e}{N_p}\right)}{(\xi_p - \xi_e) \operatorname{Ln}\left(\frac{N_s}{N_e}\right)} \quad (2.13)$$

d- Précision de la mesure

Lors de la mesure de la porosité et de la saturation par absorption gamma, les principales sources d'erreur de mesure sont :

- la nature aléatoire des émissions radioactives,
- une mauvaise correction du temps mort de l'électronique défini comme le temps minimum nécessaire pour traiter une information provenant du cristal scintillateur,
- un taux de comptage trop élevé (le cristal scintillateur envoie des informations trop rapprochées dans le temps provoquant un mauvais traitement par l'électronique du système),
- les variations de la réponse du détecteur ou du système d'amplification dues à des variations de température et d'humidité dans la salle,
- un mauvais positionnement du dispositif de mesure par rapport à la cellule expérimentale entre les différents comptages,
- la non-rigidité du milieu poreux.

Pour limiter les erreurs de mesure lors des expériences, un système automatisé de déplacement de la source radioactive a permis d'effectuer les mesures à différentes hauteurs de l'échantillon de milieu poreux (au centième de millimètre près) et pour différents instants.

Le remplissage du milieu poreux dans la jaquette est effectué de manière à ne laisser aucun espace vide afin d'assurer l'immobilisation complète de milieu. Cependant, lors de la procédure expérimentale, la cellule Hassler étant déplacée, la structure du milieu poreux peut être modifiée. De plus, le repositionnement de la cellule sur le banc gammamétrique peut être légèrement différent de sa position initiale. Dans des conditions idéales, il aurait fallu maintenir la cellule à la même position sans la déplacer du banc gammamétrique durant toute la durée de l'expérience. Malheureusement, l'utilisation du banc gammamétrique par différentes autres personnes parallèlement à nos expériences n'a pas permis d'avoir ces conditions idéales.

La salle d'expériences est équipée d'une climatisation. Cependant, les murs et fenêtres n'étant pas isolés correctement, des fluctuations de température ont été observées. De plus, le banc gammamétrique étant positionné près d'une source de séchage, des fluctuations de température peuvent être observées près de la source gammamétrique. Pour réduire les problèmes d'incertitude sur les comptages, la procédure de correction suivante a été appliquée. Un comptage dans l'air est effectué pour servir de référence. Tous les comptages effectués le jour même sont corrigés de la manière suivante :

$$N_{\text{corrigé}} = N_{\text{mesuré}} \frac{N_0(j=0)}{N_0(j)} \quad (2.14)$$

$N_0(j=0)$ et $N_0(j)$ représentent respectivement le comptage de référence pour le premier et le $j^{\text{ème}}$ jour de l'expérience.

L'émission du rayonnement γ est un phénomène aléatoire qui peut être assimilé à une distribution de Poisson. En considérant cette distribution, nous pouvons déterminer l'écart type et en déduire l'erreur relative sur les comptages :

$$\sigma_N = \sqrt{N} \quad (2.15)$$

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}} \quad (2.16)$$

L'équation (2.16) nous indique que, pour que l'erreur relative soit inférieure à 1%, les comptages doivent être supérieurs à 10000.

Le calcul de l'écart type des mesures de la saturation en polluant S_p , se fait en réécrivant la relation (2.13), toutes les grandeurs mesurées étant remplacées par la somme de leurs valeurs moyennes plus une variable bruit aléatoire associée :

$$S_p + e_{S_p} = \frac{\xi_e}{(\xi_p - \xi_e)} \frac{\text{Ln} \left(\frac{N_e + e_{N_e}}{N_p + e_{N_p}} \right)}{\text{Ln} \left(\frac{N_s + e_{N_s}}{N_e + e_{N_e}} \right)} \quad (2.17)$$

Dans la relation (2.17), on suppose que les coefficients ξ_e et ξ_p sont démunis d'erreurs de mesure. Ensuite, on effectue un développement limité à l'ordre un de la relation (2.17) et on obtient :

$$S_p + e_{S_p} = \frac{\xi_e}{(\xi_p - \xi_e)} \frac{\text{Ln}\left(\frac{N_e}{N_p}\right) + \text{Ln}\left(1 + \frac{e_{N_e}}{N_e} - \frac{e_{N_p}}{N_p}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{N_s}{N_e}\right) + \text{Ln}\left(1 + \frac{e_{N_s}}{N_s} - \frac{e_{N_e}}{N_e}\right)} \quad (2.18)$$

Poursuivant le développement limité à l'ordre un, on peut écrire encore :

$$S_p + e_{S_p} = \frac{\xi_e}{(\xi_p - \xi_e)} \frac{\text{Ln}\left(\frac{N_e}{N_p}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{N_s}{N_e}\right)} \left[1 + \frac{\frac{e_{N_e}}{N_e} - \frac{e_{N_p}}{N_p}}{\text{Ln}\left(\frac{N_e}{N_p}\right)} - \frac{\frac{e_{N_s}}{N_s} - \frac{e_{N_e}}{N_e}}{\text{Ln}\left(\frac{N_s}{N_e}\right)} \right] \quad (2.19)$$

Une relation linéaire entre les variables aléatoires est déduite et donne :

$$e_{S_p} = S_p \left[\frac{\frac{e_{N_e}}{N_e} - \frac{e_{N_p}}{N_p}}{\text{Ln}\left(\frac{N_e}{N_p}\right)} - \frac{\frac{e_{N_s}}{N_s} - \frac{e_{N_e}}{N_e}}{\text{Ln}\left(\frac{N_s}{N_e}\right)} \right] \quad (2.20)$$

La relation (2.20), sous forme matricielle s'écrit :

$$e_{S_p} = \underbrace{\left[-\frac{S_p}{N_s} \frac{1}{\text{Ln}\left(\frac{N_s}{N_e}\right)} \quad \frac{S_p}{N_e} \left(\frac{1}{\text{Ln}\left(\frac{N_e}{N_p}\right)} + \frac{1}{\text{Ln}\left(\frac{N_s}{N_e}\right)} \right) \quad -\frac{S_p}{N_p} \frac{1}{\text{Ln}\left(\frac{N_e}{N_p}\right)} \right]}_{\mathbf{G}} \begin{bmatrix} e_{N_s} \\ e_{N_e} \\ e_{N_p} \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

Nous avons la covariance de e_{S_p} (Beck et Arnold, 1976) :

$$\text{cov}[e_{S_p}] = \mathbf{G} \text{cov} \begin{bmatrix} e_{N_s} \\ e_{N_e} \\ e_{N_p} \end{bmatrix} \mathbf{G}^T \quad (2.22)$$

En gammamétrie, les mesures de N_e , N_p et N_s sont indépendantes et donc leur matrice de covariance est diagonale :

$$\text{cov}[e_{S_p}] = \mathbf{G} \begin{bmatrix} \sigma_{N_s}^2 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{N_e}^2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{N_p}^2 \end{bmatrix} \mathbf{G}^T \quad (2.23)$$

Soit :

$$\text{cov}[e_{S_p}] = G_1^2 \sigma_{N_s}^2 + G_2^2 \sigma_{N_e}^2 + G_3^2 \sigma_{N_p}^2 \quad (2.24)$$

G_1 , G_2 et G_3 représentent les trois composantes de la matrice ligne \mathbf{G} . Ce résultat nous permet d'écrire l'écart type sur S_p :

$$\sigma_{S_p} = \sqrt{G_1^2 \sigma_{N_s}^2 + G_2^2 \sigma_{N_e}^2 + G_3^2 \sigma_{N_p}^2} \quad (2.25)$$

Les comptages gammamétriques enregistrés par le détecteur sont aléatoires et obéissent à la loi de distribution de Poisson (Tait, 1980), d'où les expressions de e_{N_s} , e_{N_e} et e_{N_p} suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_{N_s} &= \sqrt{N_s} \\ \sigma_{N_e} &= \sqrt{N_e} \\ \sigma_{N_p} &= \sqrt{N_p} \end{aligned} \quad (2.26), (2.27), (2.28)$$

Nous pouvons donc écrire l'écart type sur S_p :

$$\sigma_{S_p} = \sqrt{G_1^2 N_s + G_2^2 N_e + G_3^2 N_p} \quad (2.29)$$

Ou encore :

$$\sigma_{S_p} = S_p \sqrt{\frac{1}{N_s \text{Ln}^2\left(\frac{N_s}{N_e}\right)} + \frac{1}{N_e} \left(\frac{\text{Ln}\left(\frac{N_s}{N_e}\right) + \text{Ln}\left(\frac{N_e}{N_p}\right)}{\text{Ln}\left(\frac{N_e}{N_p}\right) \text{Ln}\left(\frac{N_s}{N_e}\right)} \right)^2} + \frac{1}{N_p \cdot \text{Ln}^2\left(\frac{N_e}{N_p}\right)} \quad (2.30)$$

Cette relation s'applique en chaque point de l'espace où S_p est mesurée. En appliquant ce même raisonnement, on obtient l'écart type sur la mesure de la porosité :

$$\sigma_\varepsilon = \varepsilon \frac{\sqrt{\frac{1}{N_s} + \frac{1}{N_e}}}{\text{Ln}\left(\frac{N_s}{N_e}\right)} \quad (2.31)$$

A partir de ces deux relations, on calcule les intervalles de confiance des valeurs mesurées de S_p et de ε . On obtient des écart types allant de 0,014 à 0,06 (voir Annexe I).

Dans nos expériences, les temps de comptage sont généralement de 5 minutes pour les mesures de la porosité et de la saturation résiduelle en polluant. Pendant la dissolution du NAPL piégé, les mesures de champs de saturation se font à des temps de comptage plus courts : 40 secondes. Le coefficient d'atténuation de l'eau est de $0,2 \text{ cm}^{-1}$ et celui du Trichloroéthylène est de $0,55 \text{ cm}^{-1}$.

➤ Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La CPG (figure 2.9) est une méthode d'analyse par séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Ainsi, la méthode est adaptée à l'analyse de mélanges liquides volatils tels que les hydrocarbures.

La phase mobile est un gaz (hélium, azote, argon ou hydrogène), appelé gaz vecteur, qui balaie en permanence la colonne. Cette dernière, placée dans un four thermostaté, est un tube de faible section enroulé sur lui-même et contenant la phase stationnaire. Un grand choix de détecteurs permet l'analyse sélective et parfois l'identification de mélanges très complexes. Si

la phase stationnaire est un liquide non ou peu volatil, possédant des propriétés de solvant vis-à-vis des composés à séparer, on parle de chromatographie gaz-liquide ou chromatographie de partage. Si la phase stationnaire est un solide absorbant (silice, alumine, zéolites ou autres polymères adsorbants), c'est de la chromatographie gaz-solide ou chromatographie d'adsorption. Dans la configuration la plus classique, le chromatographe est équipé d'un injecteur diviseur, d'une colonne capillaire et d'un détecteur à ionisation de flamme. Les données sont traitées par un système informatique (figure 2.9). Pour une description plus complète du fonctionnement du chromatographe, le lecteur pourra se référer à l'ouvrage de Tranchant (1995).

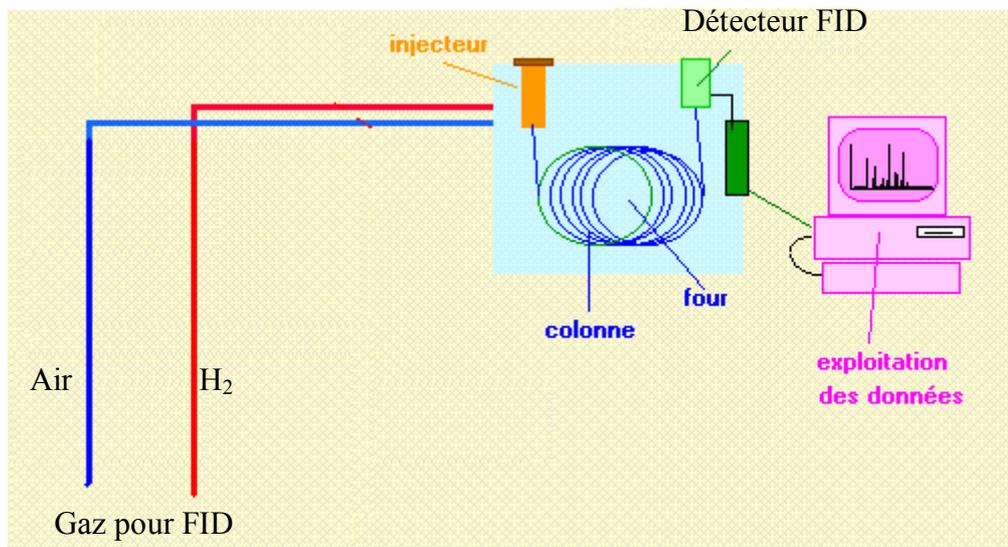


Figure 2.9 : Schéma d'un appareil de CPG, muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

a- Principe

Un soluté A pénétrant dans la colonne à l'état vapeur et arrivant au contact de la phase stationnaire va se partager entre les deux phases. Sous l'action du gaz vecteur, le soluté A à l'état vapeur va migrer dans la colonne ce qui va détruire l'équilibre précédent et impliquer le passage d'une partie du soluté A de la phase dissoute vers la phase vapeur. Ce processus se développant tout au long de la colonne, le soluté se déplace jusqu'à l'extrémité de la colonne c'est-à-dire le détecteur. Les conséquences de ce phénomène seront doubles :

- Déplacement du soluté dans la colonne sous forme d'une bande avec un maximum de concentration au centre de la bande.

- Si les réglages ne sont pas optimisés, possibilité d'élargissement de cette bande ce qui se traduira sur le chromatogramme par un élargissement du pic.

Dans les colonnes capillaires, la phase stationnaire est un film liquide directement déposé sur la paroi de la colonne (épaisseur de l'ordre de quelques μm). Le tracé d'un chromatogramme correspond à l'enregistrement de l'intensité du signal généré par le détecteur en fonction du temps. A partir du chromatogramme, il est possible d'identifier un soluté ainsi que de déterminer sa concentration dans un mélange.

Nous avons utilisé pour nos expériences, un chromatographe Varian 3350 et Varian 3900 muni d'une colonne capillaire et d'un détecteur à ionisation de flamme (FID). La colonne capillaire, en silice fondue d'une longueur de 30 m, a un diamètre de 0,323 mm. La phase stationnaire est un film de 0,25 μm de diméthylpolysiloxane.

Un générateur d'hydrogène (Packard 9200) alimente le chromatographe en gaz vecteur ainsi que le détecteur à ionisation de flamme. La production d'hydrogène se fait par électrolyse de l'eau, ce qui évite la présence d'un réservoir de ce gaz inflammable dans le laboratoire. Un purificateur d'air (Packard 2500) alimente la combustion dans le FID (Varian 3350). Ce dispositif permet de supprimer les particules, l'huile et l'eau présentes dans l'air comprimé.

Les températures de l'injecteur, de la colonne et du FID ont été régulées respectivement à 250°C, 80°C et 250°C. Le temps nécessaire pour analyser une injection est approximativement de 15 mn.

b- Précision de la mesure

En chromatographie, la précision des mesures quantitatives dépend essentiellement de la stabilité des différents réglages de l'appareil (températures de la colonne et de l'injecteur, débits du gaz vecteur et du gaz servant à alimenter la flamme), de l'état d'usure du septum (un septum trop usé n'assure plus sa fonction d'étanchéité) et surtout de la représentativité des injections. L'injection des échantillons dans le chromatographe est une étape essentielle de l'analyse. La reproductibilité des résultats dépend fortement de la reproductibilité du volume d'échantillon injecté et de celle du geste d'injection.

L'erreur dans la lecture du volume injecté sur les graduations de l'aiguille entraîne une erreur sur le nombre de molécules "brûlées" par le FID et donc sur les résultats finaux (valeurs de la concentration). De plus, une fraction inconnue de la solution contenue dans l'aiguille peut

s'évaporer lorsqu'on introduit celle-ci dans l'injecteur. Pour limiter ces facteurs, l'injection des échantillons, lors de nos expériences, s'est faite par une procédure d'injection automatique avec le modèle Varian 3900. Pour chaque échantillon prélevé dans les effluents de la colonne expérimentale, plusieurs injections ont été effectuées pour assurer la reproductibilité du résultat et la concentration en polluant a été déterminée à partir de la moyenne des résultats obtenus.

La volatilité du Trichloroéthylène conduit souvent a des résultats différents pour un même échantillon. Pour limiter ce facteur, nous avons utilisé un solvant intermédiaire : le méthanol. Les incertitudes de mesure sur les concentrations vont de 0,03 à 0,07 (voir Annexe II).

2.3 Procédure expérimentale

Dans les paragraphes précédents, nous avons présenté tous les éléments du dispositif expérimental. Dans ce paragraphe, nous détaillons la procédure complète qui doit être rigoureusement respectée afin d'assurer la reproductibilité des résultats expérimentaux :

- 1) Avant chaque expérience les coefficients d'absorption gamma de l'eau et du polluant (TCE) doivent être mesurés. Cette mesure s'effectue dans une cuve optique de 4 cm de longueur.
- 2) La jaquette en Viton® doit être remplie avec le milieu poreux (grès ou grès et sable). En ce qui concerne le sable, le remplissage doit s'effectuer en tapotant la jaquette tout en remplissant de façon continue. Cela permet le tassage du sable et, de cette manière, on évite au maximum l'apparition d'hétérogénéités.
- 3) Le milieu ainsi constitué est inséré dans la cellule Hassler. L'ensemble est mis sous pression afin de comprimer l'élastomère autour du milieu poreux. Cette pression de confinement, fixée à 10 ou 15 bars, permet de vérifier l'étanchéité de la cellule Hassler.
- 4) La cellule est positionnée sur le banc de mesure à l'aide du repère d'origine. Notons que le milieu se trouve en position verticale durant toute l'expérience.

- 5) Un comptage à sec, pour les points choisis de l'axe vertical de la colonne, est effectué. Environ cinq balayages de la colonne sont effectués puis le nombre de photons moyen transmis N_s en chaque point est calculé. Ceci permet d'atténuer les erreurs dues au caractère aléatoire du rayonnement de la source.
- 6) Le milieu est ensuite saturé en CO_2 afin de chasser l'air des pores. L'eau et l'air résiduels se dissolvent dans le CO_2 .
- 7) L'eau est injectée de bas en haut dans le milieu poreux jusqu'à saturation complète.
- 8) La pompe est reliée à la cellule et la mesure de perméabilité à l'eau est effectuée.
- 9) Un deuxième comptage gamma est effectué. Comme précédemment, cinq balayages de la cellule sont effectués puis on calcule pour chaque point la moyenne N_e de ces comptages.
- 10) La porosité en chaque point de mesure est calculée à l'aide de la relation (2.7). Notons que les mesures gammamétriques obtenues sont des mesures locales.
- 11) On rappelle que les milieux sont placés en position verticale. Ainsi, le drainage est effectué en injectant le polluant par la partie inférieure (le TCE étant plus lourd que l'eau). Le milieu étant initialement saturé en eau, le débit de drainage doit être faible afin d'éviter le phénomène de digitation. Pour nos expériences, nous avons choisi un débit de 7mL/h. Cette valeur de débit est un compromis entre la vitesse critique (Chuoke *et al.*, 1959), vitesse au-delà de laquelle les digitations peuvent apparaître et les capacités de la pompe utilisée (débit minimal d'utilisation). Dans ces conditions, dans les cas de très faibles perméabilités, des digitations peuvent apparaître. On arrête le drainage lorsque l'on ne récupère qu'une phase (du TCE) en sortie.

- 12) Un troisième comptage gammamétrique est effectué afin de déterminer la saturation en polluant dans le milieu. La saturation est calculée à l'aide de la relation (2.13).
- 13) L'imbibition se fait en injectant l'eau par le haut. Le débit d'imbibition correspond à la vitesse de l'écoulement choisie pour l'expérience. Ceci, pour être le plus près possible des conditions d'écoulement des eaux souterraines en présence de source de polluant. On arrête l'imbibition lorsque l'on ne récupère qu'une phase en sortie (de l'eau) et que l'on est donc sûr d'avoir atteint la saturation résiduelle en polluant. Pour cela, nous injectons environ une vingtaine de volumes de pore d'eau.
- 14) On procède au comptage correspondant à la saturation résiduelle en polluant. Environ 5 comptages sont effectués et la moyenne est calculée. La saturation résiduelle en polluant (S_{pr}) est calculée à l'aide de la relation (2.13).
- 15) L'injection continue d'eau pure à débit constant, correspondant à la vitesse de Darcy souhaitée (même débit que le débit de drainage), est entreprise après une mise en équilibre entre l'eau et le TCE piégé durant environ 24 heures. Des comptages gammamétriques sont à effectuer régulièrement pour permettre d'observer l'évolution de la saturation en TCE lors de l'injection en fonction du volume d'eau injecté.
- 16) Des échantillons d'effluents sont prélevés régulièrement dans des flacons de 2 mL contenant 1 mL de méthanol, servant de solvant intermédiaire dans le but d'éviter la volatilisation du TCE, et sont mis au réfrigérateur à 4°C. L'utilisation de méthanol est très importante. En effet, en l'absence de solvant intermédiaire, les concentrations effluentes peuvent être très basses (figure 2.10).

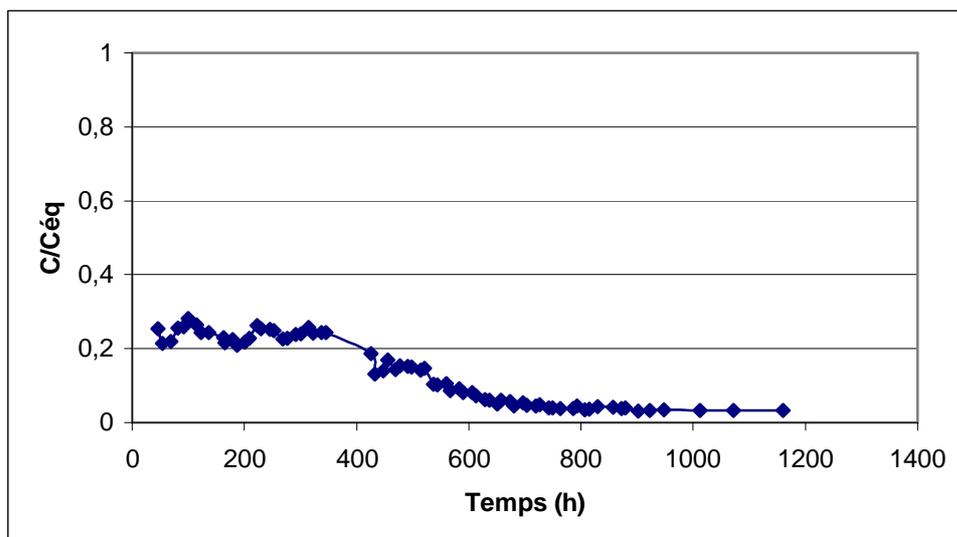


Figure 2.10 : Evolution de la concentration en TCE dans les effluents (Popov et Touya, 2000) (Absence de solvant intermédiaire lors de la récupération des effluents)

- 17) L'analyse chromatographique des échantillons est effectuée.
- 18) L'expérience est arrêtée lorsque les concentrations en polluant dans les effluents deviennent indétectables par chromatographie ou lorsque les concentrations se stabilisent à une faible valeur.

