

MINISTERE DE LA RECHERCHE



CIDISIR

Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels (hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés)

GUIDE MÉTHODOLOGIQUE

6 JUIN 2005

DOCUMENT PUBLIC

Coordonnateur : Jean-Marie CÔME (BURGÉAP)

En collaboration avec : Patrick BURGHOFFER, CEA Charles DANQUIGNY, BURGÉAP Annelise EMONET-GAUTHIER, BURGÉAP Daniel GETTO, CEA Frank HAESELER, IFP Sébastien KASKASSIAN, BURGÉAP Françoise LE ROUX, IFP Michel QUINTARD, IMFT Olivier RAZAKARISOA, IMFS/IFARE Gerhard SCHAEFER, IMFS/IFARE

SOMMAIRE

RESU	JME	4
1-	CONTEXTE ET OBJECTIFS	7
2 - MOD	CONCEPTS CLES DE LA DISSOLUTION ET APPROCHE THEORIQUE DE LA DELISATION	.11
2.1 2.2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2 2	ELISATION ECOULEMENTS POLYPHASIQUES ET SATURATION RESIDUELLE DISSOLUTION A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE : CAS MONO- ET MULTI-CONSTITUANT 2.2.1 Cas mono-constituant 2.2.2 Cas multi-constituant 2.2.3 Equation de transfert de masse MODELE EQUILIBRE LOCAL ET MODELE NON EQUILIBRE LOCAL 2.3.1 Introduction : échelle du pore, échelle de Darcy. 2.3.1.a Equilibre local : allure des champs de concentration et de saturation 2.3.1.b Non-Equilibre local : allure des champs de concentration et de saturation 2.3.1.c Estimations des coefficients d'échange 2.3.2 Effets des hétérogénéités du milieu poreux 2.3.3 Effet des hétérogénéités de saturation	.11 .12 .12 .13 .14 .14 .14 .14 .15 .17 .18 .20 .23 .23
3 -	ESSAIS DE TRANSFERT PHASE ORGANIQUE / EAU EN LABORATOIRE	.27
3.1 3.2 3 3.3 3.3 3.4 DIS 3.5 3.5 3.5 3.6 PER 3.7	METHODOLOGIE GENERALE CONTACT EAU/HUILE 8.2.1 Matériel et méthodes 8.2.2 Exemple d'application LIXIVIATION SUR SOL NATUREL 8.3.1 Matériel et méthodes 8.3.2 Exemple d'application PERCOLATIONS SUR MILIEU RECONSTITUE (SUIVI SUR LA TOTALITE DE LA DUREE DU PROCESSUS DE SOLUTION) SOLUTION 8.4.1 Matériel et méthodes 8.4.2 Exemples d'application 8.4.3 PERCOLATIONS SUR SOL NATUREL (SUIVI SUR UNE COURTE DUREE DU PROCESSUS DE DISSOLUTION) 8.5.1 Matériel et méthodes 8.4.2 Exemples d'application 8.5.1 Matériel et méthodes 8.5.2 Exemple d'application ANALYSE DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU DE CONTACTS DIPHASIQUES, DE LIXIVIATS ET DE COLATS CALCUL THEORIQUE DES CONCENTRATIONS DANS L'EAU A PARTIR DE L'ANALYSE DE LA PHASE HUILE	.27 .28 .28 .29 .29 .29 .29 .29 .29 .30 .31 .31 .32 .33
ET I Ĵ	DE LA LOI DE RAOULT 8.7.1 Analyse de la phase huile par CARBURANE	. 33 . <i>33</i>
4 -	METHODOLOGIE DE PRELEVEMENTS D'EAU MULTI-NIVEAUX	.34
4.1 4.2 4.3 4.4 4.5 4.6 4.7 4.8 4.9	RECOMMANDATIONS GENERALES WATERLOO GROUND WATER PROFILER GEOPROBE GROUNDWATER PROFILER WATERLOO MULTILEVEL SYSTEM CMT MULTILEVEL SYSTEM ECHANTILLONNEUR DE VEGAS DMLS (DISCRETE LEVEL MULTI-LAYER SAMPLER). PDB (PASSIVE DIFFUSION BAGS) PRELEVEURS COMMANDES (PRELEVEURS A MESSAGER)	.34 .35 .37 .39 .40 .41 .42 .45 .47
5 -	METHODOLOGIE DE MODELISATION DE LA DISSOLUTION	.49
5.1	RESULTATS ACQUIS DANS LE CADRE DE CIDISIR	. 49

5.2	METHODOLOGIE DE MODELISATION	
5.3	EXEMPLE DE MODELISATION NON EQUILIBRE LOCAL	51
6 -	CONCLUSIONS	57
7 -	BIBLIOGRAPHIE	
ANNE	XES	61
Ann	NEXE I – ESTIMATION DES SATURATIONS A PARTIR DES CONCENTRATIONS DANS LES SOLS	
ANN	NEXE II – ANALYSE CARBURANE D'UN KEROSENE	64
AINI	NEXE II – ANALI SE CARDORANE D'UN REROSENE	

Résumé

Les mécanismes de migration dans les aquifères des polluants peu miscibles à l'eau (hydrocarbures pétroliers, dérivés halogénés, ...) sont bien connus, avec une répartition préférentielle de la phase organique dans la zone de battement de la nappe (hydrocarbures pétroliers) ou une répartition discrète sous forme de lentilles de faible dimension dispersées dans l'aquifère (dérivés halogénés). Pourtant, les conséquences opérationnelles de cette répartition spatiale fortement hétérogène sont peu étudiées, en témoignent les pratiques usuelles d'échantillonnage des sols, des eaux souterraines ou de modélisation numérique.

Depuis quelques années, des travaux sur site ont mis en évidence de très forts gradients verticaux de concentration dans l'eau (3 à 4 ordres de grandeur sur quelques décimètres de distance). Concernant la modélisation de la dissolution (transfert phase organique/eau), de nombreux travaux de laboratoire ont montré des situations où l'équilibre thermodynamique permettait de décrire de façon satisfaisante les données mesurées, tandis que d'autres travaux indiquaient une limitation de ce transfert. Ces limitations du transfert peuvent être induites par des hétérogénéités à l'échelle du pore ou par des hétérogénéités du milieu ou des saturations à des échelles supérieures. Ainsi, quelle que soit la situation, il apparaît illusoire d'espérer modéliser convenablement les composés solubilisés dans la nappe avec une approche hydrogéologique classique, qui consiste le plus souvent à propager un traceur (souvent parfait, parfois réactif) dans un aquifère décrit par un modèle monocouche.

Par ailleurs, s'il existe de nombreux essais de dissolution en laboratoire, rares sont les expérimentations R&D menées sur site réel ou les travaux s'interrogeant sur les inadéquations entre les résultats de laboratoire et de site réel. Il en est de même pour les modèles mathématiques proposés.

Fort de ces réflexions, un projet de recherche a été élaboré par un groupement de partenaires constitué de BURGÉAP (bureau d'études), CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), IFP (Institut Français du Pétrole), IMFS/IFARE (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg / Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) et IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse).

Le projet de recherche est fondé sur une acquisition des données à 3 échelles (laboratoire, site contrôlé, site réel) et sur la confrontation des différentes approches, notamment à l'aide de la modélisation numérique. Cette méthodologie est motivée par la double difficulté à obtenir des données en laboratoire représentatives d'un site réel et à quantifier sur site réel (coût élevé de l'acquisition des données, hétérogénéités spatiales des propriétés du milieu souterrain et de la pollution). L'une des originalités de ce projet est l'acquisition de données à une échelle intermédiaire, sur le site contrôlé SCERES situé à l'IFARE à Strasbourg (bassin enterré et instrumenté de dimensions 25m x 12m x 3m reconstituant un aquifère alluvial).

Les verrous concernant à la fois les techniques de prélèvements multi-niveaux, les essais de transfert en laboratoire et la modélisation numérique, le programme a été articulé autour de 4 objectifs :

- thème 1 : mise au point d'une méthodologie de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine représentative de la qualité de nappe et qualification d'un échantillonneur multiniveaux ;
- thème 2 : travaux en laboratoire visant à apprécier les transferts phase organique/eau dans le cas de coupes pétrolières et de composés organo-halogénés volatils (trichloréthylène (TCE) et perchloréthylène (PCE)) ;
- thème 3 : estimation des transferts phase organique/eau sur deux sites réels, l'un contaminé par des hydrocarbures pétroliers, l'autre par des composés organohalogénés volatils (OHV) ;
- thème 4 : travaux de modélisation numérique, visant à mieux décrire le transfert des polluants solubilisés, en particulier à l'aide d'une description suffisamment fine de la zone d'échange entre la phase organique et l'eau, et éventuellement à l'aide d'un modèle non

équilibre local (travaux théoriques et modélisations d'expérimentations menées sur SCERES et sur site réel).

La valorisation opérationnelle de ces travaux fait l'objet du présent Guide méthodologique qui a vocation à orienter prescripteurs et prestataires dans la conduite des études et travaux impliquant l'estimation des cinétiques de dissolution (études d'impact, évaluations détaillées des risques (EDR), dimensionnement de certains procédés de dépollution, ...). Les principaux résultats sont synthétisés ci-après.

Essais en laboratoire de transfert phase organique/eau

4 types d'essais sont recommandés, le choix étant fonction de l'objectif de l'étude et des données disponibles :

- un *contact eau/huile* pour évaluer le potentiel maximal de transfert eau/huile dans le cas où de la phase huile est disponible sur site. Le protocole est simple et reproductible, peu soumis à l'aléa de l'opérateur ;
- une *lixiviation* sur un échantillon de sol prélevé sur site, pour évaluer le potentiel maximal de transfert eau/huile dans le cas de non disponibilité de phase huile sur site. Cet essai a l'avantage de constituer un système fermé, non soumis aux aléas de prélèvements réguliers, mais il ne s'affranchit pas des biais induits par l'opérateur ;
- une percolation sur une durée courte vis à vis de la durée caractéristique du processus de dissolution mais dans des conditions jugées proches de celles du site (échantillon de sol non remanié carotté sous gaine, vitesse et chimie de la nappe similaires), pour évaluer le transfert eau/huile au temps t de l'étude ;
- une *percolation sur milieu reconstitué menée sur la totalité de la durée du processus de dissolution* pour comprendre les mécanismes et évaluer l'évolution des transferts dans des conditions particulières.

Prélèvements d'eau multi-niveaux

L'état de l'art (littérature et préleveurs disponibles sur le marché) a mis en évidence quatre principaux types d'échantillonneurs multi-niveaux :

- des échantillonneurs à l'avancement prélevant par pompage l'eau interstitielle (Waterloo Ground Water Profiler et Geoprobe Groundwater Profiler) ;
- trois types d'échantillonneurs descendus dans un piézomètre : échantillonneurs actifs avec un pompage d'eau multipoint (Waterloo Multilevel System, CMT et dispositif Vegas), échantillonneurs passifs basés sur le principe de la diffusion moléculaire (DMLS et DPB¹), et préleveur à ouverture commandée.

Les propositions méthodologiques faites ici sont faites à partir de l'état de l'art, d'essais de qualification d'un préleveur statique multi-niveaux (le DMLS), et de benchmark menés sur le bassin SCERES (DMLS, PDB, dispositif VEGAS, échantillonneur à l'avancement IMFS/IFARE) puis sur site réel (DMLS, PDB, PREMUNIX) :

- l'échantillonneur à l'avancement semble être le seul outil capable de restituer de très fortes hétérogénéités verticales de concentration ;
- l'intérêt des échantillonneurs statiques multi-niveaux réside dans leur capacité à se soustraire aux biais qui semblent récurrents sur les autres types d'échantillonneurs. Néanmoins, en pratique, les essais de qualification du DMLS ont montré que plusieurs mécanismes influençaient la concentration et le temps d'équilibre, ce qui peut rendre leur utilisation délicate ;

¹ DMLS : Discrete level Multi-Layer Sampler ; PDB : Passive Diffusion Bag

 l'intérêt des PDB n'est pas confirmé, en dépit de leur bonne popularité en Amérique du Nord.

Compte tenu des travaux et résultats acquis, ces recommandations mériteraient cependant d'être étayées par des investigations complémentaires.

Par ailleurs, les travaux menés ont montré l'intérêt de méthodes de diagnostic de la pollution spécifiques du type de pollution. Pour une pollution de type OHV, les échantillonnages de sols devront se focaliser au niveau des interfaces présentant de forts contrastes de perméabilité, et ceci avec un faible pas d'échantillonnage (de l'ordre de quelques décimètres). Pour une pollution de type hydrocarbures pétroliers, les prélèvements devront se focaliser dans la zone de battement de la nappe (dont on aura apprécié au préalable l'amplitude). Pour estimer les variations temporelles des flux dissous à partir d'une zone source constituée d'hydrocarbures pétroliers, plusieurs campagnes sur un cycle annuel seront nécessaires compte tenu de l'influence des variations saisonnières de la zone de battement sur la surface d'échange huile/eau.

Méthodologie de modélisation de la dissolution

En termes de méthodologie de modélisation, les enjeux concernant la dissolution s'expriment principalement par le choix du type de modèle : *modèle équilibre local* ou *modèle non-équilibre local*. Des situations non-équilibre local peuvent apparaître à la suite de trois effets : hétérogénéités à l'échelle du pore, hétérogénéités du milieu, ou hétérogénéités des saturations initiales. La prise en compte de ces situations non-équilibre local nécessite soit d'effectuer des simulations directes avec une discrétisation adaptée du maillage, soit d'utiliser un modèle non-équilibre local. Le problème de la modélisation se pose donc en ces termes : préciser les situations dans lesquelles un tel modèle non équilibre doit être utilisé, et dans quelles situations on peut s'en passer.

Des travaux théoriques (Quintard et Whitaker, 1994) et de laboratoire (Radilla Zuazo, 1997) ont montré que le paramètre prépondérant pour qualifier la dissolution est le coefficient d'échange phase organique/eau α , et que celui-ci est fortement dépendant de la saturation en phase organique. A partir de ces travaux et de résultats acquis dans le cadre de CIDISIR, une proposition de méthodologie de modélisation a été élaborée. Elle comprend 4 étapes :

- phase I : diagnostic de la pollution du site, avec acquisition des distributions verticales des lithologies, perméabilités, porosités, concentrations dans les sols et les eaux (échelle d'investigation décimétrique à pluri-décimétrique dans les zones d'intérêt) ;
- phase II : interprétation approfondie des données de terrain ;
- phase III : choix du modèle de dissolution, en fonction des données de terrain et de l'objectif de l'étude ;
- phase IV : travaux de modélisation numérique.

Les codes de calcul à mettre en oeuvre peuvent être rangés en trois catégories : équilibre local, nonéquilibre local avec coefficient d'échange constant dans le temps (permettant de restituer à un temps t des concentrations mesurées, mais pas de simuler le devenir de la source à la fin du processus), non-équilibre local avec coefficient d'échange non linéaire. Dans tous les cas, il s'agit a minima de codes diphasiques (phase eau mobile et phase organique immobile), multicouches, multi-constituants, les mécanismes modélisés étant a minima la convection de l'eau (la source étant représentée par une saturation résiduelle en phase organique), la dispersion hydrodynamique, la diffusion moléculaire et la dissolution.

1 - Contexte et objectifs

Les processus de migration dans les aquifères des polluants peu miscibles à l'eau tels que les hydrocarbures pétroliers et les dérivés halogénés sont bien connus, avec une répartition préférentielle de la phase organique dans la zone de battement de la nappe pour les hydrocarbures pétroliers, et une répartition discrète sous forme de lentilles dispersées de faible dimension pour les composés organo-halogénés volatils (Figure 1).



Migration dans le milieu souterrain des organo-chlorés

Figure 1. Mécanismes en jeu dans le devenir d'une pollution de type organo-halogénés volatils dans le milieu souterrain

Néanmoins, les conséquences pratiques de cette répartition spatiale fortement hétérogène sur les concentrations dans l'eau sont peu étudiées, en témoignent par exemple les pratiques usuelles d'échantillonnage fondées sur le pompage de la colonne d'eau présente dans le puits.

Depuis la fin des années 1990, des travaux d'échantillonnage d'eau multi-niveaux ont cependant montré de très forts gradients verticaux de concentration dans l'eau (*classiquement 3 ou 4 ordres de grandeur* entre valeurs minimales et maximales, Figure 2) qu'une approche métrologique classique n'est pas capable de déceler. En effet, les techniques d'échantillonnage par pompage (y compris avec pack-air) ont comme effet d'attirer l'eau provenant préférentiellement des niveaux lithologiques les plus perméables, donc les plus rapidement soumis à la dissolution, et donc généralement les moins chargés en polluants.



FIGURE 2. GRADIENTS DE CONCENTRATIONS EN TCE, CIS-DCE ET CV (D'APRÈS PITKIN ET AL., 1999)

Par ailleurs, la modélisation du transfert huile²/eau (dissolution) montre que dans bien des cas, lorsque l'accessibilité au polluant est suffisante, le contact eau/hydrocarbures ou eau/solvant chloré est bien décrit par l'équilibre de dissolution. Toutefois, de nombreux auteurs, sur des expériences de laboratoire, constatent une limitation de ce transfert. Ceci peut être dû à de nombreux facteurs : nature du milieu poreux, vitesses de circulation de l'eau, état de dispersion de la phase organique, ... En fait, pour une configuration donnée, il existe une échelle à laquelle le transfert est bien décrit par l'équilibre thermodynamique de dissolution. Toute modélisation du transfert basée sur cet équilibre doit donc prendre en compte une description des mécanismes à une échelle égale ou plus petite. L'expérience montre que la dimension caractéristique du transfert huile/eau "à l'équilibre" varie de l'échelle du pore à l'échelle décimétrique (carotte de laboratoire). Cette dimension est affectée, d'une part par des hétérogénéités du milieu et de répartition du polluant, d'autre part, par le développement plus ou moins instable des fronts de dissolution. Dans le premier cas - échelle du pore - il est illusoire de réaliser un modèle d'expérience de laboratoire et à plus forte raison de site en supposant l'équilibre de dissolution pour des raisons évidentes de taille et de nombre de mailles à considérer. Par contre, dans le deuxième cas - échelle décimétrique -, un modèle de site basé sur l'équilibre de dissolution peut parfaitement être envisagé, à condition toutefois d'utiliser un maillage décimétrique pour représenter la zone de transfert.

Quelle que soit la situation, il apparaît toutefois illusoire d'espérer modéliser convenablement les concentrations des composés solubilisés dans la nappe avec une approche hydrogéologique classique consistant le plus souvent à propager un traceur (souvent parfait, parfois réactif) dans un aquifère décrit par un modèle monocouche. Il convient donc de s'orienter vers des outils de modélisation permettant :

- une description compositionnelle de ce polluant (en simulant, par exemple pour une coupe pétrolière, le comportement des principales espèces solubles comme les BTEX³), ainsi que la composition de la source qui évolue au fur et à mesure du transfert huile/eau,
- une description tridimensionnelle des mécanismes de transfert et de transport,
- la prise en compte en compte d'une ou plusieurs sources de polluants organiques, tant en zone saturée que non saturée.

Les approches habituellement proposées pour quantifier les mécanismes de dissolution se heurtent donc à une triple difficulté :

 obtenir à un temps t des concentrations représentatives de la pollution de la nappe, les techniques couramment utilisées (pompage dynamique) moyennant les concentrations sur l'épaisseur d'eau du puits;

² Dans les milieux triphasiques, on désigne généralement la phase organique (hydrocarbures pétroliers ou dérivés halogénés) sous le vocable de phase huile, les deux autres phases étant la phase eau et la phase gaz.

³ Benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes

- estimer les cinétiques de dissolution au temps t, ce qui nécessite l'acquisition d'autres données que les seules concentrations dans l'eau. Les tests en laboratoire classiquement utilisés montrent des cinétiques généralement proches de l'équilibre thermodynamique, alors que de nombreuses données de terrain semblent attester de cinétiques nettement inférieures (parfois de plusieurs ordres de grandeur) à l'équilibre thermodynamique;
- estimer l'évolution dans le temps des concentrations dans l'eau, ce qui impose de choisir une méthodologie de modélisation. Les modélisations proposées classiquement (source constante monoconstituant, dissolution à l'équilibre, aquifère monocouche) ne permettent souvent pas de rendre compte des observations sur site réel et donc de prévoir.