Les perméabilités à l'eau des milieux poreux sont calculées à partir des mesures de la perte de pression dans la colonne par la relation :

$$k = \frac{Q\mu L}{A.\Delta p} \quad (2.32)$$

k désigne la perméabilité, Q le débit de la pompe, μ la viscosité de l'eau, L et A sont respectivement la longueur et la section de la colonne et Δp la perte de pression mesurée par le capteur.

La détermination de la perméabilité à l'eau dans le grès (milieu stratifié), connaissant la perméabilité du sable (mesurée préalablement dans une cellule Hassler), se fait en utilisant une loi de composition harmonique (de Marsily, 1994) de la relation (2.33) pour les blocs en séries (figure 2.10) :

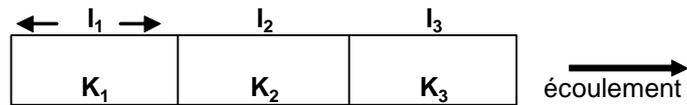


Figure 2.11 : Blocs en série

$$\frac{\sum l_i}{k_{\text{moyen}}} = \sum \frac{l_i}{k_i} \quad (2.33)$$

Nous supposons que, pour un même échantillon de grès, nous avons la même perméabilité pour les blocs de grès obtenus constituant les strates pour une même expérience.

2.4 Résultats expérimentaux

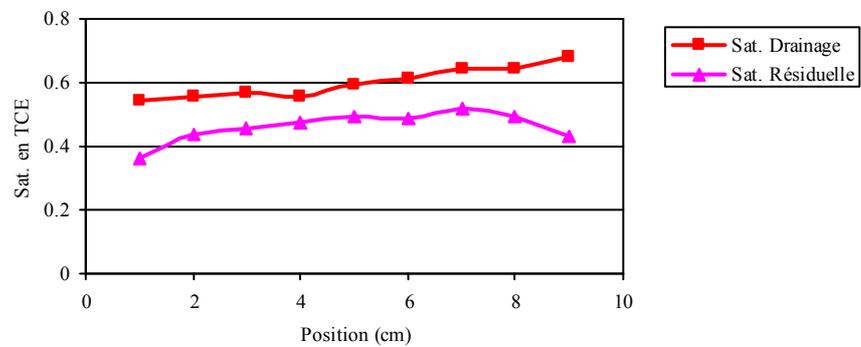
Deux expériences effectuées sur des milieux poreux de types gréseux et trois expériences effectuées sur des milieux hétérogènes stratifiés sont présentées au tableau 2.5 :

Milieux poreux	Longueur (m)	Porosité	Volume de pore (mL)	Perméabilité (D)	Vitesse de Darcy (m/s)	d_p Grès (mm)	Pe	S_{wi}	S_{pr}
Grès 1	0,1	0,23	28,2	0,13	6,98. 10^{-6}	0,0327	1	0,4	0,46
Grès 2	0,1	0,16	19,2	0,0074	4,65. 10^{-6}	0,0151	0,48	0,59	0,24
GS1 Grès/Sable	0,15	0,14 / 0,35	40,7	0,001 / 8,1	6,98. 10^{-6}	0,00696	0,38 / 6,03	0,45	0,1
GS2 Grès/Sable	0,15	0,17 / 0,35	41	0,002 / 8,1	4,65. 10^{-6}	0,0072	0,22 / 4,03	0,49	0,29
GS3 Grès/Sable	0,15	0,21 / 0,30	42	0,033 / 8,1	6,98. 10^{-6}	0,02	0,66 / 6,42	0,24	0,37

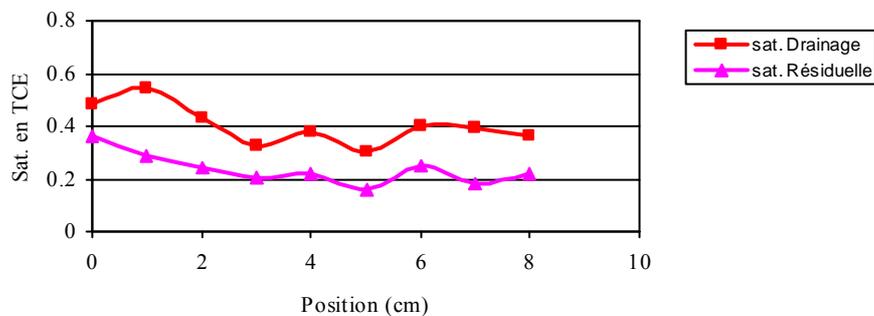
Tableau 2.5 : Données expérimentales des milieux homogènes et hétérogènes

Dans le tableau 1.3, nous donnons l'ordre de grandeur des vitesses de Darcy utilisées dans les expériences de la littérature lors de la dissolution de NAPL en milieu poreux. On sait que les fortes vitesses peuvent conditionner le non équilibre local. Dans cette étude, nous avons donc opté pour de faibles vitesses de Darcy (tableau 2.5) pour pouvoir nous affranchir de cette influence. De ce fait, nous aboutissons à de faibles nombres de Péclet. La convection est donc négligeable devant la diffusion. Des grès naturels de caractéristiques différentes ont été testés pour avoir une idée de l'évolution de la dissolution dans des milieux sensiblement différents.

Encadré 2.1 : Saturation en polluant lors du drainage - imbibition pour les milieux gréseux



(A) Grès 1

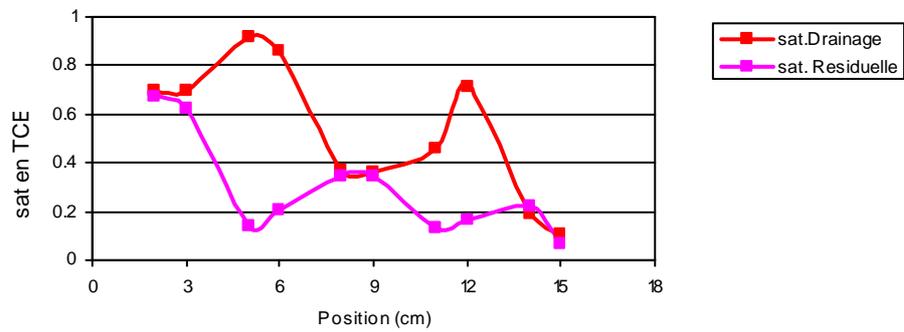


(B) Grès 2

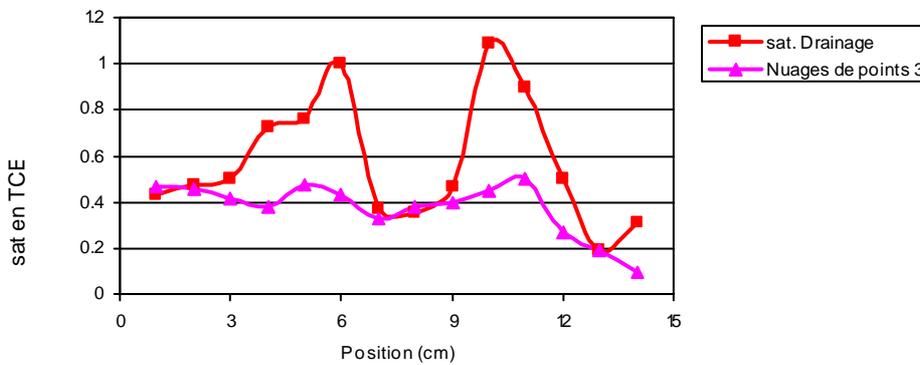
La partie (A) montre le champ de saturation obtenu en fin de drainage après 3,33 volumes de pores de TCE injectés et le champ de saturation résiduelle obtenu après injection de 35 volumes de pore d'eau pour le milieu Grès 1.

La partie (B) montre le champ de saturation obtenu en fin de drainage après 7 volumes de pores de TCE injectés et le champ de saturation résiduelle obtenu après injection de 30 volumes de pore d'eau pour le milieu Grès 2.

Encadré 2.2 : Saturation en polluant lors du drainage - imbibition pour les milieux stratifiés



(A) GS2



(B) GS3

La partie (A) montre le champ de saturation obtenu en fin de drainage après 3,34 volumes de pores de TCE injectés et le champ de saturation résiduelle obtenu après injection de 10,2 volumes de pore d'eau pour le milieu GS2.

La partie (B) montre le champ de saturation obtenu en fin de drainage après 4,7 volumes de pores de TCE injectés et le champ de saturation résiduelle obtenu après injection de 35,7 volumes de pore d'eau pour le milieu GS3.

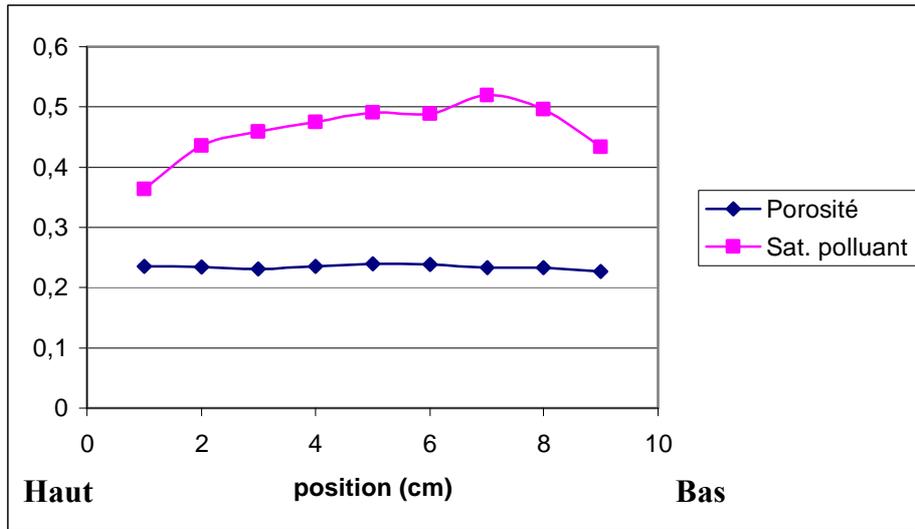
2.4.1 Milieux macroscopiquement homogènes

➤ Distribution du TCE résiduel

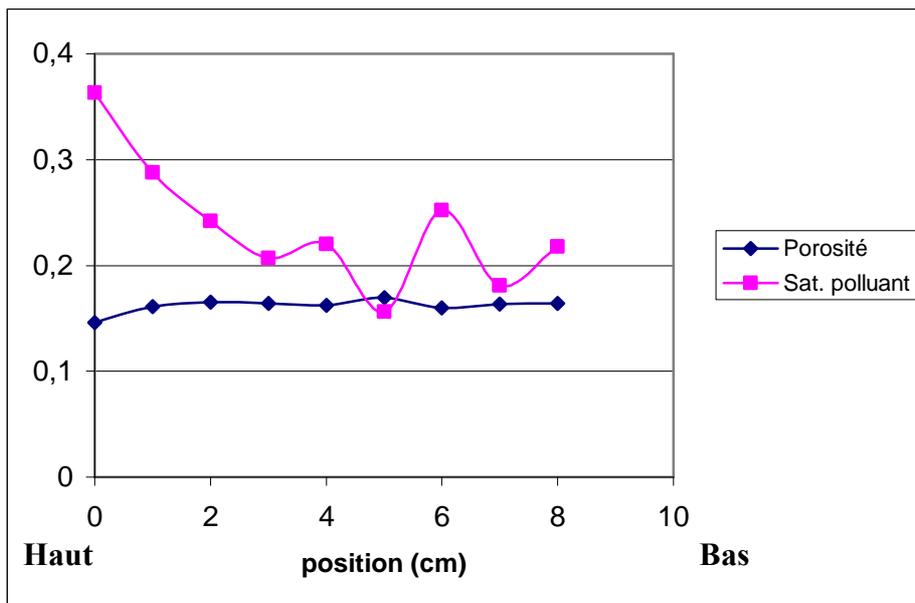
Les champs de porosité locale des grès présentés dans la figure 2.12 sont relativement homogènes. Cependant, les champs de saturation résiduelle locale mesurés en fin de déplacement diphasique dans les milieux gréseux (figure. 2.12) ne sont pas homogènes.

Dans la figure 2.12 b, on peut observer une forte saturation résiduelle en polluant au niveau supérieur du milieu poreux. Ce constat est également valable pour les résultats suivants et dans les champs de saturation obtenus par Popov et Touya (2000). Etant donné que l'injection de l'eau se fait par le niveau supérieur, nous devrions avoir une configuration différente. Le milieu étant en position verticale, les effets de gravité devraient déplacer le polluant vers le bas. De plus, les effets de bout ne pouvant expliquer ces observations, nous n'avons donc pas pu expliquer ce phénomène. Nous sommes néanmoins sûrs que nous sommes bien à saturation résiduelle puisque nous ne récupérons qu'une phase en sortie (de l'eau) et que nous injectons environ une vingtaine de volumes de pore d'eau. L'amplitude entre la saturation résiduelle moyenne calculée et la saturation résiduelle en chaque point varie de 0,003 à 0,1 (Grès 1) et de 0,005 à 0,13 (Grès 2). Nous avons bien une saturation résiduelle hétérogène en polluant.

Ces résultats nous montrent que les mesures locales par gammamétrie de la porosité des grès ne permettent pas de mettre en évidence les hétérogénéités microscopiques présentes dans les Grès des Vosges. Notons que les mesures locales gammamétriques se font sur un seul axe central, de ce fait, on obtient une valeur moyennée de la porosité du milieu qui peut ne pas être strictement représentative de la structure du milieu. Il paraît évident que la distribution de la saturation résiduelle en TCE suit la structure du milieu poreux. En effet, l'hétérogénéité et la granulométrie du milieu ont un fort effet sur la distribution de NAPL piégé (Conrad *et al.*, 1992 ; Powers *et al.*, 1994 ; Oostrom *et al.*, 1999). Ainsi, les hétérogénéités microscopiques des grès conduisent à une distribution hétérogène de la saturation résiduelle en TCE. Ici, le piégeage du polluant est donc fortement sensible à l'hétérogénéité microscopique du milieu poreux.



(a) Grès 1



(b) Grès 2

Figure 2.12 : Champs de porosité / Saturation résiduelle en TCE des grès

➤ **Dissolution du TCE résiduel**

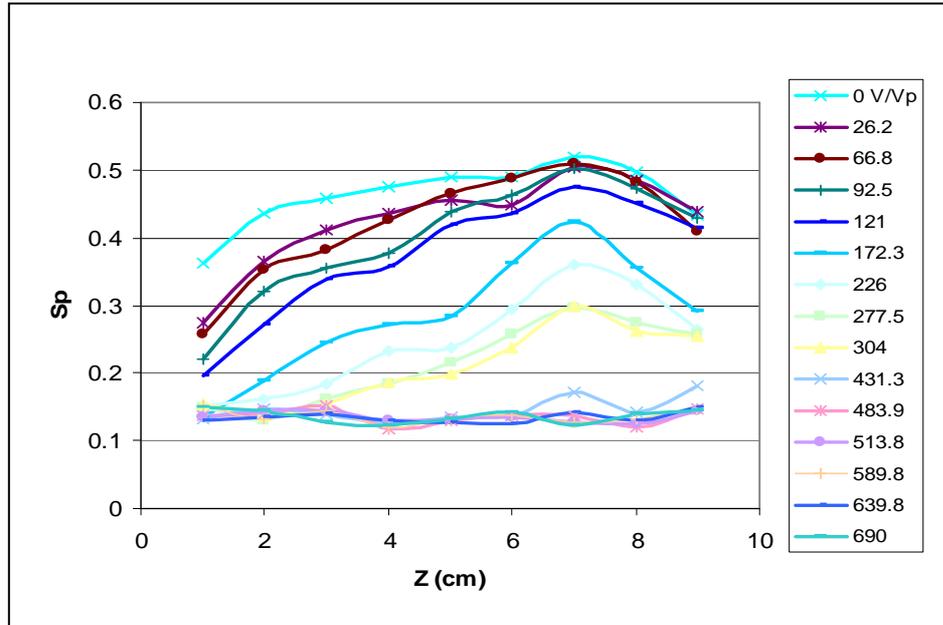
La figure 2.13 présente les mesures des champs de saturation en TCE en fonction du nombre de volume de pore d'eau injectée lors du mécanisme de dissolution.

La saturation en TCE diminue lentement dans le milieu. La dissolution du TCE se fait de façon lente. Remarquons tout d'abord que les champs de saturation sont peu bruités. Cela provient du fait que le contraste entre les coefficients d'absorption gammamétrique de l'eau et du TCE ($0,18$ et $0,5 \text{ cm}^{-1}$) est important.

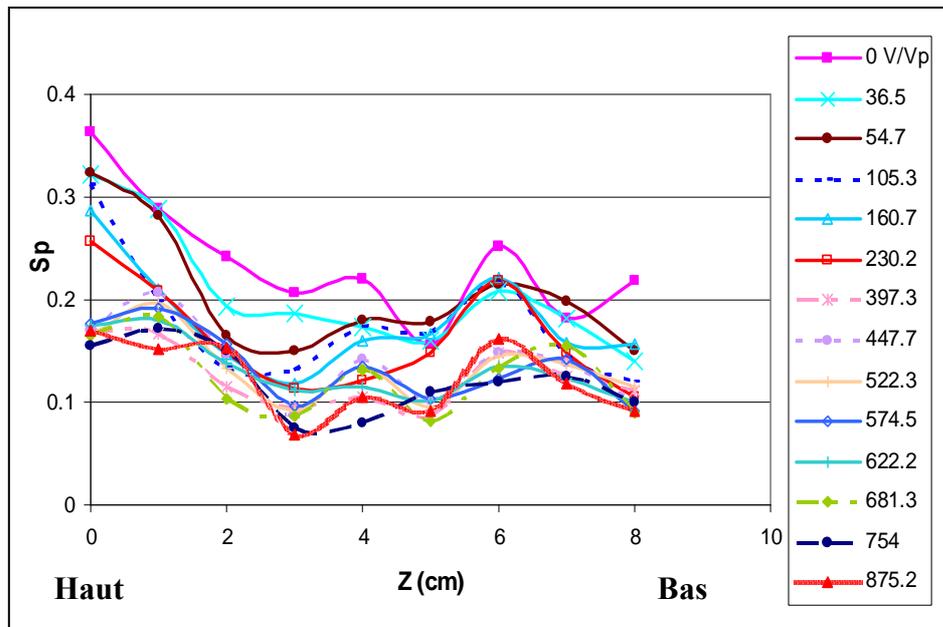
On peut constater par endroits, une augmentation de la saturation en polluant comparée à sa valeur précédente. Théoriquement, on devrait avoir une diminution continue de la saturation en polluant à tout point. Cependant, du fait qu'il y a un échange de masse entre les phases, les globules de polluant piégés diminuent de taille au fur et à mesure de leur dissolution. L'action des forces mobilisatrices va prédominer sur les actions de piégeages. Ainsi les globules de polluant sont donc susceptibles d'être mobilisés et se retrouver piégés plus loin dans des pores de plus petits diamètres.

L'évolution de la concentration dans les différents grès est représentée figure 2.14. Les courbes de concentration en TCE dans les effluents présentent trois étapes bien distinctes : une étape d'équilibre, une étape de dissolution lente et une étape de dissolution très lente.

- **Etape d'équilibre** : Pendant cette période, une faible quantité de polluant est solubilisée et extraite du milieu poreux (13% de la saturation résiduelle pour le Grès 1 et 9 % de la saturation résiduelle pour le Grès 2). Les concentrations en TCE restent constantes et proches de la concentration d'équilibre pendant environ $70 V/V_p$. Cependant, cette étape ne représente qu'une courte durée de l'expérience. Les erreurs de mesures chromatographiques (incertitudes de mesure sur la concentration de $0,03$ à $0,07$) citées précédemment peuvent expliquer le fait que $C/C_{eq} > 1$.



(a)



(b)

Figure 2.13 : Evolution de la saturation locale en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injectés (V/V_p). (a) Grès 1 et (b) Grès 2

- **Etape de dissolution lente :** Cette étape s'étale sur une période environ 3 fois plus importante que l'étape d'équilibre. La masse de polluant solubilisée et extraite du milieu pendant cette étape est plus importante que lors de l'étape d'équilibre (43,5%)

de la saturation résiduelle pour le Grès 1 et 23 % de la saturation résiduelle pour le Grès 2). Durant cette période, C/C_{eq} chute de 1 à environ 0,2 ce qui indique que les conditions d'équilibre ne sont pas satisfaites. On remarquera par endroits, une augmentation de concentration en polluant qui peut être expliquée par la remobilisation de polluant piégé (citer plus haut) qui peut se retrouver piégé dans des pores de plus petits diamètres et modifier l'échange de masse de cette zone.

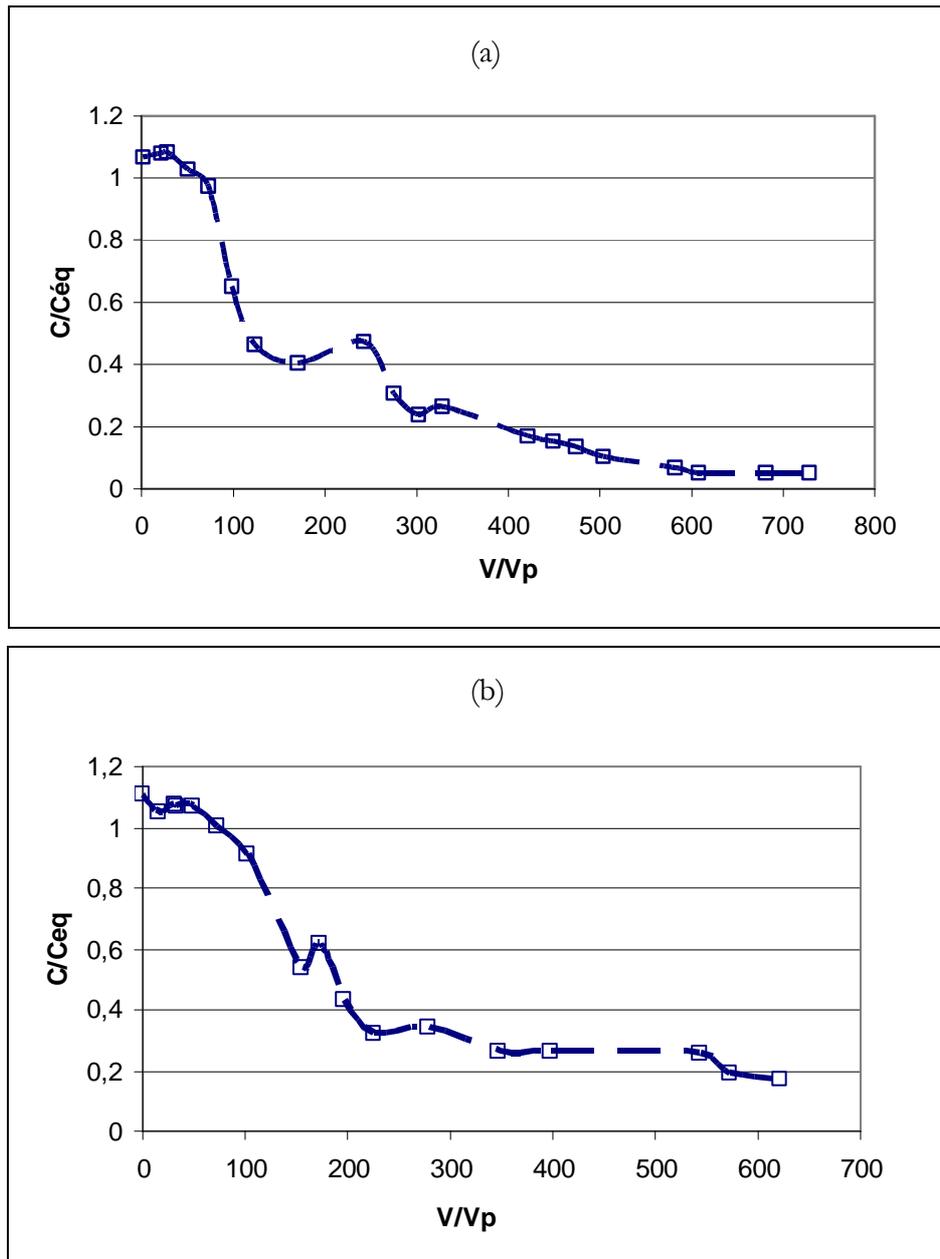


Figure 2.14 : Evolution de la concentration en polluant dans les effluents en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injectés (V/V_p). (a) Grès 1 et (b) Grès 2

- **Etape de dissolution très lente** : Elle se traduit par une longue traînée sur la courbe de concentration dans les effluents. Les concentrations dans les effluents sont nettement inférieures à la concentration d'équilibre et la quantité de polluant solubilisée et extraite du milieu pendant cette étape est très faible. On remarque que la valeur des concentrations de la traînée à la figure 2.14 b est environ égale à 0,2, ce qui est nettement supérieur aux valeurs de la figure 2.14 a. Dans le tableau 2.5, on remarquera que la vitesse de Darcy, la perméabilité et la porosité du grès 2 sont inférieures à celles du grès 1. L'échange de masse sera donc plus rapide dans ce dernier. Cette étape peut s'étendre sur une très longue période de temps.

La masse totale m_s de TCE solubilisé (tableau 2.6) s'obtient en intégrant les concentrations en sortie de colonne sur le volume total d'eau passé dans la colonne :

$$m_s = \int_0^{V_{tot}} C dV \quad (2.34)$$

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

$$m_s = \sum_{i=1}^n \frac{1}{2} (C_i + C_{i-1})(V_i - V_{i-1}) \quad (2.35)$$

C_i est la concentration en TCE mesurée à l'étape i et V_i est le volume d'eau passé dans la colonne depuis l'instant initial jusqu'à l'étape i .

	masse initiale TCE	masse solubilisée : m_s (à partir des mesures de concentration)	masse solubilisée (à partir des mesures de saturation)
Grès 1	19,10 g	7,3 g	9,3 g
Grès 2	6,63 g	5,3 g	3,2 g

Tableau 2.6 : Bilan de masse des grès

La masse solubilisée obtenue à partir de la concentration (méthode des trapèzes) est différente de la masse solubilisée obtenue à partir des mesures de saturation (Tableau 2.6). Ces

différences peuvent s'expliquer par le fait que la méthode des trapèzes donne une valeur approchée de la masse solubilisée. Lors du processus de dissolution, il peut y avoir une remobilisation de globules de polluant, de ce fait ; la masse éliminée (mesure de saturation) peut être plus importante que la masse dissoute. Cela montre les difficultés d'expérimentation utilisant des milieux poreux naturels dans lesquels il peut se produire des phénomènes complexes. De plus, le TCE étant fortement volatil, selon les conditions de récupération des effluents, les concentrations mesurées peuvent être légèrement plus faibles.

On remarque que tout le polluant n'est pas extrait du milieu après plusieurs jours de "lavage" (environ 30 jours). La figure 2.13 a, montre qu'il reste une saturation en polluant d'environ 14 % presque uniforme sur l'ensemble du milieu, et une saturation moyenne en polluant de 12 % distribuée hétérogènement dans le milieu (figure 2.13 b).

La phénoménologie de ces résultats montre toutefois que les conditions d'équilibre ne sont pas vérifiées dans les grès naturels macroscopiquement homogènes présentant cependant des hétérogénéités microscopiques.

2.4.2 Milieux macroscopiquement hétérogènes

➤ Distribution du TCE résiduel

Dans les milieux hétérogènes (figures 2.15, 2.16), des différences notables de saturation résiduelle en polluant sont observées entre les strates de grès et les strates de sable. La distribution spatiale du TCE résiduel est donc fonction des hétérogénéités macroscopiques et microscopiques du milieu. Dans la figure 2.12 b, on peut observer une forte saturation résiduelle en polluant au niveau supérieur du milieu poreux après l'injection de l'eau.

On est néanmoins sûr que nous sommes bien à saturation résiduelle puisque nous ne récupérons qu'une phase en sortie (de l'eau) et que nous injectons environ une vingtaine de volumes de pore d'eau. On note cependant que, dans le GS3, le contraste entre la saturation résiduelle en polluant dans le grès et le sable est moins marqué. Cela peut être dû à la faible différence de porosité entre les deux milieux. On peut également l'expliquer par le fait qu'une étude de dispersion a été effectuée par injection de saumure avant la mise en place du TCE résiduel. La présence de sel a pu augmenter la capacité du milieu à piéger le TCE en évitant le gonflement des argiles.

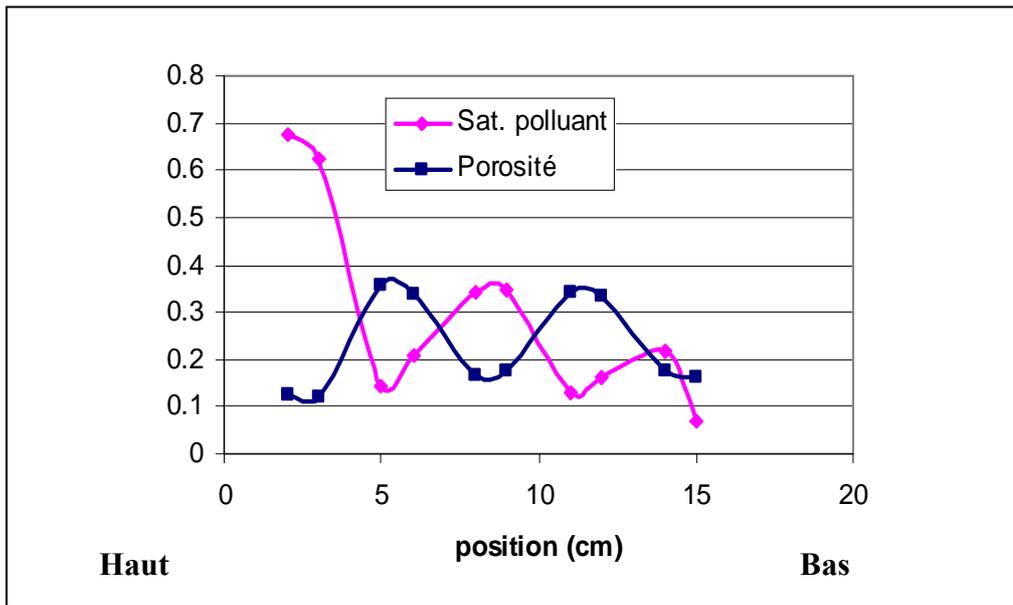


Figure 2.15 : Champs de porosité / Saturation résiduelle en TCE du milieu stratifié GS2

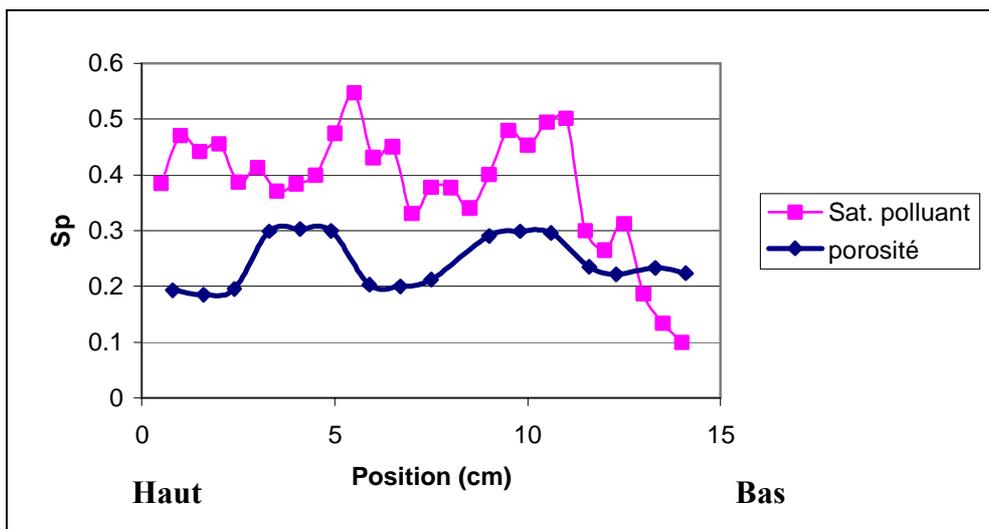


Figure 2.16 : Champs de porosité / Saturation résiduelle en TCE du milieu stratifié GS3

On remarquera l'absence de champs de saturation du milieu stratifié GS1 du fait de problèmes intervenus lors des mesures gammamétriques (coupures de courant).

➤ **Dissolution du TCE résiduel**

Les figures 2.17 et 2.18 montrent une lente diminution de la saturation en TCE durant la dissolution.

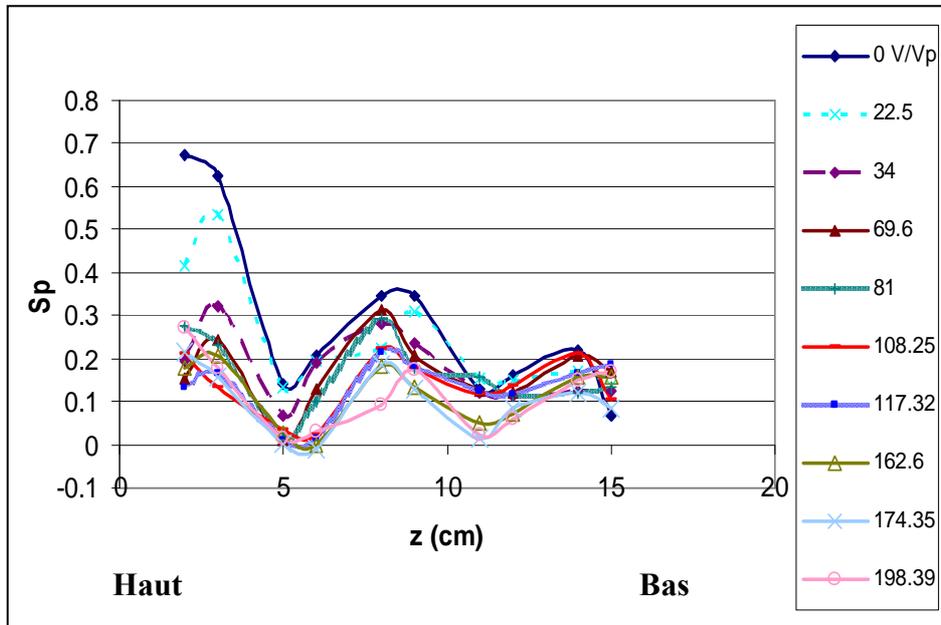


Figure 2.17 : Evolution de la saturation locale en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injectés (V/V_p) (GS2)

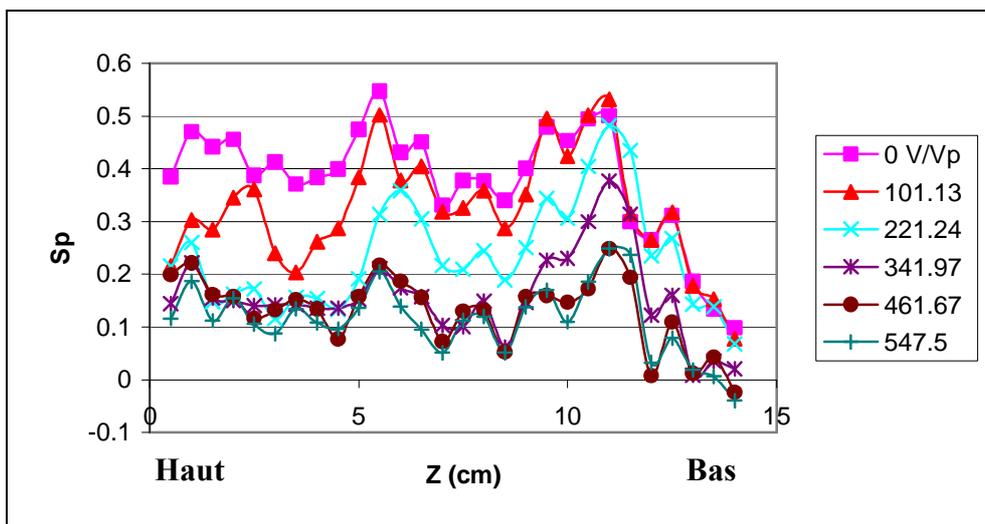


Figure 2.18 : Evolution de la saturation locale en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injectés (V/V_p) (GS3)

On peut constater comme dans la figure 2.13, par endroits, une augmentation de la saturation en polluant comparée à sa valeur précédente. La diminution de la taille des globules de polluant lors de la saturation peut conduire à une remobilisation des polluants qui seront piégés plus loin dans des pores de diamètre plus petits.

La courbe d'évolution de la saturation en deux points situés dans le grès et le sable présente un palier de saturation suivi d'une baisse de celle-ci (figures 2.19, 2.20). L'eau se sature en polluant dès son premier contact avec la zone contaminée et ne peut plus en dissoudre dans les zones en aval. La diminution de la saturation en TCE s'en trouve décalée entre les points consécutifs d'une même strate. La diminution de la saturation en polluant est plus lente dans le grès que dans le sable.

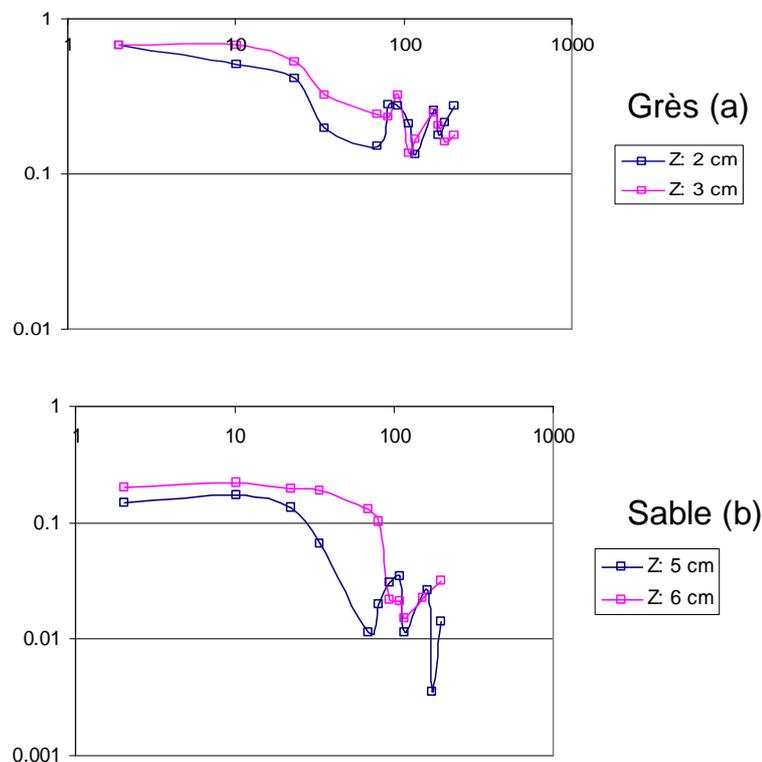


Figure 2.19 : Evolution de la saturation en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injectés pour les strates 1 (a) et 2 (b) dans le milieu hétérogène (GS2)

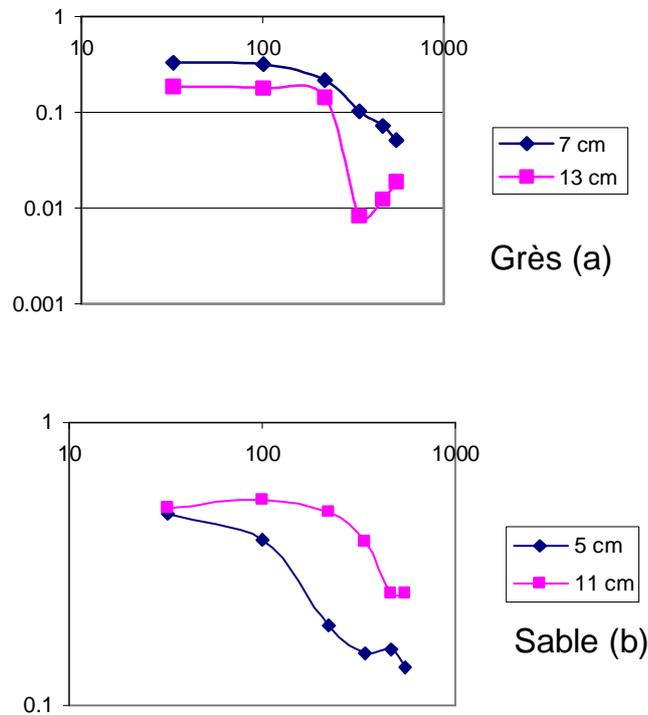


Figure 2.20 : Evolution de la saturation en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injectés pour les strates 1 (a) et 2 (b) dans le milieu hétérogène (GS3)

La courbe de concentration en TCE dans les effluents (figure 2.21) présente des similitudes avec les comportements observés sur les milieux homogènes : nous observons les trois étapes de dissolution citées précédemment :

- **Etape d'équilibre** : Pendant cette période, une quantité importante de polluant est solubilisée et extraite du milieu poreux (55% de la saturation résiduelle pour le GS2 et 50 % de la saturation résiduelle pour le GS3). Les concentrations en TCE dans le GS1, GS2 et GS3 restent constantes et proches de la concentration d'équilibre pendant environ respectivement, 125 V/V_p , 100 V/V_p et 250 V/V_p . On remarquera néanmoins que les valeurs de concentration sont en dessous des valeurs d'équilibre pour GS1 et GS2. Ces milieux sont formés de strates de sable et de grès de caractéristiques (telle la porosité et la perméabilité) très différentes (tableau 2.5), ce qui accentue le contraste entre les strates contrairement au milieu GS3. De ce fait, l'hétérogénéité de saturation en polluant du milieu et le cheminement préférentiel probable de l'eau en écoulement

forment des zones où la concentration en polluant est égale à la concentration d'équilibre et des zones à concentration en dessous de l'équilibre.

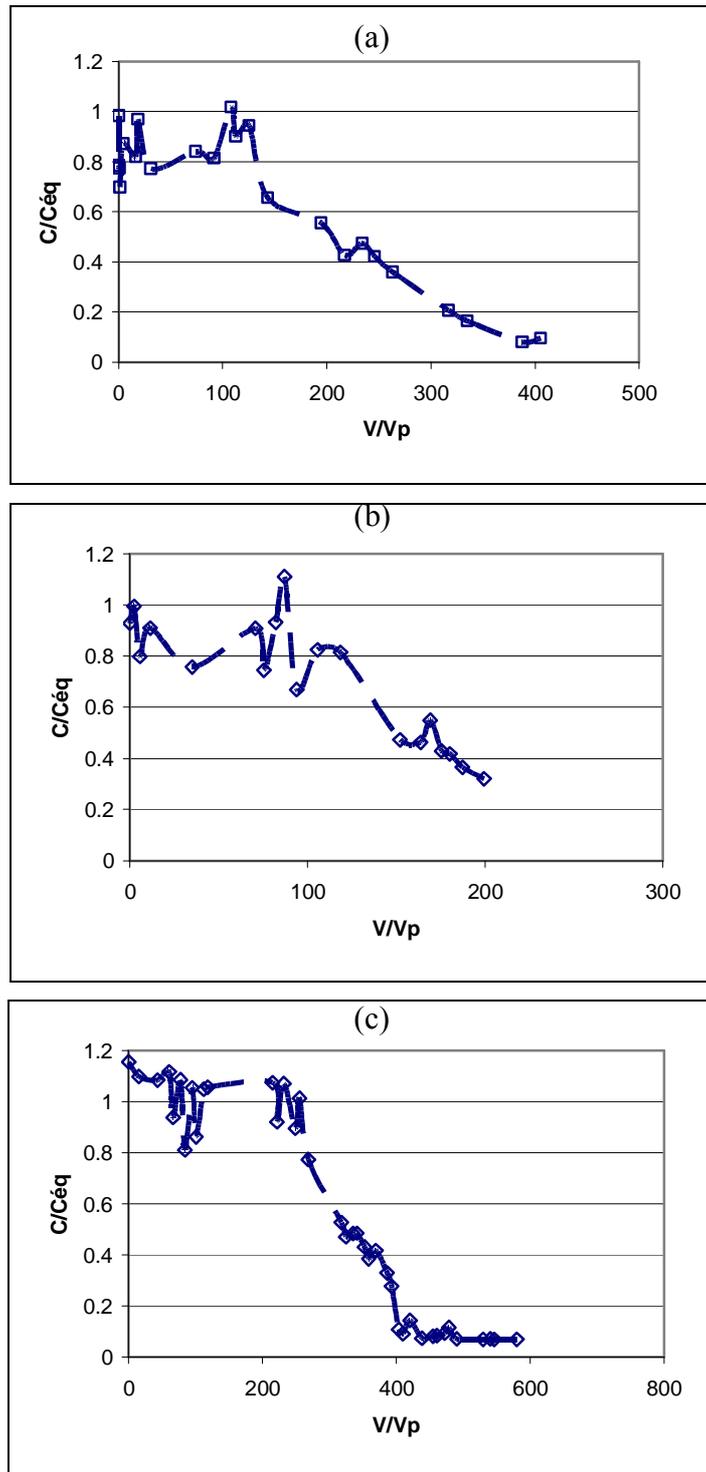


Figure 2.21 : Evolution de la concentration en polluant dans les effluents en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injectés dans le milieu hétérogène GS1 (a), le milieu hétérogène GS2 (b) et le milieu hétérogène GS3 (c)

- **Etape de dissolution lente** : Elle s'étale sur une période 2 fois plus importante que l'étape d'équilibre pour le GS1 et moins importante pour le GS3. La pente de la courbe GS3 est moins forte que celle des courbes GS1 et GS2. La quantité de polluant solubilisé et extraite du milieu pendant cette étape est de 19 % de la saturation résiduelle (GS3). Durant cette période, C/C_{eq} diminue lentement de 1 à 0,1 ce qui indique que les conditions d'équilibre ne sont pas vérifiées.
- **Etape de dissolution très lente** : Cette étape commune aux trois expériences est cependant plus visible sur la figure 2.21 (c). Elle peut s'étendre sur une période très longue.