S'il existe de nombreux travaux en laboratoire visant à estimer les cinétiques de dissolution, rares sont les expérimentations menées sur sites réels ou les travaux s'interrogeant sur les inadéquations entre les résultats de laboratoire et de sites réels. Il en est de même des modèles mathématiques proposés. Par exemple, la cinétique de dissolution peut être à équilibre local à petite échelle, mais peut nécessiter une approche non-équilibre local si la taille du maillage est bien plus grande que la longueur caractéristique du front de dissolution équilibre local.

Sur un plan technique, il persiste un déficit (i) d'outils métrologiques permettant des prélèvements représentatifs de la qualité d'eau de nappe, (ii) de codes numériques incluant des modèles de dissolution différents des modèles à l'équilibre, (iii) de méthodologies sur cette problématique.

Pourtant, sur un plan économique, les études nécessitant l'évaluation des cinétiques de dissolution sont de plus en plus nombreuses, en particulier les études d'impact, les évaluations détaillées des risques (EDR) et le dimensionnement de certains procédés de dépollution.

A l'issue de ces réflexions, un projet de recherche a été élaboré par un groupement de partenaires constitué de BURGÉAP (bureau d'études), CEA (Commissariat à l'Energie Atomique), IFP (Institut Français du Pétrole), IMFS/IFARE (Institut de Mécanique des Fluides et des Solides de Strasbourg / Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) et IMFT (Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse).

Le projet de recherche est fondé sur une acquisition des données à 3 échelles (laboratoire, site contrôlé, site réel) et sur la confrontation des différentes approches, notamment à l'aide de la modélisation numérique. Cette méthodologie est motivée par la double difficulté à obtenir des données en laboratoire représentatives d'un site réel et à quantifier sur site réel, compte tenu du coût élevé de l'acquisition des données et des hétérogénéités spatiales des propriétés du milieu souterrain et de la pollution. L'une des originalités de ce projet est l'acquisition de données à une échelle intermédiaire, sur le site contrôlé SCERES situé à l'IFARE à Strasbourg (bassin enterré et instrumenté de dimensions 25m x 12m x 3m reconstituant un aquifère alluvial).

Le programme de recherche, dénommé CIDISIR (estimation des CInétiques de DIssolution sur SItes Réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés), s'est déroulé sur 3 ans (2002-2005), avec un co-financement Ministère de la Recherche (programme RITEAU). Il est décomposé comme suit :

- Thème 1 : mise au point d'une méthodologie de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine représentative de la qualité de nappe et qualification d'un échantillonneur statique multi-niveaux,
- Thème 2 : travaux en laboratoire visant à apprécier les transferts phase organique / eau dans le cas de coupes pétrolières et de composés organo-halogénés volatils (trichloréthylène (TCE) et perchloréthylène (PCE)),
- Thème 3 : estimation des transferts à l'eau sur 2 sites réels, l'un contaminé par des hydrocarbures pétroliers, l'autre par des composés organo-halogénés volatils,
- Thème 4 : travaux de modélisation numérique d'expérimentations menées sur SCERES et sur site réel,
- Thème 5 : élaboration d'un guide méthodologique contribuant à guider prescripteurs et prestataires dans la conduite des études et travaux impliquant l'estimation des cinétiques de dissolution.

Les résultats des thèmes 1 à 4 sont synthétisés dans le rapport intitulé :

CÔME J.M, BURGHOFFER P., DANQUIGNY C., EMONET-GAUTHIER A., GETTO D., HAESELER F., KASKASSIAN S., LE ROUX F., QUINTARD M., RAZAKARISOA O., SCHAEFER G., 2005. CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés -, Rapport final, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, 318 p. (*document non public*).

Le présent document⁴ présente les méthodologies issues du programme de recherche CIDISIR, selon l'articulation suivante :

- Concepts clés de la dissolution et approche théorique de la modélisation
- Essais de transfert phase organique / eau en laboratoire
- Méthodologie de prélèvements d'eau multi-niveaux
- Méthodologie de modélisation de la dissolution.

⁴ Ce guide méthodologique sera référencé comme suit : CÔME J.M, BURGHOFFER P., DANQUIGNY C., EMONET-GAUTHIER A., GETTO D., HAESELER F., KASKASSIAN S., LE ROUX F., QUINTARD M., RAZAKARISOA O., SCHAEFER G., 2005. CIDISIR, Quantification des cinétiques de dissolution sur sites réels - hydrocarbures pétroliers et dérivés halogénés -, Guide méthodologique, Programme RITEAU/Ministère de la Recherche, 72 p.

Thésaurus : milieu poreux, dissolution, solubilité, saturation résiduelle, contact eau/huile, lixiviation, percolation, préleveur multi-niveaux, hydrocarbure, kérosène, composé organo-halogéné volatil, trichloréthylène, perchloréthylène, modélisation numérique, protocole

2 - Concepts clés de la dissolution et approche théorique de la modélisation

2.1 Ecoulements polyphasiques et saturation résiduelle

Dans le cas monophasique (typiquement l'eau), on admet généralement que l'écoulement dans un milieu poreux est régi par la loi de Darcy, tout au moins pour des vitesses suffisamment faibles. Dans le cas multiphasique (typiquement diphasique eau/huile pour la dissolution), la formulation usuelle est celle dite de Darcy généralisée (Muskat, 1937). La vitesse de filtration pour la phase α est donnée par :

$$\vec{V}_{\alpha} = -\frac{\vec{K}k_{r\alpha}}{\mu_{\alpha}} . (\vec{grad} \, p_{\alpha} - \rho_{\alpha} \vec{g}) \tag{1}$$

où K est le tenseur de perméabilité intrinsèque du milieu poreux [L²], $k_{r\alpha}$ est la perméabilité relative de la phase α , μ_{α} est la viscosité dynamique de la phase α [ML⁻¹T⁻¹], ρ_{α} est la pression moyenne de la phase α [MT⁻²L⁻¹] et \vec{g} représente l'accélération gravitationnelle [LT⁻²].

Cette équation est complétée par les relations pression capillaire / saturation⁵ et perméabilité relative / saturation, dont des exemples de courbes sont donnés Figure 3. La courbe de pression capillaire met en évidence un mécanisme essentiel à prendre en compte dans la modélisation de la mise en place de la zone source (phase organique) : le mécanisme d'hystérésis. En effet, par suite du jeu complexe des forces capillaires, la relation de pression capillaire n'est pas une fonction bijective de la saturation. Comme le *battement de la nappe* va provoquer une succession de mécanismes d'imbibition puis de drainage, cet aspect des écoulements multiphasiques peut jouer un rôle important.

Ces courbes mettent également en évidence l'existence de *saturations résiduelles* (vocable utilisé pour la saturation minimale en fluide non-mouillant⁶) ou *irréductibles* (vocable utilisé pour la saturation minimale en fluide mouillant) qui correspondent au seuil de saturation en-dessous duquel l'écoulement de la phase considérée est nul. Ce concept est fondamental dans l'étude de la dissolution, car après la mise en place (généralement rapide, typiquement quelques jours à quelques mois) de la phase organique, cette dernière est essentiellement présente sous forme de saturations résiduelles représentée par des gouttelettes d'huile (phase discontinue) piégées par capillarité dans le milieu (Figure 1). Ce sont ces gouttelettes d'huile qui seront ensuite sujettes à la dissolution pendant des durées très longues (typiquement plusieurs années à plusieurs décennies, voire davantage).

Les valeurs de saturations résiduelles et irréductibles dépendent des propriétés des fluides en présence, des caractéristiques du milieu poreux, et de l'historique de mise en place des fluides. Les valeurs observées peuvent aller de quelques % à près de 50%. Quelques exemples sont présentés dans le Tableau 1. La conversion des concentrations (résultat analytique fourni par le laboratoire) en saturation peut se faire selon les méthodes décrites en Annexe I.

On retiendra également que la dynamique du déplacement multiphasique dans une nappe peut être affectée par des instabilités hydrodynamiques (digitations) liées au contraste de masse volumique et de viscosité des fluides en présence (Glass et Nicholl, 1996). Ces instabilités produisent des hétérogénéités locales du champ de saturation qui nécessitent des maillages très fin, et donc compliquent la tâche de modélisation.

⁵ la saturation d'un fluide est définie par le rapport entre le volume du fluide et le volume total de pore (valeur comprise entre 0 et 1)

⁶ pour des hydrocarbures pétroliers de type essence, kérosène ou gazole ainsi que pour les dérivés halogénés, la phase organique est non mouillante à l'eau, ce qui se traduit par une localisation des gouttelettes d'huile au centre des pores (Figure 1).



Figure 3. Exemple de courbes de pression capillaire (P_c =pression capillaire entre le polluant (0) et l'eau (w), S_w = saturation en eau) et perméabilité relative (K_R =perméabilité relative pour le polluant (0) et l'eau (w), où Swi et Sor représentent la saturation irréductible en eau et la saturation résiduelle en polluant ; S_w =saturation en eau)

Substance	Saturation résiduelle	Conditions expérimentales								
	7.4%	colonne sable SCERES (H2F) L=100cm Diam=9cm, porosité totale 40%, saturation en eau 15%. Sr après déversement du TCE								
	3 à 4%	colonne sable SCERES (H2F), porosité totale 40%, saturation en eau initiale 15%. Sr après déversement du TCE et injection d'eau								
тсе	3 à 5%	colonne sable SCERES (H2F), porosité totale 40%, saturation en eau initiale 35%. Sr après déversement du TCE sous eau								
ICE	4à6%	colonne sable SCERES (H2F), porosité totale 40%, saturation en eau initiale 75% (frange capillaire). Sr après déversement du TCE sous eau								
	13.3 et 13.7%	2 essais colonne sable SCERES (H2F), porosité totale 40%, saturé en eau (imbibition au CO2). Sr après déversement du TCE								
	10 et 11.5%	2 essais colonne sable SCERES (H2F), porosité totale 40%, saturé en eau (imbibition au CO2). Sr après déversement du TCE et application d'un gradient unitaire								
DCE	5 à 6%	colonne sable SCERES (H2F), porosité totale 40%, saturation en eau initiale 15%. Sr après déversement du TCE et injection d'eau								
ΓUE	15%	colonne sable SCERES (H2F), porosité totale 40%, saturé en eau (imbibition au CO2). Sr après déversement du TCE et application d'un gradient unitaire								

TABLEAU I. EXEMPLES DE VALEURS DE SATURATIONS RÉSIDUELLES (SOURCE IMFS/IFARE)

2.2 Dissolution à l'équilibre thermodynamique : cas mono- et multiconstituant

Le mécanisme de dissolution traduit le transfert de constituants chimiques de la phase organique (en zone non saturée comme en zone saturée) vers la phase aqueuse. Il s'agit là du principal mécanisme de pollution de l'eau par apport continu de molécules solubilisées et ce tant que perdure une ou plusieurs zones source contenant du polluant à l'état de phase organique (mobile ou non).