Le tableau 2.7 présente le bilan de masse de polluant solubilisé. On remarque également que malgré une importante quantité de polluant solubilisé, il reste dans le milieu une quantité de polluant non solubilisé au bout de plusieurs jours (respectivement 10 % et 12 % de saturation moyenne en polluant dans les milieux GS2 et GS3).

	masse initiale TCE	masse solubilisée : m_s (à partir des mesures de concentration)	masse solubilisée (à partir des mesures de saturation)
GS 1	-	8,8 g	-
GS 2	17,4 g	6,8 g	7,8 g
GS 3	22,6 g	13 g	12,2 g

Tableau 2.7 : Bilan de masse des milieux hétérogènes (GS)

Ces résultats montrent que les conditions d'équilibre ne sont pas vérifiées dans les milieux macroscopiquement hétérogènes stratifiés.

2.5 Analyse des résultats expérimentaux

➤ Distribution des globules de polluant

Généralement, en milieu homogène, on considère que les NAPLs piégés sont répartis de façon homogène. Radilla (1997) a utilisé la même procédure de piégeage (drainage et imbibition) dans un milieu sableux homogène ($d_{50} = 0,07$ mm). Les résultats expérimentaux (figure 2.22) montrent une répartition relativement homogène du TCE piégé.

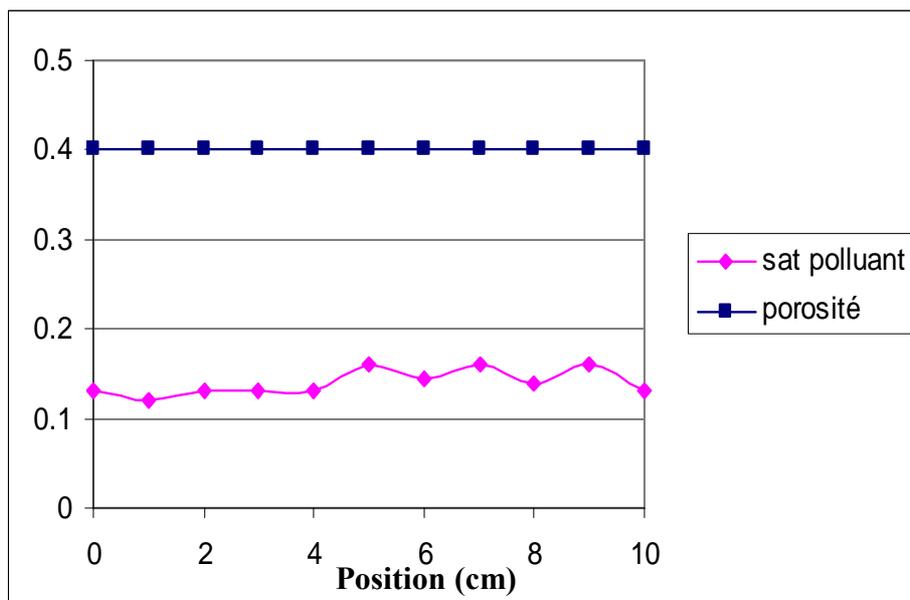


Figure 2.22 : Champs de porosité / Saturation résiduelle en TCE du sable (Expérience Radilla, 1997)

D'autres études (Miller *et al.*, 1990 ; Imhoff *et al.*, 1994 ; Powers *et al.*, 1994) ont également montré des répartitions homogènes de NAPLs piégés dans des milieux poreux à structure homogène (billes de verre, sable).

En comparant les figures 2.12 et 2.22, on peut penser que les hétérogénéités microscopiques des grès conduisent à une distribution hétérogène de la saturation résiduelle en TCE.

➤ Dissolution

Les résultats expérimentaux montrent que l'équilibre local n'est pas vérifié tant dans des milieux naturels consolidés que dans des milieux modèles stratifiés. Les courbes de concentration en TCE dans les effluents présentent trois étapes bien distinctes (Borden et Kao, 1992) : "étape d'équilibre", de "dissolution lente" et de "dissolution très lente". Dans les milieux gréseux, l'étape d'équilibre ne représente qu'une courte durée de l'expérience contrairement à certains résultats de la littérature (Powers *et al.*, 1994 ; Imhoff *et al.*, 1994 ; Radilla, 1997) qui montrent que la concentration en polluant dans les effluents d'un milieu homogène de forte perméabilité est à l'équilibre tant que le front de dissolution n'a pas atteint l'exutoire du milieu (figure 2.23).

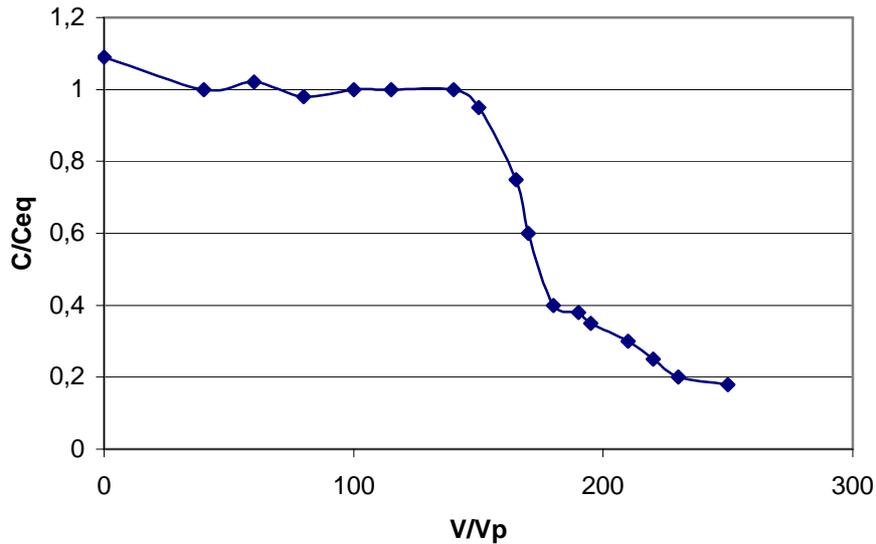


Figure 2.23 : Evolution de la concentration en polluant dans les effluents (Radilla, 1997)

En général, lorsque l'hypothèse d'équilibre local est vérifiée, la pente du front de concentration reste verticale lors de la traversée du milieu, ce qui se traduit par une courbe de concentration en polluant dans les effluents représentée figure 2.24.

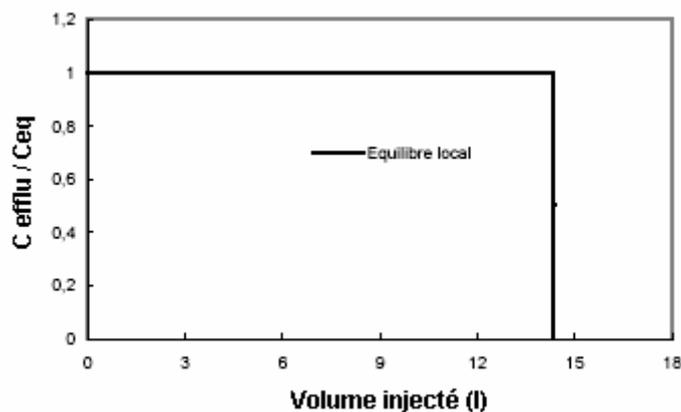


Figure 2.24 : Equilibre local

Dans notre cas, on peut ajouter que l'hypothèse d'équilibre local n'est pas vérifiée car C/C_{eq} est inférieur à 1 sur une portion importante du temps nécessaire à la dissolution. On sait que, plus la vitesse d'écoulement de l'eau est grande, plus l'effet de déséquilibre est accentué. Le flux imposé ici est assez faible, le temps de contact entre le polluant et l'eau est donc supposé important. Nous aboutissons malgré tout à une situation de non équilibre, probablement liée à

la distribution physique du TCE dans le grès. La distribution hétérogène des amas de TCE piégés due aux hétérogénéités microscopiques, entraînerait l'existence de zones peu saturées en polluant et donc plus perméables à l'eau, conduisant à des cheminements préférentiels de l'eau (Imhoff *et al.*, 1996 ; Radilla, 1997) (figure 2.25 a).

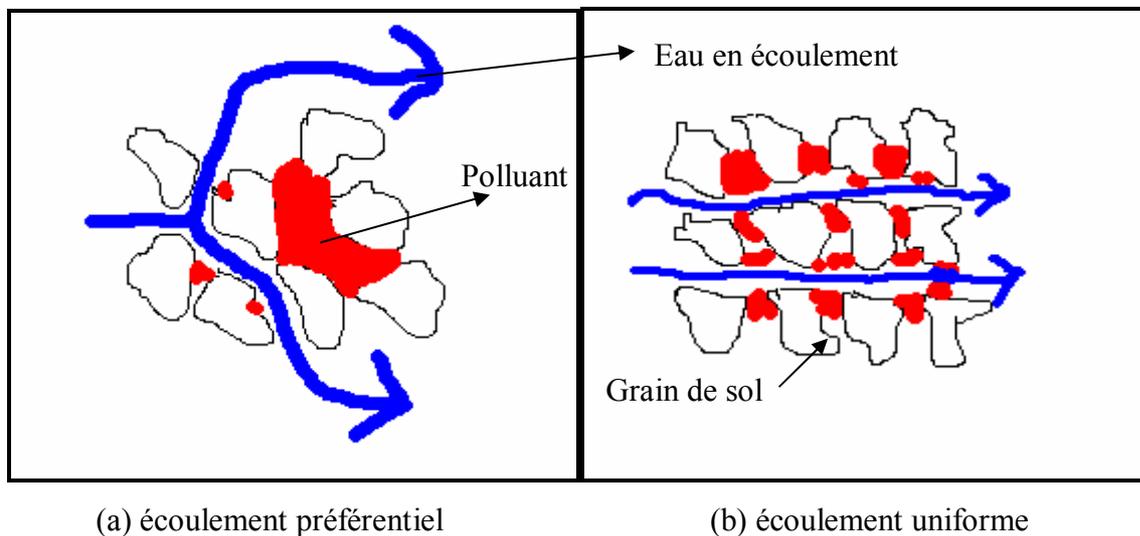


Figure 2.25 : Schéma de l'écoulement de la phase aqueuse en fonction de la distribution du polluant piégé dû à l'hétérogénéité du milieu

Côme *et al.* (2005), dans le cadre CIDISIR, montrent que, lorsque la saturation en polluant n'est pas continue, on a :

- des zones saturées en polluant où se produisent des mécanismes d'échange entre eau et phase polluante, et où la concentration est proche (équilibre local) ou éloignée (non équilibre local) de la concentration d'équilibre.
- des zones à saturation en polluant nulle, où la concentration peut être potentiellement différente de la concentration d'équilibre.

Ainsi, la répartition complexe des globules de polluant piégés ne facilite pas l'échange avec l'eau qui circule dans les plus gros pores. La conséquence de ce phénomène est une diminution de la surface interfaciale effective d'échange et donc une limitation du transfert de masse.

La présence de NAPL résiduel accentue l'hétérogénéité des réseaux poreux en déconnectant les macropores et les micropores. Ceci a pour résultat de confiner la phase aqueuse au sein des chenaux préférentiels.

De plus, la forme des globules de polluant peut également avoir une influence sur le cheminement de l'eau en écoulement (figure 2.26). Les amas de TCE sont supposés être des ganglions de formes complexes avec de faibles surfaces d'échange, ce qui accentue la formation de chemins préférentiels. En effet, Hamed *et al.* (2000) suggèrent que la surface interfaciale effective pour le transfert de masse diminue avec l'augmentation des tailles de gouttes de polluant.

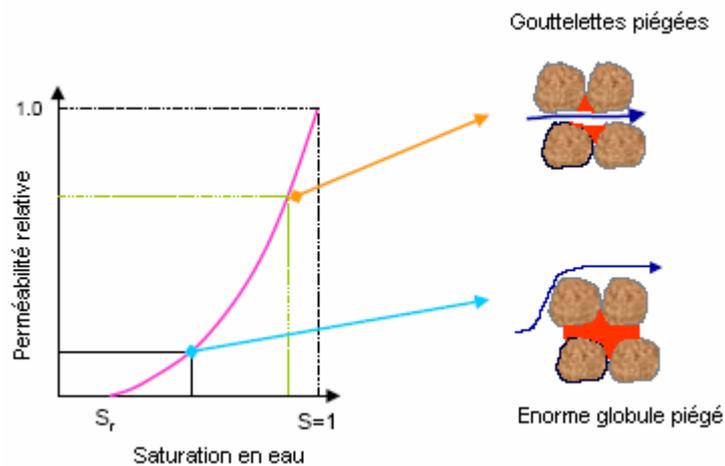


Figure 2.26 : Ecoulement de la phase aqueuse en fonction de la forme du polluant piégé

Le très faible échange de masse entre polluant et phase aqueuse est donc attribué à l'hétérogénéité microscopique de nos grès ainsi qu'à leur faible perméabilité contrairement aux résultats de certaines études (Powers *et al.*, 1992 , 1994; Radilla, 1997 ; Imhoff *et al.*, 1994 , 1998) où les taux de transfert de masse entre polluant et phase aqueuse sont assez élevés du fait de conditions expérimentales très favorables : billes de verres, sables homogènes, répartitions homogènes des amas de NAPL piégés, conduisant à des valeurs élevées des aires interfaciales.

De même que dans les milieux gréseux, l'hypothèse d'équilibre local n'est pas vérifiée dans les milieux hétérogènes stratifiés. Dans ces milieux stratifiés, l'étape d'équilibre est plus longue que pour les milieux gréseux. En effet, les concentrations en TCE restent proches de la concentration d'équilibre pendant une période approximativement deux fois plus longue. L'homogénéité et la forte perméabilité des strates de sable dans les milieux hétérogènes contribuent à augmenter la surface effective d'échange dans le milieu stratifié donc à prolonger la période d'équilibre de la courbe de concentration. Contrairement aux résultats

des milieux gréseux, pendant cette période, une forte quantité de polluant est solubilisée et extraite du milieu poreux, 50% de la saturation résiduelle. Les zones d'échange entre le polluant et la phase aqueuse sont donc importantes. L'étape de " dissolution très lente " est moins longue que celle observée pour des milieux homogènes du fait des quantités importantes déjà éliminées lors des étapes précédentes.

La répartition hétérogène du polluant entraîne l'apparition de zones moins saturées en polluant que d'autres et donc plus perméables à l'eau, conduisant à des chemins préférentiels. Cependant, au vu des figures 2.21 (c) et 2.23, on constate une analogie de forme entre ces deux courbes. On en déduit que, plus le milieu a une forte porosité et une forte perméabilité, plus l'échange de masse est important et les conditions d'échange deviennent plus proches des conditions d'équilibre.

En observant l'allure des différentes courbes de l'évolution de la concentration, nous constatons que les courbes des milieux stratifiés sont plus proches des conditions d'équilibre que celles des grès.

2.6 Conclusion

L'étude présentée correspond à la mise en place d'un protocole expérimental aussi précis que possible pour l'étude de l'influence des hétérogénéités microscopiques et macroscopiques d'un milieu poreux sur le transfert de masse par dissolution entre la phase aqueuse et le NAPL piégé à saturation résiduelle. Les courbes de saturation et de concentration en polluant dans les effluents montrent que, dans les expériences présentées, l'hypothèse d'équilibre local n'est atteinte ni dans un milieu poreux naturel de faible perméabilité (grès), ni dans un milieu poreux hétérogène constitué de strates de grès et de sable. L'hétérogénéité du milieu poreux conduit à une répartition complexe des gouttelettes et/ou globules de NAPL et à des cheminements préférentiels de la phase aqueuse. L'ensemble de ces phénomènes conduit à un faible taux de dissolution associé aux faibles valeurs de la surface interfaciale efficace.

Il apparaît, après ces observations, que le temps de dissolution de NAPL peut facilement être sous estimé lors de simulations numériques prenant en compte l'hypothèse d'équilibre local quand cette dernière n'est pas vérifiée. Les résultats présentés soulignent l'importance de la prise en compte des hétérogénéités du milieu dans l'estimation du taux d'échange de masse entre le polluant et la phase aqueuse. En effet, le comportement de dissolution s'avère fortement dépendant de la distribution spatiale des amas de polluant (Bradford *et al.*, 2000),

de la forme des ganglions de polluant et de la distance entre les amas de polluant piégés (Radilla, 1997). Les valeurs de ces paramètres physiques sont très difficiles à déterminer sur des milieux poreux naturels et le coefficient de transfert de masse est évalué à partir des valeurs de la saturation en polluant, grandeur physique qui englobe l'ensemble des paramètres d'intérêt. Or la seule valeur de saturation ne peut suffire à quantifier le coefficient d'échange lorsqu'il existe des cheminements préférentiels. Dans ce cas le taux de transfert de masse est surestimé.

Chapitre 3 : Analyse des résultats expérimentaux

3.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté des expériences de dissolution dans des milieux poreux de différents types : grès naturel et milieu hétérogène stratifié. Les informations dont nous disposons, champs locaux de saturation et courbes d'élution, nous ont permis d'exhiber des comportements qui ne pouvaient pas être décrits par la simple prise en compte de l'hypothèse d'équilibre local. Dans ce chapitre, nous allons analyser les résultats expérimentaux à l'aide de simulations numériques directes de la dispersion active en estimant un coefficient de transfert de masse non linéaire entre le NAPL et la phase aqueuse. Nous n'avons pas effectué une identification du coefficient d'échange de masse, qui nécessiterait la résolution d'un problème inverse, pour des raisons de temps. Notre objectif, plus modeste, est de montrer la capacité de certaines formes de corrélations tirées de la littérature à décrire des expériences de dissolution en milieux poreux hétérogènes. De plus, nous avons avancé l'hypothèse que la présence d'hétérogénéités locales dans les échantillons de grès naturel pourrait être la cause du non équilibre local. La validité de cette hypothèse est illustrée par quelques simulations directes simples.

Il faut noter que pour cette étude, nous avons testé au préalable différents modèles. Nous avons constaté que les conditions aux limites de nos expériences de laboratoire sont difficiles à prendre en compte dans le modèle " NAPL simulator " (Guarnaccia *et al.*, 1997), généralement utilisé pour la modélisation des aquifères. L'estimation de paramètres à partir du modèle de "Résolution du problème inverse" de Radilla (1997) dans un milieu homogène n'a pu être réalisée du fait du manque de données expérimentales concernant l'évolution du gradient de pression dans le milieu lors des expériences de dissolution. L'estimation du coefficient d'échange à partir des champs locaux de saturation obtenus par gammamétrie proposée par Imhoff *et al.* (1994) n'a pas conduit à des résultats exploitables compte tenu des champs de saturation enregistrés. En effet, cette estimation fait intervenir une dérivée de saturation en temps en tout point de l'axe de l'échantillon qui nécessite un grand nombre de données expérimentales.

Le code de calcul FEMLAB, mis à notre disposition en novembre 2005, a finalement été utilisé pour nos simulations.

3.2 Les équations du modèle

Les systèmes naturels sont le plus souvent des systèmes présentant diverses échelles d'hétérogénéités (figure 1.4). L'étude numérique de la dissolution des NAPLs présentée ici se fait à l'échelle de Darcy.

L'étude consiste à suivre l'évolution de la dissolution de NAPL se trouvant à saturation résiduelle par injection d'eau dans un aquifère. La phase NAPL, γ , est piégée et donc immobile, sous l'action des forces capillaires ($\mathbf{V}_\gamma = 0$). Nous nous trouvons donc dans le cas d'un écoulement monophasique de la phase aqueuse β qui échange de la matière avec la phase γ (source de pollution). Le transfert de matière entre les deux phases se fait à une vitesse suffisamment faible pour ne pas tenir compte des changements de saturations au niveau de la modélisation de l'écoulement. Ici, la remobilisation de globules de polluant est négligée, ce qui permet des simplifications importantes. Cependant, dans la réalité, cette remobilisation peut se produire lorsque le volume des amas de contaminant diminue, donc lorsque l'action des forces mobilisatrices prédomine sur les actions de piégeage. Nous sommes donc en présence d'un cas binaire (bicomposant : eau et hydrocarbure pur), ces deux composants pouvant être présents à la fois dans la phase aqueuse β et dans la phase non aqueuse γ . Les phénomènes d'adsorption et les réactions chimiques sont négligés. La phase solide est rigide ($\mathbf{V}_\sigma = 0, \partial\epsilon/\partial t = 0$).

L'expression macroscopique des équations de transport à l'échelle de Darcy est obtenue à l'aide d'un changement d'échelle : passage de l'échelle du pore à l'échelle supérieure (échelle de Darcy). Ce changement d'échelle se fait à l'aide de la prise de moyenne volumique (Quintard et Whitaker, 1994). La méthode de prise de moyenne ne sera pas développée ici. Pour plus d'informations, on pourra se référer à Quintard et Whitaker (1994), Radilla (1997) et Aigueperse (1998).

Les équations macroscopiques obtenues à l'échelle de Darcy sont présentées ci après :

Dans la phase aqueuse :

$$\epsilon \partial(\rho_\beta S_\beta C_\beta) / \partial t + \nabla \cdot (\rho_\beta \mathbf{V}_\beta C_\beta) = \nabla \cdot (\rho_\beta \mathbf{D}_\beta \cdot \nabla C_\beta) - \rho_\beta \alpha (C_\beta - C_{eq}) \quad (3.1)$$

$$\varepsilon \partial [\rho_\beta S_\beta (1 - C_\beta)] / \partial t + \nabla \cdot [\rho_\beta \mathbf{V}_\beta (1 - C_\beta)] = \nabla \cdot [\rho_\beta \mathbf{D}_\beta \cdot \nabla (1 - C_\beta)] - K_\beta \quad (3.2)$$

Dans la phase non aqueuse :

$$\varepsilon \partial (\rho_\gamma S_\gamma C_\gamma) / \partial t = \rho_\gamma \alpha (C_\gamma - C_{eq}) \quad (3.3)$$

$$\varepsilon \partial [\rho_\gamma S_\gamma (1 - C_\gamma)] / \partial t = K_\beta \quad (3.4)$$

Où K_β est le terme d'échange d'eau entre la phase aqueuse et la phase non aqueuse, C_{eq} correspond à la concentration d'équilibre du polluant dans la phase aqueuse, c'est-à-dire la concentration maximale de polluant qui peut se dissoudre dans le cas d'une bulle d'hydrocarbure pur (monocomposant) plongée dans de l'eau.

Le transport de la phase non aqueuse par l'eau en écoulement se fait grâce aux trois mécanismes suivants :

- l'échange de masse à l'interface de contact eau-NAPL,
- la dispersion,
- la convection.

Les hypothèses simplificatrices considérées lors de cette étude sont les suivantes :

$$\partial \varepsilon / \partial t = 0 \quad (3.5)$$

$$\rho_\beta \cong c^{te} \text{ et } \rho_\gamma \cong c^{te} \quad (3.6)$$

$$\mathbf{V}_\gamma = 0 \quad (3.7)$$

En considérant ces hypothèses et en prenant en compte la relation $S_\beta + S_\gamma = 1$, on obtient par la combinaison des équations (3.1), (3.2), (3.3) et (3.4), les équations suivantes :

$$\varepsilon \partial S_\gamma / \partial t = \alpha (\rho_\beta / \rho_\gamma) (C_\beta - C_{eq}) \quad (3.8)$$

$$\varepsilon (1 - S_\gamma) (\partial C_\beta / \partial t) + \nabla \cdot (\mathbf{V}_\beta C_\beta) - \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla C_\beta) = -\alpha (C_\beta - C_{eq}) \quad (3.9)$$

Ainsi, le problème de la dissolution d'un NAPL en milieu poreux, à l'échelle de Darcy, est décrit par le système d'équations suivantes complétées par la loi de Darcy :

$$\begin{aligned} \varepsilon \partial S_\gamma / \partial t &= \alpha (\rho_\beta / \rho_\gamma) (C_\beta - C_{eq}) \\ \varepsilon (1 - S_\gamma) (\partial C_\beta / \partial t) + \nabla \cdot (\mathbf{V}_\beta C_\beta) - \nabla \cdot (\mathbf{D} \nabla C_\beta) &= -\alpha (C_\beta - C_{eq}) \\ \mathbf{V}_\beta &= -[\mathbf{K}(\nabla P_\beta - \rho_\beta \mathbf{g})] / \mu_\beta \end{aligned} \quad (3.10)$$

\mathbf{K} est le tenseur de perméabilité effective, considéré ici comme sphérique ; C_β est la fraction massique du polluant dans l'eau.

○ Conditions aux limites et conditions initiales

Les conditions aux limites correspondant aux conditions expérimentales sont les suivantes :

$$\text{Pour } x=0, \begin{cases} \mathbf{V} \cdot \mathbf{n} = \text{Vitesse de Darcy} = Q/A \\ C = 0 \end{cases} \quad (3.11)$$

$$\text{Pour } x=L, \begin{cases} p = p_{atm} \\ \nabla C \cdot \mathbf{n} = 0 \text{ dans } \nabla \cdot (\rho \mathbf{D} \cdot \nabla C) \end{cases} \quad (3.12)$$

Q est le débit donné par la pompe, A est la section du milieu poreux, \mathbf{n} est le vecteur unitaire normal sortant du domaine discrétisé et P_{atm} est la pression atmosphérique.

Comme précisé dans le chapitre 2, le milieu contenant du NAPL piégé est mis au repos pendant 24 heures. Compte tenu de ce délai d'attente, nous supposons que les phases aqueuse et non aqueuse se trouvent à l'équilibre dans tout le milieu poreux au temps initial de la dissolution. Nous avons donc les conditions initiales suivantes :

$$\text{à } t = 0 : \quad C = C_{eq} \text{ et } S_\gamma = S_{or} \quad (3.13)$$

○ Méthodes de résolution des équations

Dans un premier temps, nous avons utilisé un outil numérique développé par Quintard (2003) pour la modélisation à l'échelle de Darcy du problème de la dissolution de NAPL. Dans ce code, le système d'équations a été résolu par la méthode des volumes finis sur un maillage

monodimensionnel. Les détails du modèle numérique sont présentés dans Radilla (1997). De par sa structure, ce code 1D ne nous a pas permis d'effectuer des simulations numériques sur des milieux poreux hétérogènes bidimensionnels. Le système d'équations a donc été résolu numériquement à l'aide du code de calcul FEMLAB qui utilise la méthode des éléments finis. Ces deux méthodes de résolution ont donné des résultats identiques pour les simulations 1D. Les résultats de simulations numériques présentés ici sont ceux obtenus avec le code de calcul FEMLAB. FEMLAB, distribué par COMSOL®, est un environnement interactif pour la modélisation et la résolution de diverses sortes de problèmes physiques basés sur les équations aux dérivées partielles (EDP).

3.3 Les paramètres du modèle

3.3.1 Coefficients de dispersion

- **Etude bibliographique**

Le coefficient de dispersion est la composante du tenseur de dispersion \mathbf{D} symétrique, du deuxième ordre, dans l'équation de dispersion, qui dépend des propriétés de la matrice poreuse et de la vitesse de déplacement du fluide. En général, dans les écoulements tridimensionnels, on diagonalise le tenseur de dispersion, ses composantes principales étant appelées coefficients de dispersion longitudinaux, D_L (dans le sens de l'écoulement) et transversaux, D_T (dans les deux directions orthogonales à la vitesse).

Dans la littérature, on trouve le coefficient de dispersion sous différentes expressions. Lorsque la dispersion cinématique est prédominante ou dans le domaine de dispersion cinématique pure, on admet généralement les relations suivantes (de Marsily, 1994) :

$$D_L = a_L |\mathbf{V}| \quad (3.14)$$

$$D_T = a_T |\mathbf{V}| \quad (3.15)$$

a_L et a_T , homogènes à une longueur, sont appelés respectivement les dispersivités longitudinale et transversale.

On peut aussi adopter une forme plus générale des coefficients de dispersion, prenant en compte explicitement le coefficient de diffusion moléculaire D_m , pour étendre la validité du modèle du côté des faibles nombres de Péclet, où la vitesse de Darcy est faible (de Marsily, 1994) :

$$D_L = \varepsilon D_m + a_L |\mathbf{V}| \quad (3.16)$$

$$D_T = \varepsilon D_m + a_T |\mathbf{V}| \quad (3.17)$$

Pour Van Genuchten et Alves (1982), le coefficient de dispersion est de la forme suivante :

$$D_L = D_m + a_L |v| \quad (3.18)$$

$$D_T = D_m + a_T |v| \quad (3.19)$$

Cependant, ces expressions ont été obtenues pour la dispersion passive. En présence d'une source de polluants piégés, on peut avoir un comportement différent. Il faut noter que les coefficients de dispersion considérés dans la littérature (3.16, 3.17, 3.18 et 3.19) n'ont pas forcément la même définition. C'est-à-dire qu'ils sont définis à un coefficient multiplicatif ε près. Ceci doit être pris en compte d'une part dans l'analyse de la valeur du coefficient de dispersion et d'autre part dans l'écriture du terme diffusif de l'équation de transport.

Dans des cellules unitaires bidimensionnelles périodiques comportant une phase polluante piégée (dispersion active), Quintard et Whitaker (1994) ont obtenu l'expression suivante du coefficient de dispersion longitudinal :

$$D_L/D_m = a + bPe^n \quad (3.20)$$

a, b et n dépendant significativement de la saturation en polluant.

Dans leurs travaux, Quintard et Whitaker (1994) puis Radilla (1997) (dans des cellules bi- et tridimensionnelles) montrent que pour de faibles nombres de Péclet ($Pe < 1$), la diffusion moléculaire est dominante sur la convection (figure 3.1).

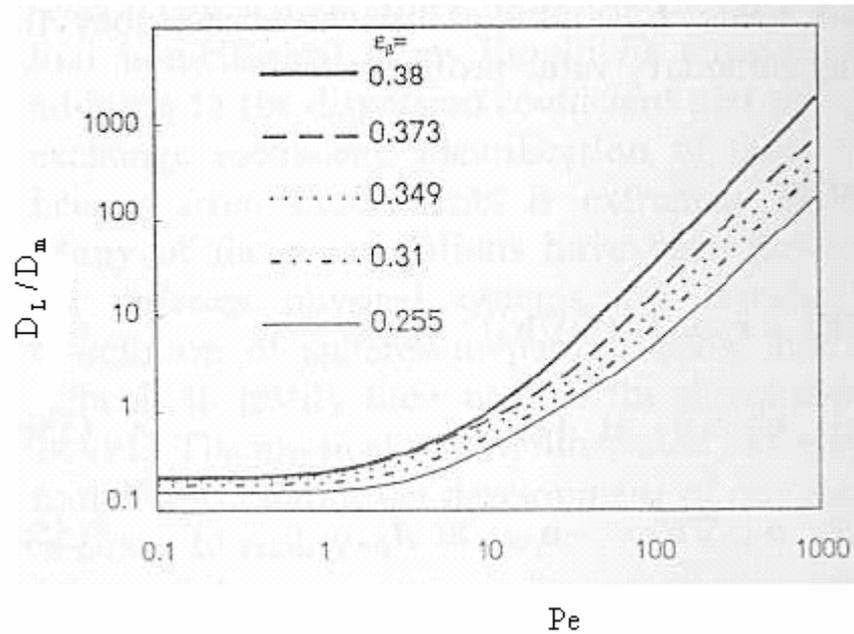


Figure 3.1 : Coefficient de dispersion longitudinal en fonction du nombre de Péclet (Quintard et Whitaker, 1994).

Radilla (1997) montre également, qu'il faut atteindre de fortes valeurs du nombre de Péclet ($Pe > 10$) pour que l'orientation d'un globule de polluant par rapport à l'écoulement de l'eau ait une influence sensible sur le rapport D_L/D_m (voir Radilla, 1997, pour plus de détails).

Le tenseur de dispersion dépend donc de la vitesse d'écoulement, de la fraction volumique de la phase aqueuse, de l'aire interfaciale phase aqueuse-phase non aqueuse et de la diffusion moléculaire du polluant.

- **Choix de notre étude**

Dans notre étude expérimentale, les vitesses d'écoulement sont très faibles (de l'ordre de 10^{-6} m/s), ce qui se traduit par de faibles nombre de Péclet ($Pe \leq 1$ dans les grès et $Pe \leq 7$ dans le sable). Pour ces valeurs du nombre de Péclet, nous pouvons considérer que nous sommes dans le domaine où la diffusion moléculaire prime sur la convection. La contribution de la convection dans le tenseur de dispersion peut donc être négligée.

De ce fait, nous avons opté pour un coefficient de dispersion longitudinal égal au coefficient de diffusion moléculaire ($D_m = 10^{-9}$ m²/s pour le couple eau / TCE).

3.3.2 Coefficient de transfert de masse

Le coefficient de transfert de masse dépend de plusieurs facteurs cités au chapitre 1. Différentes corrélations, tirées de la littérature, du coefficient de transfert de masse sont présentées dans le tableau 1.3. La plupart de ces corrélations ont été obtenues à l'échelle de Darcy.

Plusieurs choix peuvent être possible pour la détermination de α . Radilla (1997) montre dans ses recherches que c'est la distance entre amas de la phase polluante piégée qui est pertinente pour l'estimation de l'ordre de grandeur du coefficient d'échange. Aussi, si on admet les ordres de grandeurs suivants pour la taille caractéristique (l) décrivant la distance entre amas de phase organique piégée, pour un milieu macroscopiquement homogène (Côme *et al.*, 2005), on a :

$$l \approx 10^{-6} \text{ à } 10^{-3} \text{ m} \text{ soit } \alpha^{-1} \approx 10^{-3} \text{ à } 10^3 \text{ s}$$

Les corrélations de α utilisées par Côme *et al.* (2005) sont fonction de la saturation et s'expriment comme suit :

$$\alpha = a (S_o / S_{or}) \quad (3.21)$$

$$\alpha = a (S_o / S_{or})^2 \quad (3.22)$$

où a est une constante, S_o est la saturation en polluant et S_{or} est la saturation résiduelle en polluant. α est exprimé en s^{-1} . Dans cette étude, α peut être aussi considéré comme une constante.

Dans notre étude, l'utilisation de α constant, dans un premier temps, n'a pas permis de décrire correctement nos expériences de dissolution en milieux poreux. Aussi, nous avons opté pour une corrélation du coefficient de transfert de masse de la forme :

$$Sh = a Re^b \theta^c Sc^d \quad (3.23)$$

Sh est le nombre de Sherwood, Re le nombre de Reynolds, Sc le nombre de Schmidt et θ la fraction volumique du polluant. a , b , c et d sont des constantes.

Cette forme de corrélation est celle utilisée par Miller *et al.* (1990) (Tableau 1.3). Nous avons opté pour cette corrélation, d'une part parce qu'elle est la plus simple et d'autre part, parce

qu'elle tient compte du nombre de Reynolds, de l'influence de la présence de globule de polluant dans le milieu poreux (Sc) et de la fraction volumique du polluant (θ). C'est également la corrélation la mieux adaptée à nos milieux, car certaines corrélations (tableau 1.3) utilisent un coefficient d'uniformité (U) qui ne s'applique qu'aux milieux non consolidés. Cependant, dans nos expériences, nous n'avons pas fait une étude de l'influence de la vitesse de Darcy sur la dissolution, Re et Sc restent donc constants. La relation 3.23 nous donne :

$$Sh = A\theta^c \quad (3.24)$$

Cette forme de corrélation conduit à un coefficient de transfert de masse de la forme :

$$\alpha = B\theta^c \quad (3.25)$$

$$\text{Avec } \alpha = D_m Sh / d_p^2 \quad (3.26)$$

La corrélation choisie est donc fonction de la saturation en polluant.

Imhoff *et al.* (1998) montrent que B est une fonction des propriétés du milieu poreux, du coefficient de diffusion moléculaire du NAPL dans l'eau, des propriétés de la phase aqueuse incluant la vitesse de Darcy et de la fraction volumique initiale de NAPL. L'exposant c est fonction des propriétés du milieu poreux.

3.4 Estimation des coefficients de transfert de masse

L'objectif de ce paragraphe est de trouver un coefficient de transfert de masse α à l'aide d'un calage des courbes de concentration en polluant dans les effluents des données expérimentales à nos résultats de simulation directe, tout en ayant des champs de saturation semblables à nos expériences.

3.4.1 Grès

✓ Estimation de α

Nous nous proposons d'estimer α dans les différentes expériences effectuées dans des milieux gréseux. Pour cela, l'estimation du coefficient de transfert de masse dans les grès s'est

fait dans un premier temps en utilisant des coefficients $c < 1$ (avec $\alpha = B\theta^c$) comme ceux utilisés dans la littérature (tableau 1.3, relation 1.18). Nous constatons que ces coefficients de transfert de masse conduisent à des échanges trop importants avec des fronts de saturations abrupts qui tendent rapidement vers zéro (figures 3.2 et 3.3).

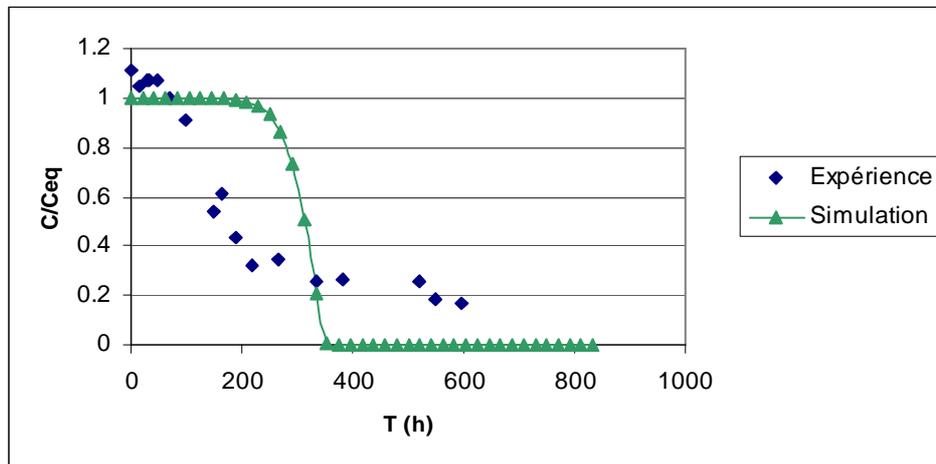


Figure 3.2: Evolution de la concentration en polluant dans les effluents lors de la dissolution avec $\alpha = 0,002.\theta^{0,42}$ (Grès 2)

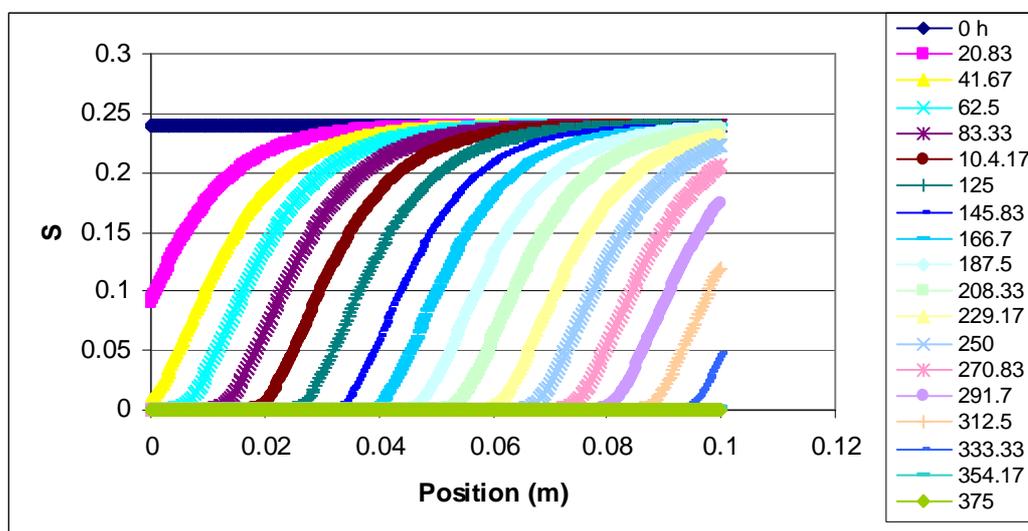


Figure 3.3: Evolution des champs de saturation lors de la saturation pour $\alpha = 0,002.\theta^{0,42}$ (Grès 2)

L'utilisation d'exposant $c > 1$ permet d'avoir des fronts de saturation plus étalés (ce qui est le cas de nos expériences) avec des échanges plus faibles. A partir de ces observations, le calage s'est fait en modifiant les paramètres B et c (avec $c > 1$) et en cherchant à minimiser les écarts entre les courbes de concentration dans les effluents expérimentaux et numériques par la méthode des moindres carrés. Un exemple d'écarts obtenus pour le grès 2 apparaît dans le tableau 3.1.

c \ B	0,42	1	2	3	3,33	4
0,002	1,27	0,77	2,56	2,75	2,76	2,76
0,003	1,33	0,71	2,47	2,75	2,758	2,76
0,1	1,37	1,37	0,47	2,41	2,64	2,74
13	nd	1,37	1,36	0,79	0,38	1,71
20	nd	1,36	1,36	0,97	0,42	1,44
200	nd	nd	1,37	1,35	1,16	0,4

Tableau 3.1 : Ecart entre les résultats de l'évolution des concentrations en polluant dans les effluents des données expérimentales et des simulations numériques (Grès 2) obtenus par la

$$\text{méthode des moindres carrés : } \left[\sum_{i=1}^n (C_{\text{exp}_i} - C_{\text{cal}_i})^2 \right]^{1/2}$$

Nous rappelons que nous cherchons également à obtenir un comportement des champs de saturation semblables aux champs de saturation expérimentaux. Cette démarche demande un grand nombre de simulations.

Les données des différentes expériences sont présentées dans le tableau 3.2.

	Grès 1	Grès 2
Longueur (m)	0,1	0,1
Vitesse de Darcy (m/s)	$6,98.10^{-6}$	$4,65.10^{-6}$
Re	$9,76.10^{-4}$	$4,4.10^{-4}$
Pe	1	0,48
Porosité	0,23	0,16
Diamètre de grain (mm)	0,0327	0,0151
Saturation initiale en TCE	0,46	0,24

Tableau 3.2 : Caractéristiques des expériences effectuées dans des milieux poreux de type gréseux

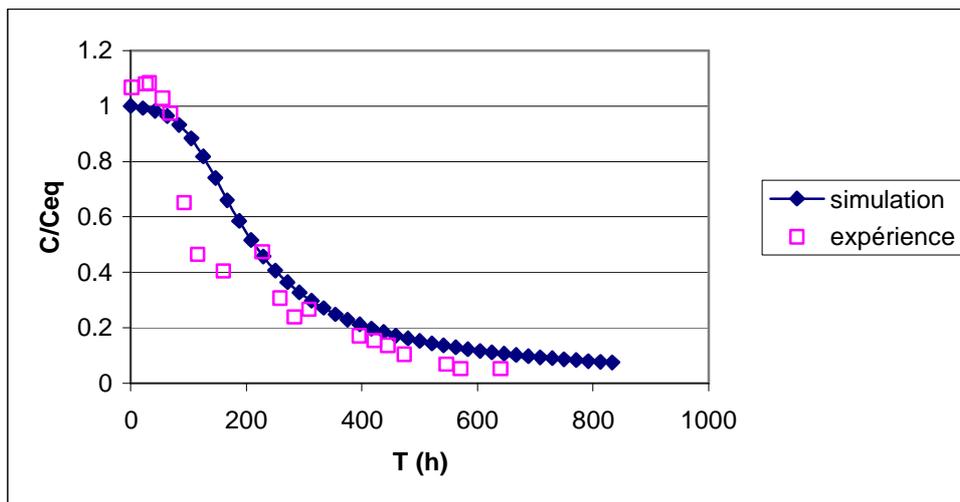
Le calage des données numériques aux données expérimentales permet d'obtenir les corrélations suivantes du coefficient de transfert de masse :

$$\text{Pour le Grès 1 : } \alpha = 299. \theta^6 \quad (3.27)$$

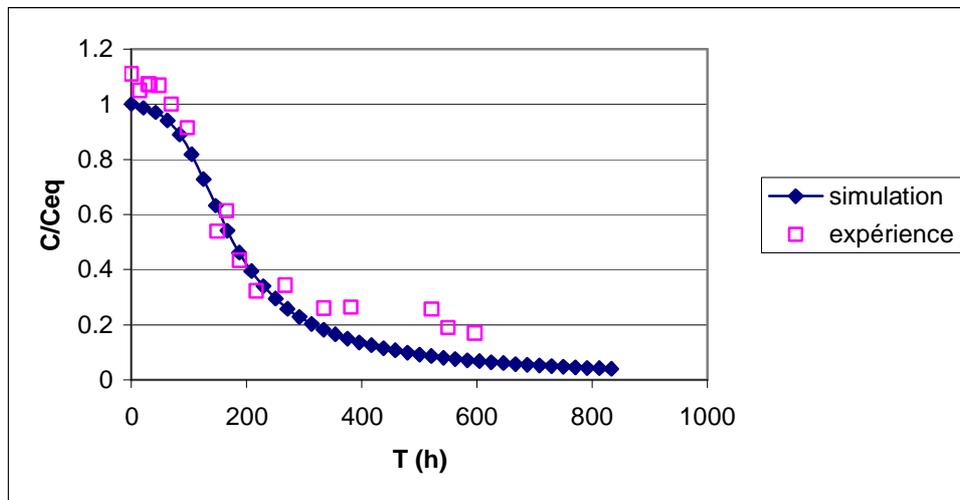
$$\text{Pour le Grès 2 : } \alpha = 13. \theta^{3,33} \quad (3.28)$$

Les résultats de simulation sont comparés à ceux obtenus expérimentalement dans les figures 3.4 et 3.5. Nous constatons que l'évolution de la concentration en polluant dans les effluents obtenue par simulation (figure 3.4) décrit de manière satisfaisante la phénoménologie des courbes expérimentales. Les champs de saturation obtenus (figure 3.5) sont étalés avec un comportement semblable aux données expérimentales. Cependant, nous n'arrivons pas à avoir un calage parfait des champs de saturations du fait qu'il est illusoire de caler les champs de saturation très hétérogènes de nos expériences avec une simulation faite à partir de saturation moyenne. Il faudrait imposer comme condition initiale le vrai champ de saturation résiduelle obtenu dans les expériences. Notons que les mesures de saturation dont nous disposons correspondent à une valeur moyenne de celle-ci dans un volume défini par le diamètre de la colonne expérimentale et par la section des collimateurs de l'appareil de mesure (Radilla, 1997). La distribution spatiale des amas de polluants dans la colonne est donc complètement inconnue, au vu des profils de saturation. La répartition hétérogène du polluant dans le milieu

poreux entrainerait des zones moins saturées en polluant que d'autres et donc plus perméables à l'eau conduisant à des cheminements préférentiels qui pourrait expliquer les résultats obtenus. Cette hétérogénéité de saturation pourrait venir de l'hétérogénéité du milieu poreux, tout ceci n'étant pas pris en compte dans la simulation. Les résultats obtenus sont néanmoins acceptables.