2.2.1 Cas mono-constituant

Le transfert phase organique / eau est régi par l'équilibre de dissolution qui permet d'exprimer les concentrations à l'équilibre des phases organiques et aqueuses en contact. Ainsi, pour un corps pur, la valeur de la concentration d'équilibre n'est autre que la *solubilité* du corps pur à une température donnée (concentration maximale que peut atteindre ce composé lorsqu'il est dissous seul dans de l'eau pure).

Si la solubilité est considérée comme une constante thermodynamique, elle est en pratique estimée à partir d'expériences en laboratoire. Les principaux facteurs qui peuvent influencer la solubilité sont la température, la présence de co-solvants et la salinité. Les valeurs citées dans la littérature, généralement à partir d'essais en « batch », peuvent être très variables. Par exemple pour le TCE (trichloréthylène), les valeurs annoncées par Horvath (1982) [cité par Pankow et Cherry (1996)] varient de 700 à 1470 mg/l entre 20°C et 25°C ; elles sont de 1050 mg/l à 20 °C selon Mackay et Shiu (1981), 1277 mg/l à 20 °C dans Imhoff et al. (1993, 1998), 1400 mg/l à 23 °C d'après Broholm et Feenstra (1995) ou encore 1100 mg/L à 25°C d'après Yaws (1999). Il convient par ailleurs de noter que ces températures sont toutes déterminées entre 20 et 25°C, alors que la température des eaux souterraines est généralement comprise entre 10 et 15°C. Les résultats d'essais menés dans le cadre de CIDISIR⁷ montrent que dans la gamme 10-30°C, la solubilité évolue entre 1350 et 1200 mg/L.

Pour le cas mono-constituant, la concentration dans l'eau correspond donc à la solubilité, du moins tant que le stock de phase organique n'est pas limitant.

2.2.2 Cas multi-constituant

La situation devient plus complexe lorsque l'on a une phase organique constituée de plusieurs produits chimiques, ce qui est généralement le cas sur les sites réels. Dans ce cas la prédiction des concentrations d'équilibre dans l'eau pour chaque espèce est plus délicate. On peut écrire en première approximation (*loi de Raoult*) :

$$\bar{C}_{iw} = \bar{S}_i \cdot x_{io} \tag{2}$$

avec, S_i la solubilité du corps pur *i*, généralement exprimé en mg/l, C_{iw} la concentration d'équilibre dans l'eau pour l'espèce *i*, dans les mêmes unités que pour la solubilité du corps pur, et x_{io} la fraction molaire de *i* dans la phase organique (= 1 pour un corps pur).

Il s'agit là d'une formule destinée à *fournir des ordres de grandeur*. Pour prédire de façon précise les solubilités des mélanges de constituants, des modèles thermodynamiques nettement plus complexes doivent être mis en œuvre faisant intervenir d'autres paramètres, comme par exemple les coefficients d'activité dans l'eau et la phase organique, eux-mêmes difficiles à obtenir (Hemptine et al, 1998).

Par le jeu des solubilités différentes des composés dans le mélange, la dissolution se fait par appauvrissement sélectif et progressif du corps d'imprégnation (zone source constituée par de la phase organique). Compte tenu du phénomène de partage, la concentration d'équilibre d'un composé sera donc plus faible que sa solubilité. En même temps, la disparition progressive du composé le plus soluble va provoquer une modification de la composition de la phase organique entraînant également une modification des concentrations d'équilibre des composés restants, avec éventuellement une augmentation temporaire de la concentration dans l'eau de tel composé comme illustré Figure 27. Hormis la concentration d'équilibre, la concentration dans l'eau dépend de plusieurs paramètres, en particulier de la saturation, des hétérogénéités du milieu et du polluant et de la vitesse de l'eau.

L'équilibre est supposé rapidement atteint localement à l'interface entre le polluant organique et l'eau. Cette situation d'équilibre local implique que le phénomène de dissolution est instantané et que la concentration dans l'eau de chacun des constituants de la source atteint les valeurs de concentration d'équilibre. Lorsque l'on se place à des échelles d'observation supérieures (le pore, Darcy ou l'aquifère), cet équilibre local n'est plus toujours respecté, comme nous le verrons au § 2.3.

⁷ essais menés en erlenmeyer, avec mise en contact par brassage magnétique de 10 g de TCE avec une quantité de l'ordre de 300 g d'eau jusqu'à l'obtention de l'équilibre.

2.2.3 Equation de transfert de masse

La dissolution est généralement modélisée sous forme d'un taux de transfert de masse dépendant d'un coefficient cinétique de transfert (coefficient d'échange) et d'un gradient de concentration entre la phase organique et l'eau *(Pankow and Cherry, 1996; Frind et al, 1999)* :

Taux de transfert de masse = coefficient d'échange x gradient de concentration x surface de contact $[MT^{-1}]$ $[LT^{-1}]$ $[ML^{-3}]$ $[L^2]$

Le gradient de concentration à l'interface eau/phase organique est défini comme la différence entre la concentration d'équilibre du constituant et la concentration du constituant dans l'eau en contact avec la phase organique, divisée par l'épaisseur de la couche d'interface. Comme l'épaisseur de la couche d'interface n'est pas une grandeur accessible et mesurable, le taux de transfert de masse s'écrit généralement sous la forme :

$$\mathsf{N} = \alpha \, (\mathsf{C}_{\mathsf{w}} - \mathsf{C}_{\mathsf{s}})$$

où C_w est la concentration du composé dans l'eau, C_s sa solubilité, α le coefficient d'échange phase organique/eau.

Pour un mélange multi-constituant, en supposant un comportement idéal de la solution aqueuse issue d'une source multi-constituants, les concentrations à l'équilibre de chacun des composés dissous peuvent être déterminées par la loi de Raoult citée précédemment. Dans ces conditions, le taux de transfert de masse de chacun des composés dans le mélange peut prendre la forme suivante :

$$N_{\rm m} = \alpha_{\rm m} \left(C_{\rm w,m} - C_{\rm s,m} \right)$$

où α_m est le coefficient d'échange du composé m, $C_{w,m}$ la concentration du composé m dans la phase aqueuse, $C_{s,m}$ la concentration d'équilibre du composé m dans le mélange.

2.3 Modèle équilibre local et modèle non équilibre local

Dans cette partie on aborde la problématique de la modélisation de l'évolution de la zone source (phase organique) par les mécanismes d'échange entre la phase eau et la phase organique (dissolution). Les mécanismes à l'échelle du pore sont connus, ils seront illustrés tout au long de cette partie par le cas d'un polluant mono-constituant.



FIGURE 4. ASPECTS MULTI-ÉCHELLES DANS LA MODÉLISATION DES TRANSFERTS EN MILIEUX POREUX

Les systèmes naturels sont le plus souvent des systèmes présentant diverses échelles d'hétérogénéité, comme cela est illustré sur la Figure 4. Trois échelles fondamentales sont représentées sur cette figure. D'abord *l'échelle du pore* pour laquelle la répartition des phases est décrite par les indicatrices de phase. Le plus souvent il est impossible de modéliser de manière directe les écoulements à cette échelle. Une représentation homogénéisée à *l'échelle de Darcy*, représentative du comportement d'un certain nombre de pores, est alors utilisée, qui implique un premier changement d'échelle. Très souvent, les maillages employés pour des simulations sur des sites réels sont tels que des hétérogénéités à l'échelle de Darcy doivent être incluses. Cela suppose un deuxième changement d'échelle, comme illustré sur la Figure 4. Des hétérogénéités à une échelle plus grande que la maille du modèle numérique peuvent quand même subsister, et la plupart des

simulations sont effectuées en prenant en compte des hétérogénéités à grande échelle. L'effet des échelles intermédiaires (échelle du pore, hétérogénéités à petite échelle) est inclus dans les équations et propriétés de transport assignées à la maille du modèle numérique.

De nombreux travaux ont abordé ces problèmes de modélisation pour divers mécanismes de transport pertinents dans l'analyse des problèmes de pollution par des composés organiques :

- écoulements multiphasiques,
- dispersion d'un traceur.

Le problème de la dissolution d'un composé partiellement miscible a reçu moins d'attention. En particulier, la prise en compte des hétérogénéités à l'échelle de la maille du modèle numérique a été peu étudiée. Les travaux effectués dans le cadre de CIDISIR ont visé à combler cette lacune.

2.3.1 Introduction : échelle du pore, échelle de Darcy

Dans un premier temps on présente la problématique de l'équilibre ou du non-équilibre local à partir du premier changement d'échelle, échelle du pore/échelle de Darcy, illustré sur la Figure 5.