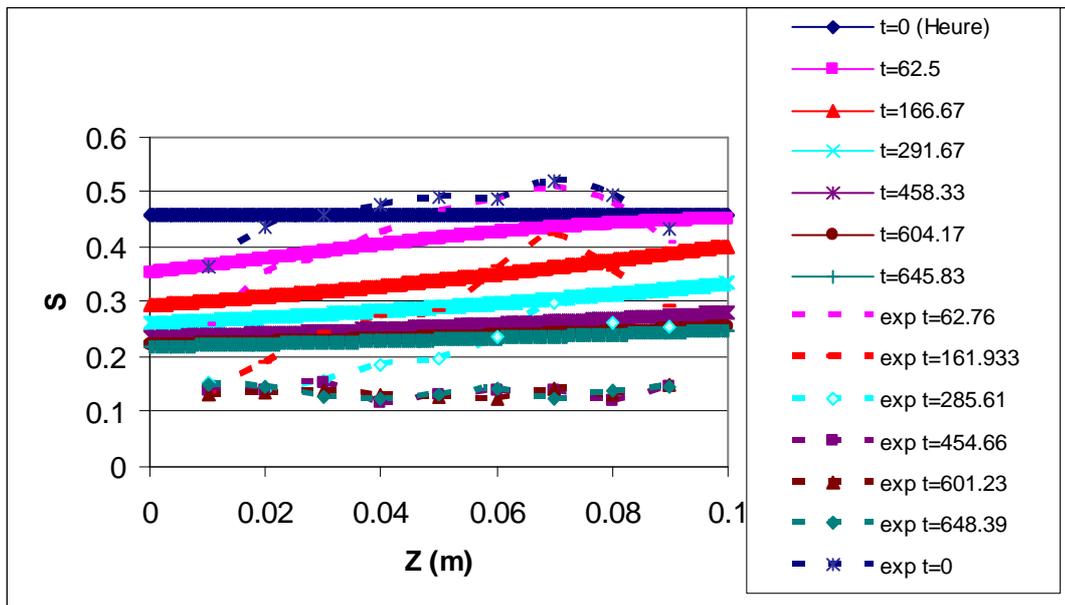


(A) Grès 1

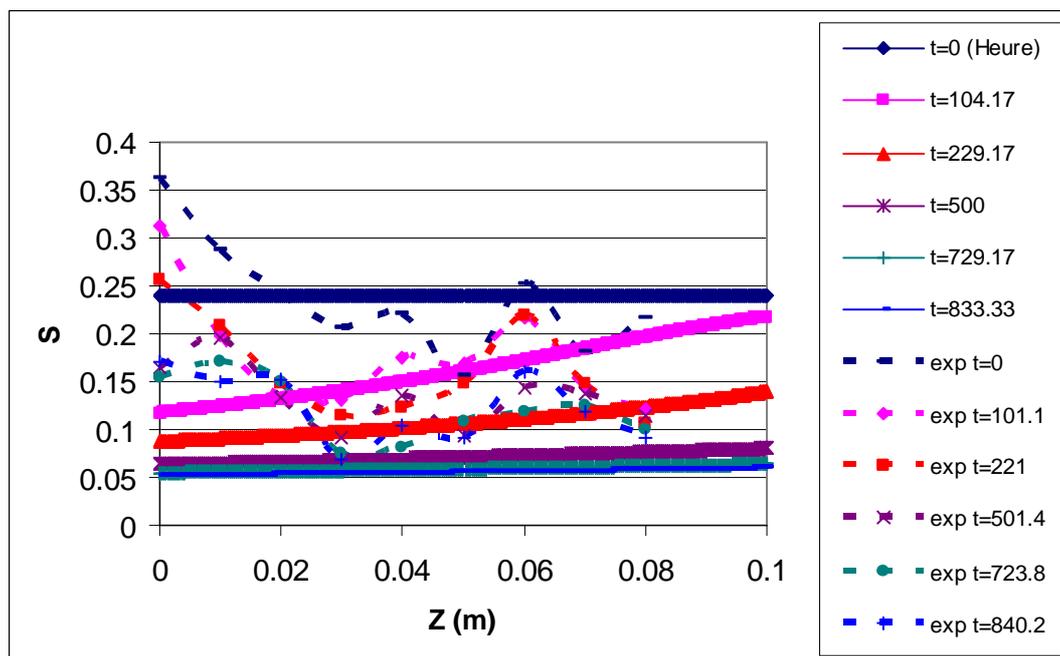


(B) Grès 2

Figure 3.4 : Evolution de la concentration en polluant dans les effluents lors de la dissolution



(A) Grès 1



(B) Grès 2

Figure 3.5 : Evolution des champs de saturation dans les grès 1 et 2 lors de la dissolution.

Traits pleins : données obtenues par simulation numérique

Traits discontinus: données expérimentaux

✓ Comparaison des résultats

Dans la figure 3.6, nous avons tracé l'évolution temporelle du coefficient de transfert de masse pour les deux expériences que nous avons simulées ainsi que l'expérience effectuée par Radilla (1997) sur du sable. On note que le coefficient de transfert de masse dans le sable est nettement supérieur à ceux obtenus dans les milieux gréseux.

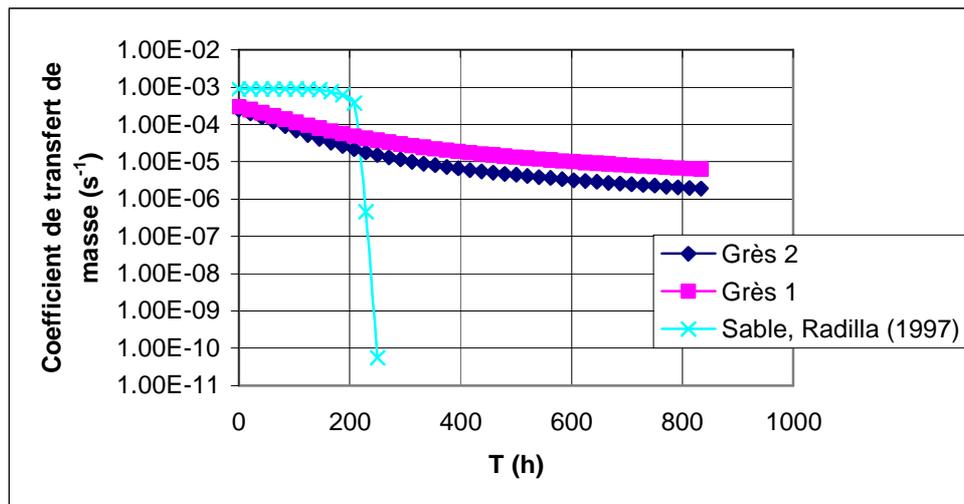


Figure 3.6 : Evolution du coefficient de transfert de masse lors de la dissolution dans les milieux gréseux et sableux étudiés

En effet, l'échange de masse dans le sable est très important lors de la dissolution. Ces résultats montrent le faible échange de masse qui se produit dans les grès naturels et confirme l'hypothèse faite au chapitre 2 (la répartition homogène du polluant dans le sable, et la forte perméabilité du milieu sableux favorise l'échange de masse entre les phases). Il faut noter que l'expérience de Radilla (1997) sur le sable s'est faite avec des vitesses de Darcy plus élevées ($1,157 \cdot 10^{-5}$ m/s) que celles utilisées dans nos expériences.

3.4.2 Milieux stratifiés

✓ Estimation de α

Dans nos milieux gréseux, les grès sont semblables à ceux utilisés précédemment (grès_{GS2} \approx grès 2 et grès_{GS3} \approx grès 1, voir tableau 2.5), les porosités sont semblables et les perméabilités sont de même ordre de grandeur. Nous cherchons donc à simuler le comportement des milieux stratifiés à partir des grès utilisés précédemment :

$$\alpha_{\text{grès}_{GS2}} = \alpha_{\text{grès}2} \quad (3.29)$$

$$\alpha_{\text{grès}_{GS3}} = \alpha_{\text{grès}1} \quad (3.30)$$

Le coefficient de transfert de masse dans le sable de nos milieux stratifiés est considéré proche des coefficients utilisés dans la littérature :

$$\alpha_{\text{sable}_{GS}} = \alpha_{\text{littérature}} = B_s \theta^{c_s} \quad (3.31)$$

Pour le GS2, en exemple, dans un premier temps, nous cherchons un calage des résultats en modifiant les coefficients B_s et c_s tout en gardant l'expression (3.29) pour le grès.

A partir de ces considérations, des simulations numériques ont été effectuées et donnent des résultats très éloignés de nos résultats expérimentaux (figure 3.7). La seule modification de $\alpha_{\text{sable}_{GS}}$ ne permet pas un calage satisfaisant. En effet, les échanges de masse obtenus sont trop importants comparés à nos résultats. Nous faisons donc le choix de prendre, pour le sable du milieu stratifié GS2, la relation suivante :

$$\alpha_{\text{sable}} = B_s \theta^{3,33} \quad (3.32)$$

Cela permet d'avoir des champs de saturation étalés dans le sable.

Pour le grès, nous conservons l'exposant obtenu pour le grès 2, mais nous nous permettons la modification de la constante B_G :

$$\alpha_{\text{grès}} = B_G \theta^{3,33} \quad (3.33)$$

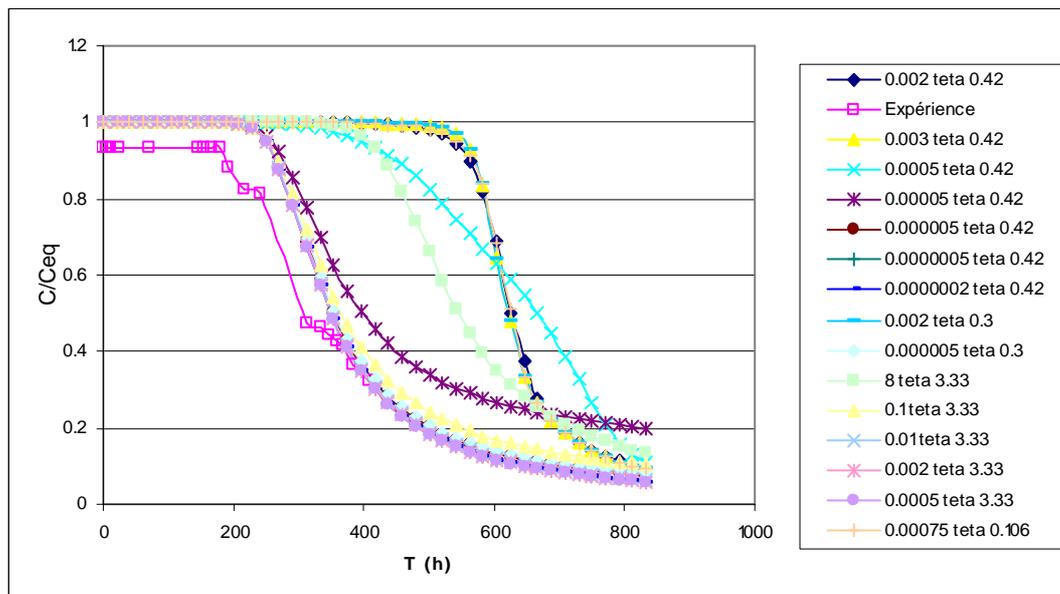


Figure 3.7 : Exemple d'échantillon de simulation de l'évolution de la concentration en polluant dans les effluents pour différents choix de corrélation pour le sable $\alpha_{\text{sable}_{\text{GS}}} = B_s \theta^{c_s}$ (milieu GS2)

Puis une procédure de minimisation des écarts entre les courbes de concentration en polluant dans les effluents expérimentaux et numériques par la méthode des moindres carrés est effectuée comme précédemment, tout en cherchant à obtenir le même comportement des champs de saturation expérimentaux et numériques.

Les données utilisées pour l'étude de la dissolution de TCE dans les milieux stratifiés sont présentées dans le tableau 3.3.

Le calage des données expérimentales aux données numériques a été possible avec les corrélations du coefficient de transfert de masse de la forme suivante :

Pour le GS2 :

$$\alpha_{\text{sable}} = 8 \cdot \theta^{3,33}$$

$$\alpha_{\text{grès}} = 0,3 \cdot \theta^{3,33} \quad (3.34)$$

La même démarche conduit à la corrélation suivante pour le milieu stratifié GS3.

Pour le GS3 :

$$\alpha_{\text{sable}} = 10.\theta^{3,33}$$

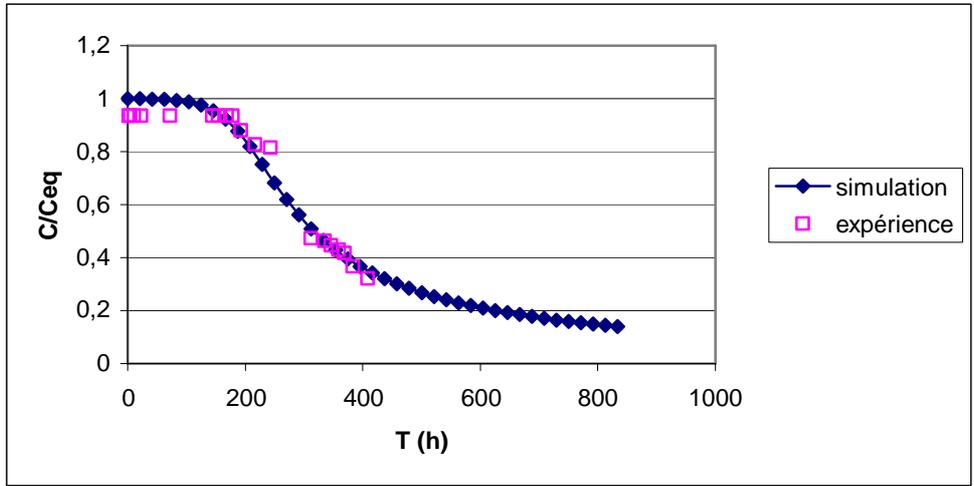
$$\alpha_{\text{grès}} = 1151.\theta^6 \quad (3.35)$$

	GS2	GS3
Longueur (m)	0,15	0,15
Vitesse de Darcy (m/s)	$4,65.10^{-6}$	$6,98.10^{-6}$
Re _{grès}	$1,97.10^{-4}$	$6,61.10^{-4}$
Re _{sable}	$3,67.10^{-3}$	$6,42.10^{-3}$
Pe _{grès}	0,22	0,66
Pe _{sable}	4,03	6,42
Porosité Grès	0,17	0,21
Porosité sable	0,35	0,3
d _p Grès (mm)	0,0072	0,0199
d _p sable (mm)	0,276	0,276
S _{initiale} en TCE		
Strate 1	0,6	0,54
Strate 2	0,15	0,36
Strate 3	0,35	0,35
Strate 4	0,15	0,33
Strate 5	0,2	0,25

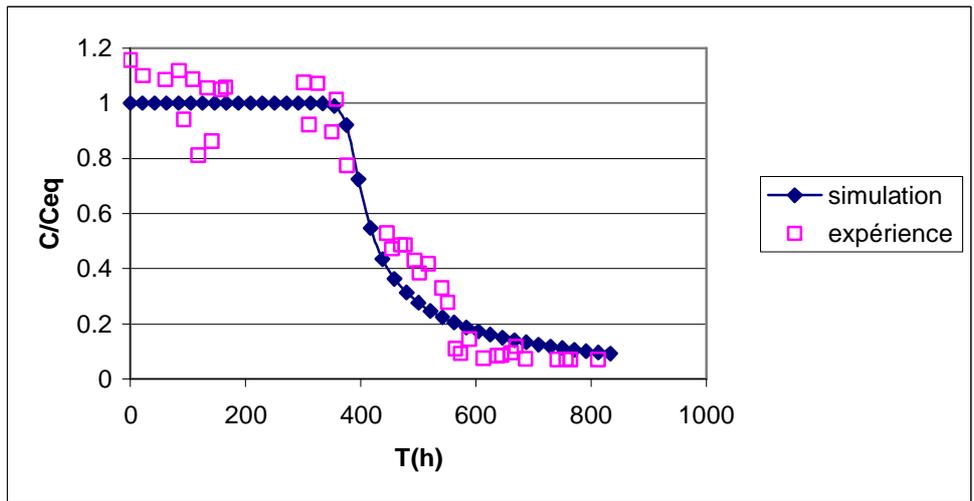
Tableau 3.3 : Caractéristiques des différents milieux hétérogènes stratifiés

Il faut noter que le sable utilisé dans les différents milieux stratifiés étant le même, nous avons choisi l'exposant $c = 3,33$ aussi bien pour le sable du GS2 et pour le sable du GS3 avec des B_s (relation 3.32) proches.

L'évolution de la concentration en polluant dans les effluents obtenue à partir des simulations numériques suit une tendance analogue à la courbe expérimentale (figure 3.8). Les différentes étapes de dissolution sont bien représentées. Les champs de saturations obtenus (figure 3.9) sont également acceptables.

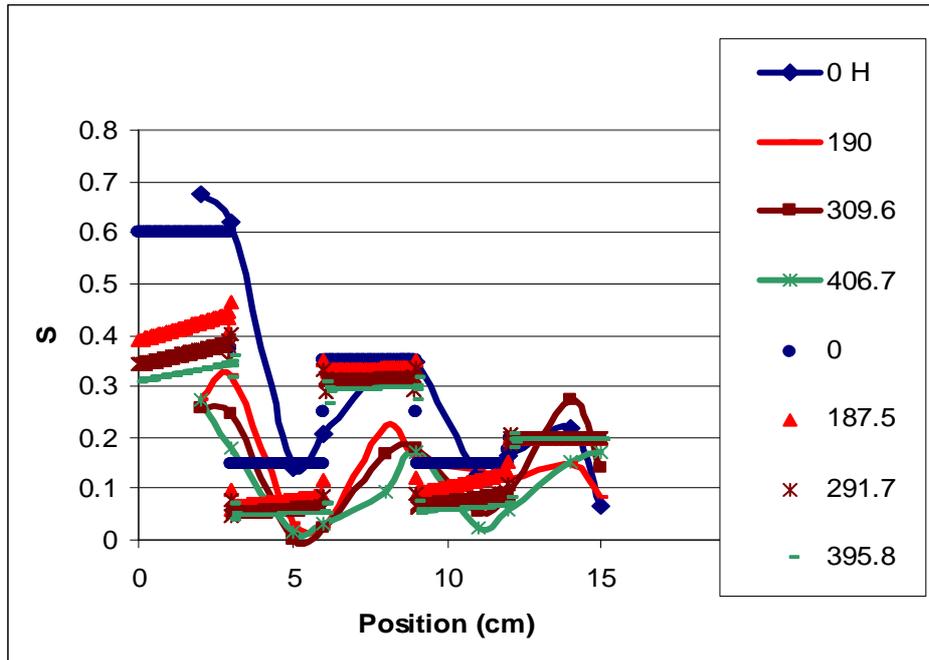


(A) GS2

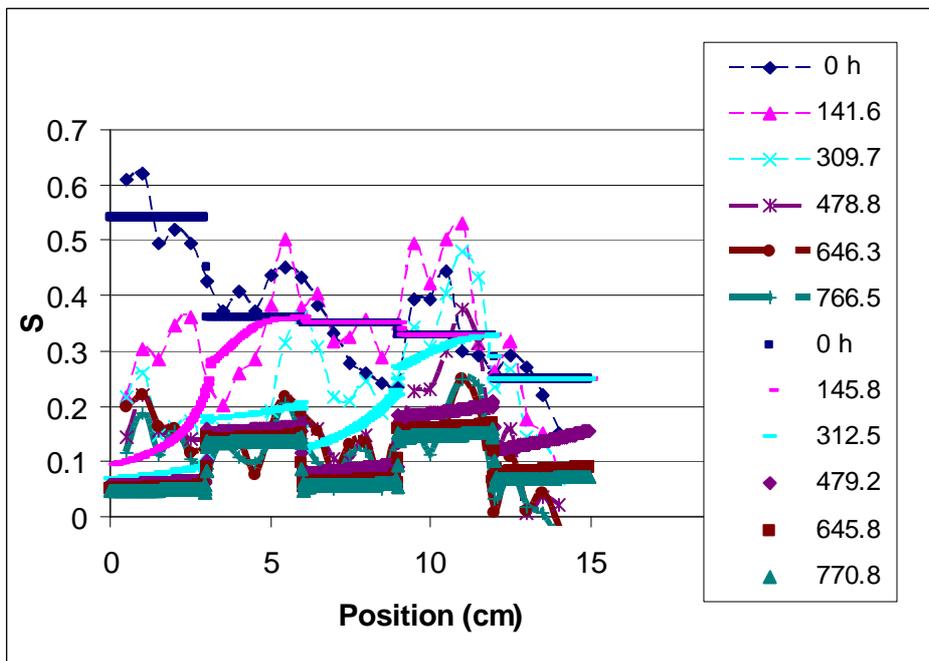


(B) GS3

Figure 3.8: Evolution de la concentration en polluant lors de la dissolution dans les milieux stratifiés. (A) Milieu stratifié GS2. (B) Milieu stratifié GS3



(A) GS2



(B) GS3

Figure 3.9 : Evolution des champs de saturation dans les milieux GS2 et GS3 lors de la dissolution. Traits pleins : données obtenues par simulation numérique.

Traits discontinus : données expérimentaux

✓ Estimation d'un coefficient de transfert de masse équivalent α^*

Nous considérons maintenant les milieux stratifiés comme des milieux homogènes équivalents (figure 3.10).

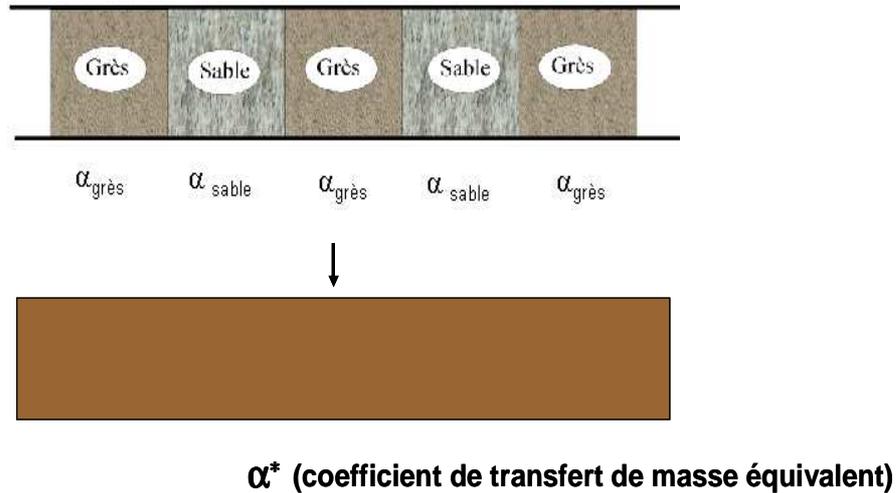


Figure 3.10: Milieu homogène équivalent

Nous cherchons à avoir un coefficient de transfert de masse équivalent (α^*) pour ces milieux homogènes équivalents. Pour cela, la saturation résiduelle en polluant et la porosité dans ces milieux sont obtenus par :

$$S_{or}^* = \{\epsilon \cdot S_{or}\} / \{\epsilon\} \quad (3.36)$$

$$\epsilon^* = \{\epsilon\} \quad (3.37)$$

{ } représente une moyenne volumique.

Le coefficient de transfert de masse équivalent, α^* , est obtenu par calage avec une démarche analogue à celle utilisée précédemment.

Les données utilisées pour estimer le coefficient de transfert équivalent sont présentées dans le tableau 3.4.

	GS2	GS3
Longueur (m)	0,15	0,15
Vitesse de Darcy (m/s)	$4,65.10^{-6}$	$6,98.10^{-6}$
Porosité moyenne	0,242	0,246
S _{initiale} moyenne en TCE	0,25	0,36

Tableau 3.4 : Caractéristiques des différents milieux homogènes équivalents

Les coefficients de transfert de masse équivalents obtenus pour les milieux stratifiés GS2 et GS3 considérés comme homogènes sont :

$$\alpha_{GS2} = 300.\theta^5 \quad (3.38)$$

$$\alpha_{GS3} = 45.\theta^{4,33} \quad (3.39)$$

Nous constatons dans les figures (3.11 à 3.13) que les calages sont acceptables et que le coefficient de transfert de masse équivalent pour les milieux poreux stratifiés n'est pas une simple moyenne des coefficients de transfert de masse des milieux stratifiés (figure 3.14).

Des études plus poussées doivent être entreprises pour trouver une meilleure estimation de ce coefficient de transfert de masse équivalent. En effet, Mabilia *et al.* (2003) utilisent la méthode de prise de moyenne volumique pour la mise à l'échelle de la dissolution de NAPL en milieu stratifié avec l'écoulement perpendiculaire aux strates. Leur travail conduit à une équation de dissolution à grande échelle ayant une structure identique à un modèle non équilibre. Dans leur étude, le coefficient d'échange équivalent est calculé dans certains cas particuliers.

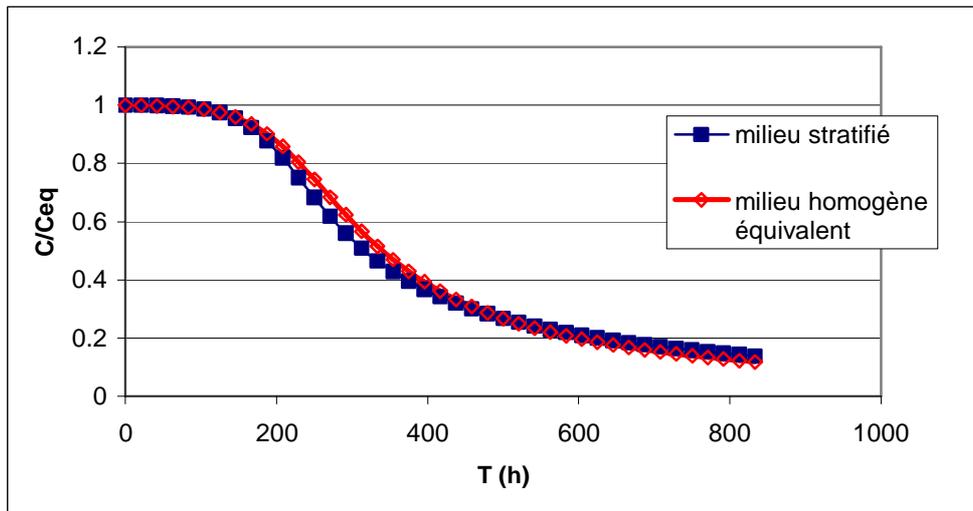


Figure 3.11 : Evolution de la saturation en polluant dans les effluents (milieu homogène équivalent GS2)

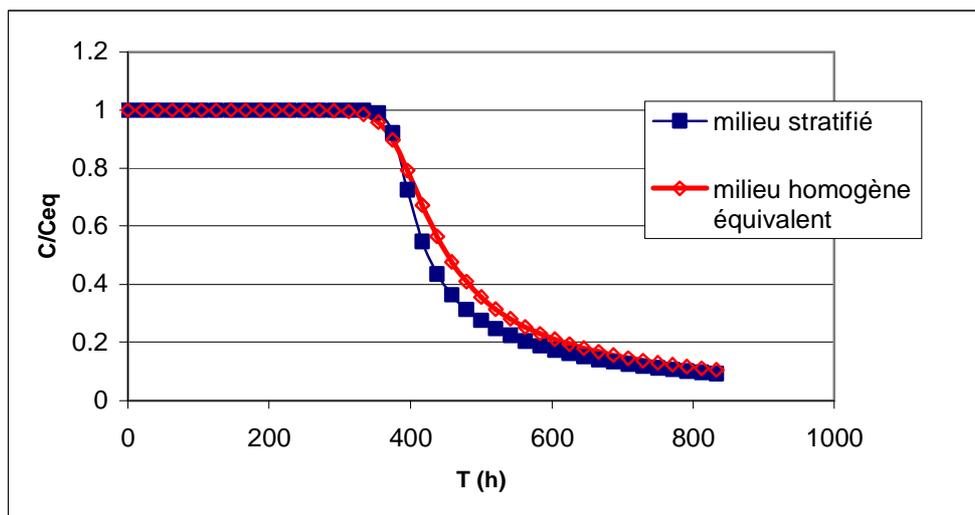
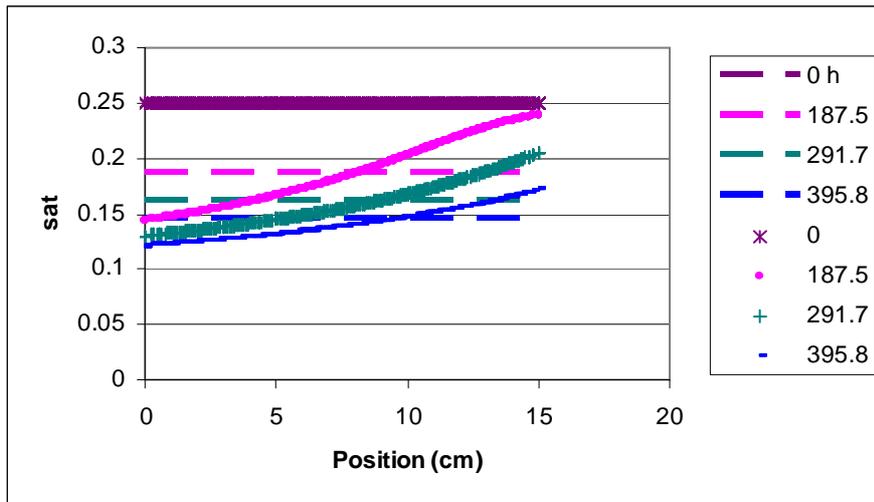


Figure 3.12 : Evolution de la saturation en polluant dans les effluents (milieu homogène équivalent GS3).



(A) GS2

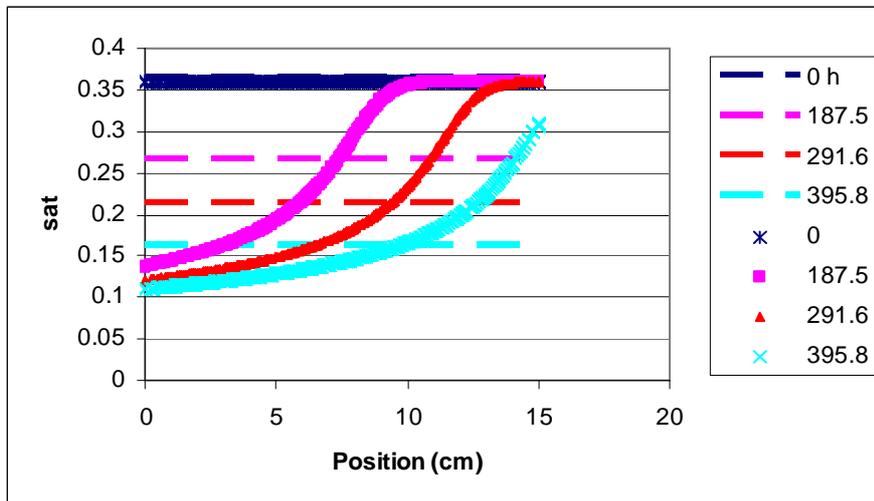


Figure 3.13 : Evolution des champs de saturation lors de la dissolution dans les milieux homogènes équivalents comparés aux milieux stratifiés GS2 et GS3 correspondants.

Trait discontinu : saturation moyenne dans le milieu stratifié

Symbole : Champs de saturation dans le milieu homogène équivalent

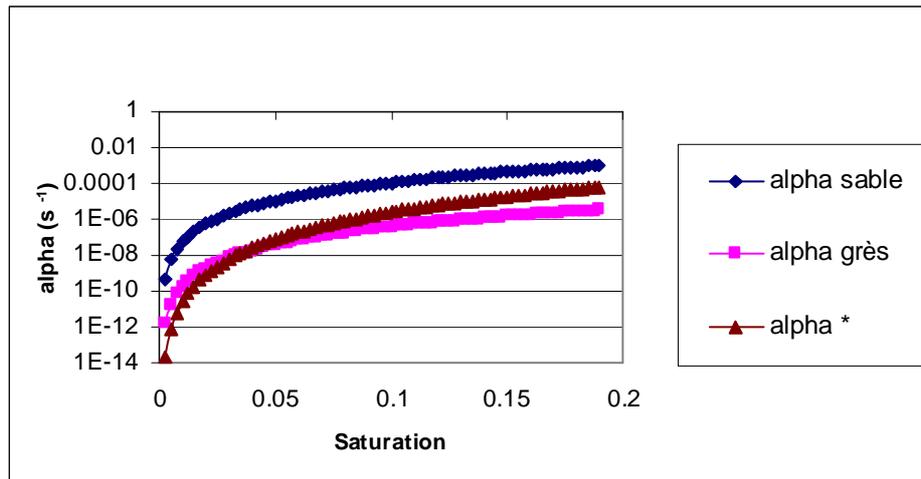


Figure 3.14 : Exemple d'évolution du coefficient de transfert de masse en fonction de la saturation dans le sable, le grès du milieu GS2 et dans le milieu homogène équivalent correspondant au milieu GS2

3.5 Comparaison des valeurs de α avec les résultats de la littérature

Pour comparer nos résultats en terme de coefficient de transfert de masse avec les autres résultats de la littérature, nous avons représenté la variation du nombre de Sherwood en fonction de la fraction volumique du polluant (figure 3.15).

Les valeurs de α obtenues dans nos expériences sont très différentes des autres valeurs publiées dans la littérature. Les conditions expérimentales ont une grande influence sur les valeurs obtenues pour α et conditionnent la répartition des amas piégés dans le milieu.

En effet, l'utilisation de NAPL différents (Miller *et al.*, 1990) utilisent du Toluène et Saba et Illangasekare (2000), du Para-xylène contrairement aux autres études qui utilisent du Trichloroéthylène) peut conduire à des échanges de masse différents. De plus, bon nombre d'expériences ont été réalisées dans des conditions très différents des nôtres : billes de verre (Miller *et al.*, 1990), milieux sableux homogènes de fortes perméabilités (Imhoff *et al.*, 1994; Radilla, 1997 ; Saba et Illangasekare, 2000), différentes techniques de mise en place du NAPL résiduel et vitesses de Darcy plus élevées. Ainsi, à travers la figure 3.21, nous constatons que dans les milieux naturels de faibles perméabilités et pour de faibles vitesses de Darcy, l'échange de masse est relativement faible. Ainsi, les corrélations disponibles dans la littérature ne reproduisent pas nos expériences.

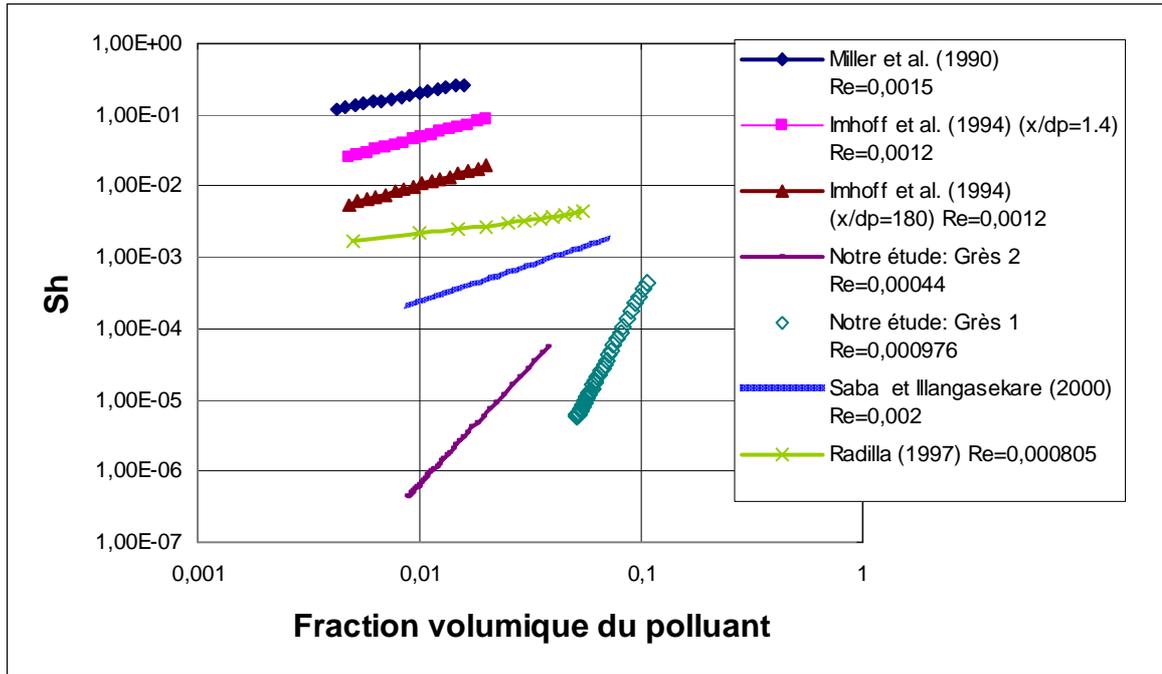


Figure 3.15 : Comparaison des résultats avec différents modèles : Variation du nombre de Sherwood en fonction de la fraction volumique du polluant

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons des résultats numériques obtenus par simulation du modèle de dissolution en milieu poreux. Nous montrons que le modèle proposé est capable de décrire correctement la dissolution du NAPL et que le paramètre prépondérant pour qualifier la dissolution est le coefficient de transfert de masse. Les écarts qui se produisent entre les résultats expérimentaux et ceux obtenus par la simulation, sont dus à la méconnaissance de certains paramètres tels que : les hétérogénéités du milieu poreux et la distribution spatiale de la saturation résiduelle en polluant dans le milieu poreux qui affectent l'évolution de la concentration en polluant dans les effluents et de la saturation en polluant dans le milieu poreux. Aussi, nous pensons que l'expression du coefficient de transfert de masse utilisée est un peu simplifiée et qu'elle devrait peut-être tenir compte de plus de facteurs tels que par exemple la distance entre les amas de polluant. La prise en compte des hétérogénéités est essentielle pour une meilleure estimation de l'échange de masse.

Nous montrons également que l'estimation d'un coefficient de transfert de masse équivalent pour les milieux poreux stratifiés n'est pas une simple moyenne des coefficients de transfert de masse de chaque strate.

Conclusions générales et perspectives

De nombreux travaux de la littérature, tant expérimentaux que théoriques ou numériques, ont permis, ces dernières années, une meilleure compréhension de la dissolution de NAPL piégé à saturation résiduelle dans les eaux souterraines. Ces recherches ont fourni une base pour le développement de procédés de remédiation de NAPL. En dépit de ces avancées vers des technologies possibles de remédiation, il reste certaines zones d'ombre sur les mécanismes physiques de dispersion active et sur leur modélisation. En particulier, les conditions nécessaires à l'équilibre local de masse et l'influence de l'hétérogénéité du milieu poreux sur le transfert de masse à l'interface polluant-phase aqueuse font encore l'objet de débats scientifiques.

L'étude présentée dans ce mémoire se divise en deux parties : expériences de laboratoire et interprétation numérique. Dans un premier temps, nous avons mis en place un montage expérimental instrumenté et un protocole expérimental aussi précis que possible pour l'étude de l'influence des hétérogénéités microscopiques et macroscopiques de deux types de milieux poreux (des milieux gréseux naturels macroscopiquement homogènes et des milieux macroscopiquement hétérogènes modèles formés d'une alternance de strates de grès et de sable) lors de la dissolution d'un polluant sur le transfert de masse entre la phase aqueuse et le NAPL piégé à saturation résiduelle. Les grandeurs physiques que nous mesurons sont le champ de saturation locale (par atténuation gammamétrique) et la concentration en polluant à la sortie de l'échantillon (par chromatographie en phase gazeuse avec solvant intermédiaire). L'ensemble des résultats expérimentaux témoigne de la non validité à l'échelle macroscopique de l'hypothèse d'équilibre local. Nos résultats montrent l'importance déterminante des hétérogénéités microscopiques et/ou macroscopiques du milieu poreux et de la distribution du polluant lors de la dispersion active du NAPL. L'hétérogénéité du milieu poreux conduit à une répartition complexe des saturations que l'on attribue à une distribution complexe des gouttelettes et/ou globules de NAPL à l'échelle microscopique et à des cheminements préférentiels de la phase aqueuse. L'ensemble de ces phénomènes conduit à un faible taux de dissolution que l'on attribue à l'existence d'une faible surface interfaciale efficace. Ces phénomènes sont la cause de longues " traînées " des courbes d'élution, qui montrent la pérennité de la source de pollution après la circulation de plusieurs centaines de volumes de pores d'eau. On notera que l'introduction de strates de sable dans un échantillon

de grès naturel conduit à une zone d'équilibre dans la courbe d'éluion nettement plus longue que celle observée pour un échantillon de grès " macroscopiquement homogène ".

Dans un second temps, l'analyse de ces expériences a été effectuée à l'aide de simulations numériques directes de la dispersion active (dispersion, convection, dissolution avec cinétique d'ordre 1) en milieu poreux. Le calage des résultats numériques avec les résultats expérimentaux des différents milieux poreux étudiés a permis d'estimer un coefficient non linéaire de transfert de masse entre le NAPL et la phase aqueuse.

La comparaison des coefficients de transfert de masse estimés dans notre étude avec des corrélations existantes montre que les corrélations disponibles dans la littérature ne sont pas appropriées pour décrire nos expériences. Les conditions expérimentales dans lesquelles ces corrélations ont été obtenues (homogénéité du milieu, forte perméabilité et distribution uniforme des amas de polluant) conduisent en effet à des transferts de masse entre le polluant et la phase aqueuse très élevés et proches des conditions d'équilibre.

En ce qui concerne les perspectives de ce travail, nous pensons que le protocole expérimental peut être amélioré, en utilisant par exemple un scanner pour une meilleure connaissance de la structure réelle des grès et de la répartition exacte de la saturation en polluant dans le milieu poreux, ce qui permettrait de mieux estimer l'échange de masse entre les phases. Des efforts devront également être faits pour améliorer les précisions de mesure.

Nos travaux ont montré la difficulté d'étudier les phénomènes de dissolution de NAPL dans des milieux naturels. Des approches complémentaires pourraient être envisagées sur des milieux poreux à hétérogénéités mieux contrôlées (utilisation de milieux artificiels, frittés). On pourrait également expérimenter différents débits d'écoulement de la phase aqueuse afin d'étudier l'influence des nombres de Péclet et Reynolds sur la dissolution de NAPL en milieu hétérogène, ce qui permettrait d'affiner l'expression du coefficient d'échange de masse.

Une identification plus rigoureuse du coefficient de transfert de masse nécessiterait la résolution d'un problème inverse. Cette étude numérique qui prendrait en compte l'hétérogénéité du milieu poreux, la distribution de saturation en NAPL et le champ d'écoulement de la phase aqueuse est une tâche de longue haleine.