FIGURE 5. CHANGEMENT D'ÉCHELLE EN MILIEU POREUX

Le volume représenté à l'échelle du pore est un Volume Elémentaire Représentatif dans la zone source (Zone Saturée, eau= β) contaminée par la phase organique dénotée γ . Dans le cas d'une pollution monoconstituant, la condition à la limite sur l'interface $\beta\gamma$ est une condition d'équilibre thermodynamique, égalité des potentiels chimiques, qui se traduit dans le cas d'un système binaire par

$$c_{\beta} = C_{\beta}^{eq}$$

où c_{β} est la concentration en polluant dans la phase β , et C_{β}^{eq} est la concentration d'équilibre en polluant, dans l'eau, sur l'interface. Si on étudie le champ de concentration au cours du mécanisme de dissolution (échange entre les phases) on a deux situations schématisées sur la Figure 6 :

1. la concentration macroscopique (moyenne) en polluant est très proche de la concentration d'équilibre, ce qui est caractéristique de l'équilibre local,

$$C_{\beta} = \left\langle c_{\beta} \right\rangle^{\beta} \approx c_{\beta eq}$$

Dans ce cas, la concentration moyenne est connue dès que la saturation en polluant est non nulle, et égale à la concentration d'équilibre thermodynamique sur l'interface. Cela peut se produire si le transfert à partir de la surface dans l'espace poral est très rapide (grand coefficient

2. les gradients de concentration dans l'espace poral sont suffisamment importants pour que la concentration moyenne soit significativement différente de la concentration d'équilibre thermodynamique sur l'interface, soit

$$C_{\beta} = \left\langle c_{\beta} \right\rangle^{\beta} < c_{\beta eq}$$

Dans ce dernier cas, la concentration est déterminée par une équation de transport non-équilibre local, dont une des formes acceptable est :

$$\varepsilon_{\beta} \frac{\partial C_{\beta}}{\partial t} + \varepsilon_{\beta} \mathbf{U}_{\beta} \cdot \nabla C_{\beta} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_{\beta} \mathbf{D}_{\beta}^{*}(S, Pe, ...) \cdot \nabla C_{\beta} \right) - \alpha(S, Pe, ...) \left(C_{\beta} - c_{\beta eq} \right).$$

où ε_{β} est la fraction volumique de la phase β (ici l'eau), \mathbf{U}_{β} est la vitesse interstitielle moyenne, \mathbf{D}_{β}^{*} est le tenseur de dispersion pour la phase β en présence d'une phase piégée polluante. Dans cette équation, le coefficient d'échange α dépend de la taille caractéristique des pores, *l*, du coefficient de diffusion, $D_{\beta_{\ell}}$ de la convection dans les pores, etc.. A titre indicatif, un ordre de grandeur du coefficient d'échange α est D_{β} / l^{2} . Si α est très grand le modèle redonne des conditions équilibre local, c'est-à-dire : $C_{\beta} = \langle c_{\beta} \rangle^{\beta} \approx c_{\beta eq}$.

L'impact du non-équilibre local est multiple :

- la concentration à la sortie de la zone source n'est pas la concentration d'équilibre,
- la durée de dissolution complète est beaucoup plus longue,
- la modélisation est plus compliquée, numériquement, et par la nécessité de connaître les paramètres du modèle non-équilibre local.



FIGURE 6. EQUILIBRE OU NON-ÉQUILIBRE LOCAL

L'ensemble de ces mécanismes est discuté ci-dessous.

2.3.1.a Equilibre local : allure des champs de concentration et de saturation

On s'intéresse à la situation décrite sur la Figure 7. Un milieu poreux contient initialement du polluant partiellement miscible, à saturation résiduelle. De l'eau non contaminée est injectée à l'amont, se charge en polluant tout en dissolvant la phase piégée, et ressort avec un certain niveau de concentration.



FIGURE 7. DISSOLUTION D'UN POLLUANT DANS UN MILIEU ID

Dans le cas d'une situation du type équilibre local, les champs de concentration et de saturation en polluant à l'intérieur du milieu sont illustrés sur la Figure 8.



Figure 8. Allure des champs de concentration et des champs de saturation dans le cas équilibre local (S_{g} : saturation en phase polluant)

Un front abrupt se crée dans le milieu, dont la vitesse dans le cas binaire peut être exprimée par

$$\frac{dx_F}{dt} = V_F = \frac{\rho_w C_{wo}^{eq} V_w}{\rho_o \varepsilon S_{or} C_{oo}^{eq} + \rho_w \varepsilon (1 - S_{or}) C_{wo}^{eq}}$$

où C_{wq}^{eq} et C_{qq}^{eq} sont les concentrations d'équilibre du polluant de part et d'autre de l'interface, V_w est

la vitesse de filtration, ρ_o et ρ_w les masses volumiques de chaque phase, S_{or} est la saturation résiduelle. L'explication physique en est simple et ne sera pas développée ici : l'eau non contaminée se charge immédiatement en polluant à l'équilibre au contact de la zone à saturation non nulle, tout le pouvoir de dissolution est en quelque sorte consommé au contact de la zone diphasique, d'où le front abrupt.

La deuxième question intéressante d'un point de vue de la modélisation des sites pollués, est la question de la condition en concentration à l'aval. La Figure 9 représente l'évolution temporelle de la concentration à l'aval de la zone diphasique (Zone Source). Le « signal » observé est typique d'une dissolution complètement équilibre local, la concentration est égale à la concentration d'équilibre, tant que la saturation est non nulle dans la zone source, puis devient brusquement nulle.



FIGURE 9. CONCENTRATION À L'AVAL DE LA ZONE SOURCE, CAS ÉQUILIBRE LOCAL

2.3.1.b Non-Equilibre local : allure des champs de concentration et de saturation

Dans ce paragraphe, on reprend l'expérience décrite précédemment avec, cette fois, des mécanismes de dissolution du type non-équilibre local.

La solution de l'équation de transport proposée aux paragraphes précédents est plus complexe, et dépend notamment de l'allure de la fonction α (dépendante en particulier de la saturation et du nombre de Peclet). Un exemple schématique de champs de concentration et saturation est représenté Figure 10.



Figure 10. Allure des champs de concentration et des champs de saturation dans le cas nonéquilibre local

Pour avoir une situation de non-équilibre local, il faut que le coefficient d'échange soit suffisamment petit. Dans ce cas, l'eau ne se charge pas immédiatement à la concentration d'équilibre, elle garde donc son pouvoir de dissolution pendant un certain temps de parcours dans la zone source. Les champs de concentration et saturation qui en résultent sont alors typiques :

- concentration : augmentation progressive de la concentration dans la zone source, jusqu'à la concentration d'équilibre, si la zone diphasique est suffisamment longue ;
- saturation : augmentation progressive de la saturation dans la zone de dissolution, jusqu'à la saturation initiale, si la zone diphasique est suffisamment longue.

Le signal de concentration à l'aval de la zone source est également typique, comme représenté sur la Figure 11. Pour mémoire, le signal équilibre local est indiqué en pointillé.



FIGURE I I. CONCENTRATION À L'AVAL DE LA ZONE SOURCE, CAS NON-ÉQUILIBRE LOCAL

On se place ici dans le cas où la zone source est suffisamment longue pour que l'eau atteigne au début la concentration d'équilibre. Dans ce cas, la concentration est égale à la concentration

d'équilibre pendant un certain temps, puis la concentration diminue, pour atteindre une valeur nulle lorsque la totalité de la phase polluante a été dissoute. Il est à noter deux conséquences majeures :

- la durée de disparition de la zone source, par dissolution complète, est beaucoup plus longue dans le cas non-équilibre local,
- la concentration à l'aval de la zone source, qui est nécessaire pour modéliser le devenir de la pollution dans l'aquifère, ne peut pas être estimée sans modélisation des mécanismes de dissolution dans la zone source, dans le cas non-équilibre local, lorsque la concentration à l'aval n'est plus égale à la concentration d'équilibre.

Il est donc particulièrement important de comprendre ces mécanismes. Le paramètre déterminant dans ce contexte est le coefficient d'échange α . Des expériences de laboratoire (colonne L=11 cm) ont confirmé l'existence de régimes de dissolution non-équilibre local, comme cela est illustré sur la Figure 12.



FIGURE | 2. CHAMPS DE SATURATION EN TOLUÈNE DANS UN MILIEU POREUX BALAYÉ PAR DE L'EAU (RADILLA ZUAZO, | 997) – LES COURBES SONT RELATIVES À DIFFÉRENTS VOLUMES DE PORE (DE T=O (SPR) À T=288 VP)

Sur cette figure sont représentés les champs de saturation en phase organique (ici du toluène) à divers temps, correspondant à diverses valeurs du nombre de volumes de pore d'eau injectés dans le milieu poreux. Les champs de saturation expérimentaux mesurés par gammagraphie sont représentés par des symboles, les courbes continues sans symbole correspondent à des estimations théoriques avec le modèle non-équilibre local (Quintard et Whitaker, 1994). On constate sur ces courbes que le champ de saturation n'est pas caractéristique d'une situation équilibre local, ce qui est confirmé par les simulations numériques. On constate d'autre part que le front de saturation est étalé de quelques centimètres. Cet étalement dépend particulièrement de la vitesse de l'écoulement et des valeurs de α . Le signal de concentration à la sortie du milieu poreux (aval de la zone source) est représenté sur la Figure 13. La courbe avec les symboles représente le signal expérimental, et la courbe continue sans symbole un résultat numérique avec le modèle non équilibre local obtenu avec une estimation théorique particulière du coefficient d'échange. La courbe d'élution expérimentale est typique d'un mécanisme non-équilibre local.



FIGURE 13. COURBE D'ÉLUTION, À L'AVAL DE LA ZONE SOURCE

2.3.1.c Estimations des coefficients d'échange

Le coefficient d'échange est une représentation simplifiée de mécanismes complexes : diffusion du polluant de l'interface vers le milieu poreux, couplage avec la convection, évolution géométrique de l'interface due à la dissolution. Il convient cependant d'indiquer ici que de nombreuses questions restent des questions ouvertes pour la recherche scientifique. Pour illustrer ces incertitudes quant à l'estimation des coefficients d'échange, on représente sur la Figure 14 une compilation (Aigueperse et Quintard, 1994) de diverses corrélations proposées dans la littérature.



Figure 14. Coefficient d'échange (adimensionné sous la forme d'un nombre de Sherwood), en fonction du nombre de Reynolds⁸

Cette figure appelle les remarques suivantes :

- on voit en premier lieu que les diverses corrélations conduisent à des estimations de α différentes de plusieurs ordres de grandeur,
- 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 situations non-équilibre local, à basse vitesse de filtration.