Nomenclature

$a_{\beta\gamma}$	aire interfaciale intrinsèque ou spécifique entre les phases, m^{-1}
$A_{\beta\gamma}$	aire de surface des globules des NAPLs, m^2
A	section du milieu poreux, m^2
Bo	nombre de Bond
C	concentration macroscopique en polluant dans la phase aqueuse, $kg.m^{-3}$
Ca	nombre Capillaire
C_{eq}	concentration d'équilibre, $kg.m^{-3}$
d_{10}	ouverture de maille du tamis laissant passer 10 % en poids de l'échantillon, m
d_{60}	ouverture de maille du tamis laissant passer 60% en poids de l'échantillon, m
d_{50}	diamètre moyen des grains, m
d_p	diamètre de grain, m
D	tenseur de dispersion, $m^2.s^{-1}$
D_m	coefficient de diffusion moléculaire, $m^2.s^{-1}$
g	accélérateur de la pesanteur, $m.s^{-2}$
h_{diss}	coefficient d'échange de masse entre les phases en présence, $m.s^{-1}$
J	taux de dissolution, $kg.m^{-3}.s^{-1}$
k	perméabilité intrinsèque, m^2
K	tenseur de perméabilité, m^2
K_{β}	terme d'échange d'eau entre la phase aqueuse et la phase non aqueuse, $kg.m^{-6}.s^{-1}$
K_i	perméabilité effective à la phase i, m^2
k_{ri}	perméabilité relative à la phase i, m^2
k_{rw}	perméabilité relative à l'eau
M_s	masse solide, kg
p	pression, Pa
Pe	nombre de Péclet
Re	nombre de Reynolds
S, S_p	saturation en polluant
S_i	saturation en polluant de la phase i
Sc	nombre de Schmidt
Sh	nombre de Sherwood
Sh'	nombre de Sherwood modifié
S_o	saturation en huile
S_{or}	saturation résiduelle en huile
S_e, S_w	saturation en eau
S_{wi}	saturation irréductible en eau
t	temps, s
U	coefficient d'uniformité
V	vitesse de Darcy, $m.s^{-1}$
V_i	volume occupé par la phase i, m^3
V_p	volume de pore, m^3
V_s	volume solide, m^3
V_t	volume total milieu poreux, m^3
V_v	volume vide, m^3

V_{res}	volume résiduel de NAPL, m^3
V	volume d'eau d'injecté, m^3
m_s	masse totale de NAPL solubilisé, kg
Q	débit de la pompe d'injection, $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Symboles grec

v	vitesse interstitielle de la phase aqueuse, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
ρ_s	masse volumique solide, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ρ	masse volumique du fluide, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
ε	porosité
μ	viscosité dynamique, Pa.s
$\rho_{\text{app},s}$	masse volumique apparente sèche solide, $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
σ_{ow}	tension interfaciale huile-eau, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
α	coefficient d'échange de masse entre la phase aqueuse et la phase non aqueuse, s^{-1}
Δp	différence de pression, Pa

Indices

σ	phase solide
β	phase aqueuse
γ	phase non aqueuse
θ	fraction volumique du polluant

Références Bibliographiques

L. M. Abriola, Modeling multiphase migration of organic chemicals in groundwater systems-A review and assessment, *Environmental Health Perspectives*, (83), (1989) 143-148.

L. M. Abriola, G. F. Pinder, A multiphase approach to the modeling of porous media contaminated by organic compounds:1 Equation development, *Water Resources Research* 21 (1) (1985) 11-18.

A. Ahmadi, A. Aigueperse, M. Quintard, Calculation of the effective properties describing active dispersion in porous media: from simple to complex unit cells, *Advances in Water Resources* 24 (3-4) (2001) 423-438.

A. Aigueperse, M. Quintard, Macroscopique models for dispersion in aquifers contaminated by nonaqueous phase liquids, *Computer Techniques in Environmental Studies* 1, (1994) 157-164p.

A. Aigueperse, Dispersion dans un aquifère contaminé par des hydrocarbures, Rapport de Thèse, Université Bordeaux I (1998) 240p.

J.E. Amoores, E. Hautala, Odor as an aid to chemical safety: odor threshold compared with threshold limit values and volatilities for 214 industrial chemicals in air and water dilution. *Journal of applied toxicology*, 36(6) (1983) 272-290.

C. Barroux, L. Bouvier, P. Maquignon, B. Thiebot, Alternate dual-energy gamma-ray attenuation technique: a new tool for three-fluid saturation measurements in IOR flood experiments, 6th European Symposium On IOR, Stavanger (1991).

J Bear, Dynamics of fluids in porous media, American Elsevier Publ. Co, Inc., New York (1972), 764 p.

J Bear, A. Verruijt, Modeling groundwater flow and pollution. D. reidel Publishing Company, Dordrecht (1987).

J. V. Beck, K. J. Arnold, Parameter estimation in engineering and science, John Willey & Sons, New york (1976).

H. Benremita, Approche expérimentale et simulation numérique du transfert de solvants chlorés en aquifère alluvial contrôlé, Thèse, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2002) 281p.

A. Bensoussan, J. L. Lion, G. Papanicolaou, Asymptote analysis for periodic structures, North-Holland Publishing Compagny, Amsterdam, The Netherlands (1978).

- R. C. Borden, C. M. Kao**, Evaluation of groundwater extraction for remediation of petroleum-contaminated aquifers, *Water Environ. Res.*, 64 (1) 1992 28-36.
- S. A. Bradford, T. J. Phelan, L. M. Abriola**, Dissolution of residual tetrachloroethylene in fractional wettability porous media: correlation development and application, *Journal of Contaminant Hydrology* 45 (2000) 35–61.
- S. A. Bradford, K. M. Rathfelder, J. Lang, L. M. Abriola**, Entrapment and dissolution of DNAPLs in heterogeneous porous media, *Journal of Contaminant Hydrology*, 67, (1-4) (2003) 133-157.
- P. P. Brahma, T. C. Harmon**, The effect of multicomponent diffusion on NAPL dissolution from spherical ternary mixtures, *Journal of Contaminant Hydrology*, 67 (2003) 43– 60.
- G. Castany, J. Margat**, Dictionnaire français d'hydrogéologie. BRGM, 1977.
- I. Chatzis, N. R. Morrow, H. T. Lim**, Magnitude and Detailed Structure of Residual Oil Saturation, *Society of Petroleum Engineers Journal* 23 (1) (1983) 311-326.
- R. L. Chuoke, P. van Meurs, C. van der Poel**, The instability of slow, immiscible, viscous liquid-liquid displacements in permeable media, *Trans. AIME*, 216 (1959) 188-194.
- W. L. Chao, J. Y. Parlange, T. S. Steenhuis**, An analysis of the movement of wetting and nonwetting fluids in homogeneous porous media, *Transport in porous media*, (41) (2000) 121-135.
- J. M. Côme, P. Burghoffer, C. Danquigny, A. Emoney-Gauthier, D. Getto, F. Haeseler, S. Kaskasian, F. Le Roux, M. Quintard, O. Razakarisoa, G. Schaefer**, CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels – hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés, Guide méthodologique, Programme RITEAU/ Ministère de la recherche (2005) 72 p.
- S. H. Conrad, E. F. Hagan, J. L. Wilson**, Why are residual saturation of organic liquids different above and below the water table?, paper presented at Conference on Organic Chemicals and Petroleum Hydrocarbons, Natl. Well Water Assoc., Dublin, Ohio (1987).
- S. H. Conrad, J. L. Wilson, W. R. Mason, W. J. Peplinski**, Visualisation of residual organic liquid trapped in aquifers, *Water Resources research* 28 (2) (1992) 467-478.
- M. Y. Corapcioglu, A. L. Baehr**, A compositional multiphase model for groundwater contamination by petroleum 1: Theoretical considerations, *Water Resources Research* 23 (1987) 191-200.
- J. Fried, M. Combarous**, Dispersion in porous media, *Advances in hydroscience* 7 (1971) 169-282.
- G. de Marsily**, Hydrogéologie: comprendre et estimer les écoulements et le transport des polluants, ouvrage d'enseignement (1994) 242p.

S. E. Dickson, N. R. Thomson, Dissolution of Entrapped DNAPLs in Variable Aperture Fractures: Experimental Data and Empirical Model, *Environ. Sci. Technol.*, 37, (2003) 4128-4137.

Gang Guo, The effects of local hydrodynamic on mass transfer in disordered porous media, PhD Louisiana State University (2002) 88p.

J. T Geller, J. R. Hunt, Mass transfer from nonaqueous phase organic liquids in water saturated porous media., *Water Resources Research*, 29 (4) (1993) 833-845.

J. Guarnaccia, G. Pinder, M. Fishman, NAPL: Simulator documentation, EPA Project Summary, EPA/600/SR-97/102 (1997) 9p.

M. M. Hamed, P. D. Nelson, P. B. Bedient, A distributed-site model for non-equilibrium dissolution of multi-component residually trapped NAPL, *Environmental Modelling & Software* 15 (2000) 443-450.

M. J. Hartz, T. J. Overcamp, The geometry of nonwetting liquids in the unsaturated zone, *Ground Water* 34 (5) (1996) 837-841.

R. J. Held, M. A. Celia, Pore-scale modeling extension of constitutive relationships in the range of residual saturations, *Water Resources Research* 37 (1) (2001) 165–170.

J. R. Hunt, N. Sitar, K. S. Udell, Nonaqueous phase liquid transport and cleanup: Analysis of mechanisms, *Water Resources Research* 24 (8) (1988) 1247-1258.

T. H. Illangasekare, J. L. Ramsey, K. H. Jensen, M. Butts, Experimental study of movement and distribution of dense organic contaminants in heterogeneous aquifers: An experimental study, *Journal of Contaminant Hydrology*, 20 (1) (1995) 1-25.

T. H. Illangasekare, E. J. Armbruster, D. N. Yates, Non-aqueous phase fluids in heterogeneous aquifers: An experimental study, *Journal of environmental Eng.* 121 (8) (1995) 571-579.

P. T. Imhoff, P. R. Jaffe, G. F. Pinder, An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media, *Water Resources Research* 30 (2) (1994) 307–320.

P. T. Imhoff, G. P. Thyrum, C. T. Miller, Dissolution fingering during the solubilization of nonaqueous phase liquids in saturated porous media, 2- Experimental observations, *Water Resources. Research* 32 (7) (1996) 1929-1942.

P. T. Imhoff, C. T. Miller, Dissolution fingering during the solubilization of nonaqueous phase liquids in saturated porous media (2) Experimental observations, *Water Resources. Research* 32 (7) (1996) 1919-1928.

P. T. Imhoff, M. H. Arthur, C. T. Miller, Complete dissolution of trichloroethylene in saturated porous media, *Environ. Sci. Technol.* 32 (16) (1998) 2417-2424.

- P. T. Imhoff, M. W. Farthing, C. T. Miller**, Modeling NAPL dissolution fingering with upscaled mass transfer rate coefficients, *Advances in Water Resources* 26 (2003) 1097–1111.
- J. J. Kaluarachchi, J. C. Parker**, Modeling multi-component organic chemical transport in three-fluid-phase porous media, *Journal of Contaminant Hydrology* (5) (1990) 349-374.
- C. A. Kennedy, W. C. Lennox**, A pore scale investigation of mass transport from dissolving DNAPL droplets, *Journal of Contaminant Hydrology*, (24) (1997) 221-246.
- B. H. Kueper, H. W. Abbott, G. Farquhar**, Experimental observations multiphase flow in heterogeneous porous media, *Journal of Contaminant Hydrology* (5) (1989) 83-95.
- B. H. Kueper, J. I. Gerhard**, Variability of point source infiltration rates for two phase flow in heterogeneous porous media, *Water Resources Research* 31 (12) (1995) 2971-2980.
- R. G. Larson, L. E. Scriven, H. T. Davis**, Percolation theory of two phase flow in porous media, *Chemical Engineering Science* (36) (1981) 57-73.
- R Lefebvre**, Ecoulement multiphase en milieu poreux, note de cours, 5^{ème} édition (2003) 350p (Université Laval/ INRS-Eau).
- M. I. Lowry, C. T. Miller**, Pore-scale modelling of nonwetting-phase residual in porous media, *Center for Multiphase Research News* 1 (1) (1994) 7-9.
- M. I. Lowry, C. T. Miller**, Pore-scale modeling of nonwetting-phase residual in porous media, *Water Resources Research* 31 (3) (1995) 455-473.
- B. Mabiala, C. Tathy, M. Quintard**, NAPL dissolution in heterogeneous systems: Large-scale analyse for stratified system, HEFAT 2003 2nd international conference on heat transfer, fluid mechanics and thermodynamics. 23-26 June 2003, Victoria falls, Zambia.
- B. Mabiala, C. Tathy, M. Quintard**, Dissolution d'une phase polluante hydrocarbonée en milieux poreux hétérogènes, *URED, Sciences Exactes et Appliquées* 10 (2004) 23-33.
- R. Maji, ; E. Sudicky**, Stochastic Analysis of Partial DNAPL Mass Reduction in a Highly Heterogeneous Glaciofluvial Aquifer, *American Geophysical Union, Fall Meeting* 85 (17) (2004).
- M. Muskat**, *The flow of homogeneous fluids through porous media*, McGraw-Hill, New York (1937).
- A.S. Mayer, C.T. Miller**, An experimental investigation of pore-scale distributions of nonaqueous phase liquids at residual saturation, *Transport in porous Media* (10) (1993) 57-80.
- A. S. Mayer, and C. T. Miller**, The influence of mass transfer characteristics and porous media heterogeneity on nonaqueous phase dissolution, *Water Resources. Research* (32) (1996) 1551-1561.

- J. W. Mercer, R. M. Cohen**, A review of immiscible fluids in the subsurface: properties, models, characterization and remediation, *Journal of Contaminant Hydrology*, (6) (1990) 107-163.
- C. T. Miller, M. M. Poirier-McNeill, A. S. Mayer**, Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: Mass transfer characteristics, *Water Resources Research* 26 (11) (1990) 2783-2796.
- C.I. Nicholls, J. Heaviside**, Gamma ray absorption technique to improve analysis of core displacement test. *SPE Format Eval March* (1988) 69–75.
- M. Oostrom, C. Hofstee, R.C. Walker, J.H. Dane**, Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated heterogeneous porous medium. Spill behavior and initial dissolution, *Journal of Contaminant Hydrology* (37) (1999) 159–178.
- H. O. Pfannkuch**, Determination of the contaminant source strength from mass exchange processes at the petroleum-groundwater interface in Shallow aquifer systems, In proceedings of the NWWA Conf. on petroleum Hydrocarbons and Organic Chemical in Groundw., Nat. Well Water Ass. Dublin (1984) 111-129.
- I. Pollet**, Simulation numérique de la contamination de la nappe par le perchloroéthylène depuis un site industriel en bordure du piémont alsacien, Thèse, Université Louis Pasteur (2004) 213p.
- V. Popov, F. Touya**, Etude de la contamination des aquifères par des polluants hydrocarbonés dans un milieu hétérogène stratifié. Mémoire PFE. Ecole Nationale supérieure d'Arts et Métiers, Bordeaux (2000) 73p.
- S. E. Powers, C. O. Loureiro, L. M. Abriola, W. J. Weber, Jr.**, Theoretical study of the significance of nonequilibrium dissolution of nonaqueous phase liquids in subsurface systems, *Water resources research* 27 (4) (1991) 463-477.
- S. E. Powers, L. M. Abriola, W.J. Weber, Jr.**, An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: Steady state mass transfer rates, *Water resources research* 28 (10) (1992) 2691-2705.
- S. E. Powers, L. M. Abriola, W. J. Weber, Jr.**, An experimental investigation of NAPL dissolution in saturated subsurface systems: transient mass transfer rates, *Water Resources Research* 30 (2) (1994) 321–332.
- M. Quintard, S. Whitaker**, Convection, Dispersion, and Interfacial Transport of Contaminants: Homogeneous Porous Media, *Advances in Water Resources* (17) (1994) 221-239.
- M. Quintard**, Communication personnelle (2003).
- G. Z. Radilla**, Contamination des eaux souterraines par des hydrocarbures: Expériences de laboratoire, modélisation, interprétation et résolution des problèmes inverses pour l'estimation des propriétés de transport, Rapport de Thèse Ecole Nationale supérieure d'Arts et Métiers de Bordeaux (1997) 179p.

J.H. Ruth, Odor thresholds and irritation levels of several chemical substances: a review. *Am Ind Hyg Assoc J.* 47(3) (1986) A142-51.

T. A. Saba, T. H. Illangasekare, Effect of groundwater flow and dimensionality on mass transfer from entrapped nonaqueous phase liquid contaminants, *Water Resources Research* 36 (4) (2000) 971-979.

S. Saenton, T. H. Illangasekare, K. Soga, T. A. Saba, Effects of source zone heterogeneity on surfactant-enhanced NAPL dissolution and resulting remediation end-points, *Journal of Contaminant Hydrology* 59 (2002) 27– 44.

M. Sahimi, B. D. Hugues, L. E. Scriven, H. T. Davis, Dispersion in flow through porous media: I one phase flow, *Chemical Engineering Science* 41 (8) (1986) 2103-2122.

N.A. Sahloul, M.A. Ioannidis , I. Chatzis, Dissolution of residual non-aqueous phase liquids in porous media: pore-scale mechanisms and mass transfer rates, *Advances in Water Resources* 25 (2002) 33–49.

E. Sanchez-Palencia, *Nonhomogeneous media and vibration theory*. Springer, Berlin (1980).

C. E. Schaefer, D. R. Unger, D. S. Kosson, Partitioning of hydrophobic contaminants in the vadose zone in the presence of a nonaqueous phase, *Water Resources Research* 34 (10) (1998) 2529-2537.

C. E. Schaefer, R. R. Arands, D. S. Kosson, Measurement of pore connectivity to describe diffusion through a non aqueous phase in unsaturated soils, *Journal of contaminant hydrology* (40) (1999) 221-238.

M. H. Schroth, J. D. Istok, J. S. Selker, M. Oostrom, M. D. White, Multifluid flow in bedded porous media: laboratory experiments and numerical simulations, *Advances in Water Resources* 22 (2) (1998) 169-183.

F. Schuille, Groundwater pollution in porous media by fluids immiscible with water, *The science of the total environment*, (21) (1981) 173-185.

F. Schuille, *Dense chlorinated solvents in porous and fractured media model experiments*, English Language edition, Lewis publishers, Chelsea, Michigan (1988) 146p.

E. A. Seagren, B. E. Rittman, J. A. Valochi, Quantitative evaluation of flushing and biodegradation for enhancing in situ dissolution of nonaqueous-phase liquids, *Envir. Sci. and Technol.*, 28(5), (1994) 833–839.

K. Soga , J. W. E. Page, T. H. Illangasekare, A review of NAPL source zone remediation efficiency and the mass flux approach, *Journal of Hazardous Materials* 110 (2004) 13–27.

W. H. Tait, *Radiation detection*, Butterworths, London (1980).

J. Tranchant, *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson Paris (1995).

K. Verschueren, , Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. Second Edition, Van Nostrand Reinhold Co. Inc. New York, NY. (1983)

N.C. Wardlaw, non publié, A review of mechanisms of trapping and mobilisation of oil in physical models and porous media, Department of geology and geophysics, university of Calgary (1982), 39p. Tiré du cours de **Réné Lefebvre**, Chap 10, Principes de la récupération des liquides miscibles dans le sol (2003).

S. Whitaker, The method of volume averaging, Kluwer academic Publishers (1999).

J.R. Welty, C.E. Wicks, R.E. Wilson, Fundamentals of momentum heat and mass transfer. New York: Wiley; 1969.

J. Yao, , **J. F. Thovert, P. M. Adler, C. D. Tsakiroglou, V. N. Burganos, A. C. Payatakes, J. C. Moulu, F. Kalaydjian**, Characterization, reconstruction and transport properties of Vosges sandstones, Rev. Inst. Fr. Pet., 52(1), (1997) 3 –21.

A. Yra , **H. Bertin, A. Ahmadi**, Etude expérimentale de la dispersion active d'un polluant hydrocarboné en milieu poreux hétérogène, C. R. Mécanique 334 (2006) 58–67.

Z. F. Zhang, J. E. Smith, Visualisation of DNAPL fingering processes and mechanisms in water-saturated porous media, Transport in porous media, (48) (2002) 41-59.

D. Zhou, L.A. Dillard, M.J. Blunt, A Physically Based Model of Dissolution of Nonaqueous Phase Liquids in the Saturated Zone, Transport in Porous Media, 39 (2) (2000) 227-255.

J. Zhu, J.F. Sykes, The influence of NAPL dissolution characteristics on field-scale contaminant transport in subsurface, Journal of Contaminant Hydrology (41) (2000) 133–154p.

Sites internet

Cnrs, << Cycle de l'eau et réservoirs >>,
<<http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/decouv/cycle/cycleEeau.html>> (consulté le 2 février 2006).

Brgm,<< Nappes d'eau>>,
<<http://www.brgm.fr/divers/nappes.htm>> (consulté le 7 mars 2006)

Résumé :

Le travail présenté concerne le problème de dissolution d'un solvant partiellement miscible dans l'eau (connu sous l'anglicisme NAPLs) dans un milieu poreux hétérogène. Il comprend trois chapitres.

Le premier chapitre est une introduction générale à la problématique de la thèse. Après une présentation du problème de la pollution des eaux souterraines et de la physique des milieux poreux, le chapitre est consacré aux pollutions par les NAPLs. Une étude bibliographique présente la problématique de la modélisation de la dissolution de la phase NAPL piégée en mettant l'accent sur les aspects multi-échelles et de l'hypothèse d'équilibre local et de non équilibre local. L'effet des hétérogénéités du milieu poreux, qui fait l'objet de peu de contributions dans la littérature, reste un problème très ouvert qui constitue l'objectif de la thèse : une première approche de ce problème est basée sur la réalisation d'expériences à l'échelle du laboratoire, en utilisant un outil de mesure de saturation qui permet de déterminer le champ de saturation interne au milieu poreux, ainsi qu'un suivi de la courbe d'élution par chromatographie en phase gazeuse. Un chapitre est consacré à l'analyse numérique des résultats expérimentaux.

Mots clefs :

Milieu poreux, hétérogène, dissolution, NAPL, expériences, simulation, hypothèse d'équilibre local.

Abstract :

This thesis deals with the study of dissolution of water partially miscible pollutant (NAPL) in heterogeneous porous media. It contains three chapters.

First chapter is a general introduction to the study. After a presentation of underground water pollution and physics of porous media, the chapter focuses on NAPL pollution. A literature survey presents the modelization of trapped NAPL dissolution in water, focusing on multiscale concerns and local equilibrium assumption. Heterogeneity of the porous medium, that is the main topic of this study, is still an open problem that is not much documented in the literature. A first approach is based on experimental studies, at the laboratory scale, using a saturation measurement rig allowing a local determination of the saturation field, and a gas chromatograph to measure elution curves. A numerical study has been also performed in order to determine the properties of the heterogeneous system and fit the experimental data.

Key words:

Porous media, heterogeneous, dissolution, NAPL, experiments, simulation, Local equilibrium hypothesis.