⁸ Sh = α . dp²/D_m et Re = ρ . V_D . d_p / μ



FIGURE 15. DIVERSES CELLULES REPRÉSENTATIVES D'UN MILIEU POREUX EN PRÉSENCE DE NAPL (PHASE ROUGE)

Les résultats de Quintard et Whitaker (1994) obtenus avec des cellules unitaires très simples (Figure 15a), ou ceux obtenus avec des cellules plus compliquées (Aigueperse et Quintard, 1994 ; Ahmadi et al., 2000 ; Figure 15b et c) conduisent à des estimateurs très différents. Comme on l'a vu précédemment, α est de l'ordre D_{β} / l^2 (s⁻¹), où / est une dimension caractéristique de la distance entre amas de polluant à l'échelle du pore. Si la cellule est simple (par exemple un globule piégé par pore), / est de l'ordre de la taille des pores, alors que, pour des cellules plus complexes, la distance entre amas de percolation peut être beaucoup plus grande que la taille caractéristique des pores, particulièrement à basse saturation. La Figure 16 (Radilla Zuazo, 1997) représente l'évolution du coefficient α pour plusieurs cellules unitaires complexes en fonction du rapport entre la distance entre amas de la phase polluante piégé et la dimension caractéristique des pores. Ce résultat montre clairement que c'est bien cette distance entre amas qui est pertinente pour l'estimation de l'ordre de grandeur du coefficient d'échange.



Figure 16. Evolution du coefficient d'échange avec le rapport de la distance entre amas de percolation et diamètre de pore (symboles : résultats pour plusieurs cellules représentatives, ligne : corrélation $y=0.9 \mid \vec{x}^{1.19}$)

En résumé, si on admet les ordres de grandeurs suivants pour la taille caractéristique décrivant la distance entre amas de phase organique piégée, pour un milieu poreux macroscopiquement homogène :

$$/\sim 10^{-6}$$
 à 10^{-3} m soit $\alpha^{-1} \sim 10^{-3}$ à 10^{3} s

on obtient un temps maximal d'établissement de l'équilibre local de quelques heures pour des mécanismes à l'échelle du pore. Cependant, ces temps peuvent être beaucoup plus longs à très basses saturations, pour lesquelles la dimension caractéristique de la distance entre amas de percolation à tendance à augmenter. Cela se traduit par des variations de α avec la saturation en polluant qui peuvent conduire à des phases finales de dissolution extrêmement longues. Pour illustrer ce mécanisme, plusieurs simulations ont été effectuées pour différentes corrélations en fonction de la saturation présentées Tableau 2.

cas	Corrélation (s ⁻¹)
А	$0.0005 (S_o/S_{or})^2$
В	$0.0005 (S_o/S_{or})$
С	0.0005

TABLEAU 2. CORRÉLATIONS POUR LE COEFFICIENT D'ÉCHANGE α .

Les fronts de dissolution obtenus sont représentés Figure 17. On voit que la diminution rapide du coefficient d'échange avec la saturation conduit à un étalement important du front. En ce qui concerne les courbes d'élution à la sortie du milieu, la Figure 18 montre que la diminution rapide de α avec la saturation conduit à des durées de dissolution qui peuvent être plus longues de manière très importante.



FIGURE 17. CHAMPS DE SATURATION EN POLLUANT (τ = 3.5 JOURS).



Figure 18. Courbe d'élution en fonction des corrélations choisies pour lpha

Une autre question intéressante est celle de l'impact de la saturation initiale. On a vu qu'à basse saturation les coefficients d'échange étaient plus petits, on s'attend donc à une influence significative. Ceci est illustré sur la Figure 19, qui représente le champ de concentration dans le front de dissolution, toujours pour un écoulement 1D, et au même temps, en fonction de la saturation initiale dans le milieu poreux, supposée uniforme. On voit une progression différente du front de dissolution, et un écart très important par rapport à la concentration d'équilibre lorsque que la saturation initiale est plus faible.



FIGURE 19. CHAMP DE CONCENTRATION DANS LE FRONT DE DISSOLUTION, EN FONCTION DE LA SATURATION INITIALE (RADILLA ZUAZO, 1997)

2.3.2 Effets des hétérogénéités du milieu poreux

Un deuxième mécanisme peut nécessiter l'introduction d'un modèle non-équilibre local dans un simulateur numérique. Si l'on considère une maille dans un simulateur, compte tenu des échelles mises en jeu elle peut faire plusieurs centimètres, voire davantage. On peut donc 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'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.

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, et donc à un modèle non-équilibre local.

Les travaux engagés dans le cadre CIDISIR montrent que dans certaines circonstances on peut utiliser un modèle équivalent à celui obtenu pour le premier changement d'échelle. Cependant, le coefficient d'échange (estimé par D_{β} / I^2) sera beaucoup plus petit car la dimension caractéristique des hétérogénéités de saturation est plus grande, en pratique plusieurs ordres de grandeur. Par exemple, si on admet les ordres de grandeur suivants on a :

 $/\sim 10^{-3}$ à 1 m soit $\alpha^{-1} \sim 10^{3}$ à 10^{9} s

2.3.3 Effet des hétérogénéités de saturation

Un troisième mécanisme peut nécessiter l'introduction d'un modèle non-équilibre local dans un simulateur numérique. Tout comme les hétérogénéités du milieu poreux, on peut considérer des

hétérogénéités de saturation induites par des hétérogénéités des conditions aux limites ou par des instabilités du type digitations. Ces situations conduisent également à une dilution de l'eau.

Des simulations numériques ont confirmé l'intérêt de cette problématique sur un plan pratique. La configuration étudiée est schématisée sur la Figure 20. La saturation résiduelle initiale du 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. De nombreuses simulations numériques ont été réalisées. On se bornera ici à présenter de manière résumée des simulations effectuées sur les deux géométries représentées Figure 21.



Figure 20. Effet de dilution à partir d'un champ hétérogène discontinu de saturation dans la zone source.



FIGURE 21. ZONES SOURCES HÉTÉROGÈNES

Les simulations confirment que, 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.

La Figure 22 et la Figure 23 représentent la concentration stationnaire en polluant (rapportée à la concentration d'équilibre) dans le milieu, pour les deux géométries étudiées, et pour plusieurs vitesses de filtration. On constate plusieurs phénomènes caractéristiques :

- l'établissement d'un régime stationnaire à l'aval (tant que la dissolution n'affecte pas de manière importante la saturation résiduelle en polluant), déterminé essentiellement par la dispersion latérale et la dimension latérale caractéristique des zones saturées,
- en régime stationnaire, la concentration dans l'axe de la zone polluée peut atteindre des valeurs significativement inférieures à la concentration d'équilibre (on rappelle que les concentrations sont rapportées à la concentration d'équilibre), cela dépend de la topologie de répartition des saturations (l'effet de dilution est moins prononcé si l'eau a plus de chances de rencontrer le polluant en phase sur son trajet dans la zone source, de la vitesse d'écoulement et de la dispersion latérale.

Pour avoir une idée plus quantitative de la concentration à l'aval de la zone source dans les deux cas étudiés, on représente Figure 24 la concentration rapportée à la concentration d'équilibre à la cote x=3 m, pour les cas de la Figure 22 et de la Figure 23. Ces résultats illustrent la compétition évoquée entre convection/dispersion dans la zone source et à la sortie. On peut déduire les quelques règles qualitatives suivantes, dans le cas où la vitesse dans les zones à saturation en polluant non-nulle

reste suffisamment faible pour que la dissolution à petite échelle au sein de la zone source soit équilibre local, autrement dit dans le cas où la concentration dans ces zones est proche de C_{eq} :

- à faible vitesse (par comparaison avec la vitesse de diffusion/dispersion) : l'effet de dilution est contrecarré par la diffusion/dispersion dès la zone source qui tant à imposer la concentration d'équilibre entre les domaines à saturation non nulle,
- à vitesse élevée : l'effet de dilution est plus important, et l'établissement d'une concentration uniforme à l'aval peut être long. Si on est près de la zone source on peut constater des fluctuations de la concentration caractéristiques d'un mélange non encore parfait. La concentration observée à l'aval tend à être plus faible que la concentration d'équilibre.

Ces effets sont accentués par la topologie de répartition de la saturation dans la zone source, en particulier cela dépend de la présence de polluant en phase sur le trajet le long des lignes de courant. Plus des lignes de courant pourront traverser la zone source sans rencontrer de polluant, plus les chances d'observer une concentration plus faible que la concentration d'équilibre seront grandes.



Figure 22. Concentration (rapportée à la concentration d'équilibre) stationnaire dans le domaine en fonction de la vitesse de filtration, treillis en quinconce.



FIGURE 23. CONCENTRATION (RAPPORTÉE À LA CONCENTRATION D'ÉQUILIBRE) STATIONNAIRE DANS LE DOMAINE EN FONCTION DE LA VITESSE DE FILTRATION, TREILLIS.



Figure 24. Concentration stationnaire (rapportée à la concentration d'équilibre) à x=3 m.

En conclusion, des situations non-équilibre local peuvent donc apparaître à la suite de divers mécanismes :

- effet des hétérogénéités à l'échelle du pore,
- effet des hétérogénéités du milieu ou des saturations initiales.

La prise en compte de ces situations nécessite soit d'effectuer des simulations directes fines, soit d'utiliser un modèle non-équilibre local.

3 - Essais de transfert phase organique / eau en laboratoire

3.1 Méthodologie générale

Dans cette partie, nous présentons les différents types d'essais en laboratoire envisageables pour évaluer les transferts eau/huile sur un site réel : contact eau/huile, lixiviation, percolation, calcul théorique de la concentration dans l'eau à partir d'une analyse de la phase huile (par exemple CARBURANE) et de la loi de Raoult.

4 types d'essais sont recommandés, dont le choix est fonction de l'objectif de l'étude et des données disponibles :

- un *contact eau/huile* pour évaluer le potentiel maximal de transfert eau/huile dans le cas où de la phase huile est disponible sur site. Le protocole est simple et reproductible, peu soumis à l'aléa de l'opérateur. On veillera à prendre une quantité suffisante d'huile pour atteindre plus rapidement la concentration d'équilibre (# 50 mL pour 1 L d'eau);
- une *lixiviation* sur un échantillon de sol prélevé sur site, pour évaluer le potentiel maximal de transfert eau/huile dans le cas de non disponibilité de phase huile sur site. Cet essai a l'avantage de constituer un système fermé, non soumis aux aléas de prélèvements réguliers comme c'est le cas pour les percolations. Par contre, en dépit de l'existence d'une norme sur la lixiviation (NF EN 12457-2), celle-ci s'avère en pratique pas suffisamment détaillée pour s'affranchir des biais induits par les opérateurs ;
- une percolation sur une durée courte vis à vis de la durée caractéristique du processus de dissolution mais dans des conditions jugées proches de celles du site (échantillon de sol non remanié carotté sous gaine, vitesse et chimie de la nappe similaires aux conditions de site), pour évaluer le transfert eau/huile au temps t de l'étude. Le temps caractéristique de la dissolution sur site réel étant la décennie, il est vain de chercher à étudier en laboratoire le comportement à long terme du polluant. Ces percolations peuvent néanmoins renseigner sur le transfert eau/huile au temps t de l'étude, en considérant que le processus est quasi-stabilisé à une échelle de temps à définir par d'autres moyens ;
- une *percolation sur milieu reconstitué menée sur la totalité de la durée du processus de dissolution* pour comprendre les mécanismes et évaluer l'évolution des transferts dans des conditions particulières.

L'approche théorique à partir d'une analyse de la phase huile (par exemple une analyse CARBURANE) et de la loi de Raoult ne sera retenue pour des mélanges complexes tels que les coupes pétrolières (avec des fractions molaires très faibles pour chacun des composés), que si un jeu de données sur les facteurs correctifs des hydrocarbures suivis est disponible (rapports Concentration mesurée / Concentration théorique variant entre 0,1 et 5 en laboratoire entre 5 et 5000 sur site réel selon les composés, pour les expérimentations CIDISIR). Cette approche peut être recommandée sans facteur correctif pour des mélanges limités à quelques composés et avec des fractions molaires importantes (par exemple un mélange TCE/PCE 70/30).

De même, il convient de noter qu'une percolation menée sur un échantillon reconstitué dans des conditions idéales (milieu homogène, saturation homogène et élevée en huile avec épuisement marginal du stock) et *sur une durée partielle* du processus de dissolution ne fournit généralement pas d'information supplémentaire vis à vis d'un contact ou d'une lixiviation. En conséquence, ce test pourra être écarté, d'autant plus que sa mise en œuvre est lourde et coûteuse.

Enfin, les essais CIDISIR réalisés dans des conditions idéales ayant montré qu'une lixiviation fournissait des résultats similaires à ceux d'un contact eau/huile, on retiendra, lorsque de la phase huile est disponible, un contact eau/huile vu la simplicité et la reproductibilité du test.

Insistons ici sur le fait que les contacts et les lixiviations fournissent uniquement un *potentiel maximal de transfert huile/eau*, mais ne renseignent en rien sur le comportement à long terme du transfert sur le site étudié, celui-ci étant fonction de la composition de la phase organique, des hétérogénéités spatiales du milieu et du polluant, et du processus de dissolution spécifique qui s'installe généralement lorsque la saturation atteint une valeur faible (coefficient d'échange faible).

Les protocoles présentés ci-après sont fondés sur des essais menés sur un mélange multi-constituant complexe (coupe pétrolière de type kérosène). Ils pourront être adaptés selon la nature du polluant étudié.

3.2 Contact eau/huile

3.2.1 Matériel et méthodes

Un flacon de 2.2 L est rempli d'eau ultra-pure, puis 100 mL⁹ de kérosène sont déposés lentement sur la phase aqueuse à l'aide d'une pipette, afin d'éviter la formation d'une émulsion. Une faible agitation, par barreau aimanté, est maintenue à 100 tours min⁻¹ pendant toute la durée de l'expérience (7 j) pour homogénéiser l'eau et éviter la formation d'un gradient de concentration. Les flacons sont placés sous une hotte ventilée à 20°C. La réalisation de trois essais (réalisés selon le même protocole) permettent d'étudier la répétabilité du transfert à l'eau, mais n'est pas indispensable dans la mesure où ces essais sont particulièrement reproductibles. Les flacons sont conçus de façon à ne pas présenter de ciel gazeux, ce qui risquerait d'induire des pertes par volatilisation. L'essai est mené à l'abri de la lumière pour évider toute photooxydation des composés aromatiques qu'ils soient dissous dans l'eau ou présents dans la phase huile.

Avant tout prélèvement, une purge de quelques mL d'eau est réalisée pour supprimer le volume mort du robinet. Des prélèvements sont réalisés à différents temps, par exemple à t = 10 min, 1 h, 3 h, 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 7 j. Les échantillons sont prélevés avec une seringue de 50 mL et répartis dans des flacons de 15 mL (3 flacons sont prélevés pour chaque prélèvement). Pour éviter tout risque de pertes d'hydrocarbures, il ne doit y avoir aucune bulle d'air dans les flacons échantillonneurs. Ceux-ci sont fermés par un bouchon en silicone téflonné et conservés au réfrigérateur à 4°C pour éviter toute volatilisation, avant d'être analysés.

3.2.2 Exemple d'application

La Figure 25 montre un exemple d'évolution des concentrations en hydrocarbures dans l'eau sur un contact eau/huile avec du kérosène. La concentration d'équilibre est obtenue après 48 h avec une valeur proche de 12 mg/L, dont 65% de BTEX¹⁰.



⁹ Des essais CIDISIR ont montré que l'équilibre était plus rapidement atteint avec 100 ml qu'avec 20 ml

¹⁰ benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes

FIGURE 25. EXEMPLE D'ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN HYDROCARBURES - ESSAI DE TRANSFERT DIPHASIQUE AVEC IOO ML DE KÉROSÈNE (SOURCE : CIDISIR)

3.3 Lixiviation sur sol naturel

3.3.1 Matériel et méthodes

Le protocole de transfert à l'eau par lixiviation recommandé est issu de la norme AFNOR NF EN 12457-2.

L'essai est pratiqué sur 10 g de sol provenant du site dans un flacon type Schott de 100 mL rempli à ras bord (pas de phase gazeuse) d'une solution aqueuse de chlorure mercurique à 0,1%. Le transport des sols du site au laboratoire se fait en glacière à une température inférieure à 10°C et dans un délai maximal de 48 h après prélèvement. Le transfert du sol dans le flacon se fait à froid (T=4°C).

La lixiviation est pratiquée dans une pièce climatisée à 20°C, avec une agitation rotative autour d'un axe horizontal (10 tours par minutes) pendant toute la durée de l'essai. La lixiviation est opérée en présence de chlorure de mercure (HgCl₂) à la concentration de 1 g/L afin d'empêcher toute biodégradation éventuelle des composés organiques au cours de l'expérience.

Des prélèvements sont réalisés aux temps t = 4 h, 8 h, 24 h, 48 h, 7 j. Un flacon est sacrifié pour chaque point de la cinétique. L'eau est filtrée sur une membrane en cellulose régénérée après sédimentation afin d'éliminer les particules en suspension.

Une adaptation de ce protocole est nécessaire pour des granulométries supérieures à du sable (masses plus importantes de matériau).

3.3.2 Exemple d'application

La Figure 26 montre que l'équilibre est atteint rapidement, la concentration augmente jusqu'à t=5 h avant d'atteindre un plateau correspondant à une concentration en hydrocarbures totaux comprise entre 20 et 25 mg/L.



FIGURE 26 : EXEMPLE DE CINÉTIQUE DE LIXIVIATION SUR DU KÉROSÈNE (SOURCE : CIDISIR)

3.4 Percolations sur milieu reconstitué (suivi sur la totalité de la durée du processus de dissolution)

3.4.1 Matériel et méthodes

Les essais sur colonne de percolation sont réalisés en conditions abiotiques (l'eau contient 1 g/L de $HgCl_2$), dans des perméamètres de Proctor constitués de tubes cylindriques en acier inoxydable (hauteur : 0.116 m, diamètre : 0.101 m, section : 0.00801 m²) ayant une embase et une hausse

métallique amovibles et munies de vannes quart de tour. Le volume de cette cellule de percolation est donc de 929.2 mL.

Protocole type de remplissage des colonnes :

Des couches de sable de 240 g chacune sont déposées successivement et tassées en tapotant la cellule de percolation sur une surface dure et en lui faisant subir un mouvement rotatif dans le plan horizontal. Ensuite une couche de sable (240 g) est contaminée par 6 mL de phase organique de sorte à obtenir une concentration proche de 20 g/kg. Ce sable contaminé est préparé extemporanément à 4°C, puis déposée sur les couches propres dans la cellule Proctor, en tassant de la même façon que précédemment. Ensuite des couches de sable propre sont ajoutées avant de fermer la cellule de percolation.

Le remplissage est effectué en chambre froide à 4°C pour limiter les pertes de composés volatils. Les colonnes sont mises à 20°C pendant 24 heures avant le début de la manipulation. Des pompes, dont le débit est fixé à 100 mL/heure, sont reliées aux cellules de Proctor par l'intermédiaire de tuyaux en plastique, elles injectent la solution aqueuse (eau ultra-pure) de chlorure de mercure (1 g/L) dans les colonnes. Les colonnes sont pesées à vide, après avoir été remplies de terre, puis d'eau. Les dimensions et les différents poids permettront de calculer le volume poreux des colonnes. Du matériau type sable de Loire (d<2mm, perméabilité 2 10⁻⁵ m/s, porosité 43%), lavé à l'eau puis séché à 50°C, est utilisé comme milieu poreux.

Les temps de prélèvement seront adaptés en fonction de l'évolution des concentrations, lesquelles forment typiquement un palier correspondant à la concentration d'équilibre, puis diminuent rapidement dans une seconde phase, avant de constituer une longue traîne durant laquelle la concentration diminue très lentement (cf. Figure 27). Les durées nécessaires pour atteindre le début de la seconde phase est typiquement de l'ordre de plusieurs dizaines de Vp (volumes de pore).

Les prélèvements sont réalisés dans des flacons de petit volume (7 mL), complètement remplis et fermés par un bouchon teflonné pour éviter toute bulle d'air. Ils sont ensuite conservés à 4°C avant analyse.

3.4.2 Exemples d'application

Un premier exemple de percolation, concernant un mélange TCE/PCE (Figure 27), montre un premier palier court pour le TCE proche de la concentration d'équilibre, avant une diminution forte de la concentration jusqu'à 30 Vp environ où débute la troisième phase du processus de dissolution.



FIGURE 27 : EXEMPLE DE PERCOLATION SUR UN MÉLANGE TCE-PCE (SOURCE : CIDISIR)

Compte tenu de sa solubilité plus faible, le PCE est dissous plus lentement, ce qui se traduit par une augmentation de sa fraction molaire dans la phase organique et explique que sa concentration dans l'eau augmente temporairement entre 12 et 20 Vp environ.

Le second exemple concerne un mélange de type kérosène comprenant plusieurs centaines de composés (Figure 28). Il montre que la concentration maximale est atteinte au premier prélèvement

(# 30 mg/L pour les hydrocarbures totaux). On constate par ailleurs que la concentration en hydrocarbures totaux diminue fortement au cours du premier Vp, pour diminuer ensuite nettement plus lentement. Cette évolution atypique s'explique par un lessivage des hydrocarbures les plus solubles, qui laissent place à des hydrocarbures moins solubles. Dans cette percolation, les caractéristiques particulières du mélange n'ont pas permis d'atteindre la seconde phase du processus de dissolution (diminution drastique de la concentration lorsque la saturation atteint une valeur faible).



Figure 28 : Transfert à l'eau d'hydrocarbures dans les percolations dans des conditions saturées, de sable contaminé par du kérosène (source : CIDISIR)

3.5 Percolations sur sol naturel (suivi sur une courte durée du processus de dissolution)

3.5.1 Matériel et méthodes

Les essais sur colonne de percolation sont réalisés en conditions abiotiques (l'eau contient 1 g/L de HgCl₂), directement à partir des carottes de sols prélevées sous gaine, pour limiter au mieux le remaniement des sols et les pertes par volatilisation. Cet essai nécessite une *discussion préalable aux investigations de terrain* entre le bureau d'études, le foreur et le laboratoire d'analyse, sur le diamètre des carottes (classiquement entre 40 et 90 mm) et l'adaptation éventuelle des embouts amont et aval de la colonne. Le transport des carottes de sols du site au laboratoire se fera en glacière à une température inférieure 10°C dans un délai maximal de 48 h après prélèvement.

Les colonnes sont ensuite mises à 20°C pendant 24 heures avant le début de la manipulation. Des pompes, dont le débit est fixé pour simuler le débit de la nappe, sont reliées aux colonnes par l'intermédiaire de tuyaux en plastique, elles injectent la solution aqueuse (eau ultra-pure) de chlorure de mercure (1 g/L) dans les colonnes.

La porosité totale est déterminée sur une seconde carotte réputée identifique à la carotte utilisé pour la percolation. Les colonnes sont pesées à vide, après avoir été remplies de sol saturé, puis de sols préalablement séchés. Les dimensions et les poids des différents matériaux et fluides permettront de calculer le volume poreux des colonnes.

Les temps de prélèvement seront adaptés en fonction du type de milieu et de l'évolution des concentrations dans les percolats. On veillera à analyser les concentrations jusqu'à établissement d'un palier de concentration. Les prélèvements sont réalisés dans des flacons de 7 mL, complètement remplis et fermés par un bouchon teflonné pour éviter toute bulle d'air. Ils sont ensuite conservés à 4°C avant analyse.

3.5.2 Exemple d'application

Le Tableau 3 montre les résultats de percolations pour 4 échantillons de sols provenant du même site. On constate une forte variabilité des percolats entre les échantillons, les variations de concentrations au cours d'un même essai étant par contre faibles dès t=10 mn.

	Τ4			T5			T10			P49		
Substance	10min.	1h	5h	10min.	1h	5h	10min.	1h	5h	10min.	1h	5h
benzène	0.411	0.469	0.089	0.041	0.118	0.135	0.138	0.139	1.946	1.642	1.525	1.115
toluène	0.127	0.135	0.168	< 0.02	0.202	0.152	0.035	0.023	4.021	0.693	0.589	0.400
éthyl benzène	0.011	0.012	0.021	0.224	0.320	0.126	0.018	0.026	5.235	0.171	0.126	0.147
méta xylène	0.048	0.048	0.065	0.221	0.282	0.161	<0.02	<0.02	7.249	0.162	0.099	0.077
para xylène	0.017	0.021	0.032	0.285	0.355	0.184	0.089	0.091	6.911	0.095	0.060	0.047
méthyl octane	0.012	< 0.02	< 0.02	0.013	0.006	< 0.02	0.075	0.082	0.071	0.110	0.124	0.086
ortho xylène	0.065	0.074	0.133	1.702	2.034	1.082	0.377	5.021	24.783	0.368	0.248	0.158
isopropyl benzène	< 0.02	< 0.02	<0.02	0.123	0.049	0.019	0.132	0.121	1.372	0.087	0.112	0.060
normal propyl benzène	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.019	0.070	0.032	0.073	0.064	0.111	0.518	0.669	0.464
1méthyl, 3éthyl benzène	< 0.02	0.007	0.010	0.335	0.352	0.182	0.013	0.080	4.942	0.153	0.181	0.127
1méthyl, 4éthyl benzène	< 0.02	0.008	0.012	0.486	0.539	0.281	0.121	0.261	5.628	0.127	0.142	0.090
1, 3, 5, triméthyl benzène	< 0.02	< 0.02	<0.02	0.731	0.722	0.404	0.088	0.076	1.814	0.321	0.390	0.288
1méthyl, 2éthyl benzène	< 0.02	< 0.02	0.020	0.868	0.894	0.519	0.139	0.429	4.860	0.358	0.348	0.237
1, 2, 4, triméthyl benzène	0.011	0.012	0.038	0.238	0.284	0.148	0.235	0.295	0.429	0.277	0.370	0.255
aro en C10	0.007	0.007	0.013	0.326	0.306	0.167	0.109	0.060	0.088	0.122	0.144	0.106
1, 2, 3, triméthyl benzène	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.683	0.728	0.395	0.105	0.231	2.762	0.339	0.359	0.250
para isopropyl toluène	< 0.02	< 0.02	0.020	1.108	0.724	0.177	0.452	0.901	0.908	0.638	0.295	0.220
Indane	0.035	0.007	< 0.02	1.052	1.165	0.570	9.811	9.939	11.585	0.141	0.189	0.181
1méthyl 2éthyl indène	0.007	< 0.02	0.006	0.134	0.113	0.053	0.333	<0.02	0.067	0.231	0.274	0.306
1, 3, diéthyl benzène	0.008	< 0.02	0.015	0.263	0.275	0.135	<0.02	0.174	0.595	0.264	0.297	0.212
1méthyl 3normalpropyl benzène	0.005	0.010	< 0.02	0.054	0.186	0.106	0.158	0.186	0.143	0.128	0.141	0.109
1méthyl 4normalpropyl benzène	0.005	< 0.02	< 0.02	0.357	0.345	0.211	0.064	0.106	0.511	0.146	0.174	0.125
1, 3, diméthyl- 5 éthyl benzène	0.006	0.007	0.007	0.162	0.144	0.064	0.121	0.238	0.182	0.396	0.455	0.319
1méthyl 2normalpropyl benzène	< 0.02	< 0.02	<0.02	0.342	0.295	0.163	0.276	0.337	0.506	0.593	0.695	0.520
1, 4, diméthyl- 5 éthyl benzène	< 0.02	< 0.02	< 0.02	2.575	3.290	2.260	4.369	4.041	4.521	0.928	1.085	0.835
1, 3, diméthyl- 4 éthyl benzène	0.020	0.222	0.006	0.201	0.178	0.099	0.147	0.191	0.281	0.137	0.177	0.119
1, méthyl indane	< 0.02	0.523	0.067	0.289	0.269	0.168	0.708	0.790	0.855	0.563	0.602	0.417
isoparafine en C11	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.152	0.431	0.217	2.839	2.727	3.046	0.732	0.836	0.150
1, 2, diméthyl- 4 éthyl benzène	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.069	0.112	0.055	1.105	1.079	0.127	0.095	0.128	0.286
1, 2, diméthyl- 3 éthyl benzène	< 0.02	0.009	0.003	0.598	0.651	0.438	0.767	0.759	1.337	0.302	0.361	0.431
1, 2, 3, 5 tetraméthyl benzène	< 0.02	< 0.02	<0.02	0.294	0.236	0.117	0.277	0.267	0.330	0.345	0.395	0.283
1, 2, 4, 5 tetraméthyl benzène	< 0.02	< 0.02	<0.02	0.392	0.326	0.163	0.110	0.143	0.367	0.306	0.351	0.253
5, méthyl indane	< 0.02	< 0.02	<0.02	0.230	0.210	0.084	1.286	1.470	1.057	0.228	0.224	0.163
4, méthyl indane	0.004	< 0.02	< 0.02	0.421	0.388	0.175	0.697	0.687	0.405	0.347	< 0.02	0.428
1, 2, 3, 4 tetraméthyl benzène	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.545	0.855	0.468	0.074	0.172	0.664	0.143	0.135	0.105
aromatique en C11	0.008	< 0.02	< 0.02	0.039	0.457	0.227	0.166	0.136	0.673	0.250	0.294	0.218
naphtalène	0.054	< 0.02	0.055	0.491	0.406	0.104	0.468	0.594	0.502	0.544	0.644	0.179
2 méthyl naphtalène	< 0.02	< 0.02	< 0.02	0.264	0.281	0.100	0.056	0.106	0.363	0.143	0.128	0.125
1 méthyl naphtalène	0.028	0.021	0.015	0.207	0.210	0.065	0.145	0.188	0.025	0.076	0.059	0.022
hydrocarbures totaux	5.3	6.0	5.7	58.0	55.3	26.6	104.9	90.8	220.5	44.6	46.2	35.6
hydrocarbures identifiés	0.9	1.6	0.8	16.5	18.8	10.2	26.2	32.2	101.3	13.2	13.4	9.9
BTEX	0.7	0.8	0.5	2.5	3.3	1.8	0.7	5.3	50.1	3.1	2.6	1.9
	* : substance présente à une concentration inférieure au seuil de quantification (0.02 µg/L), mais supérieure aux seuil de détection									étection		
	(0.001 µg/L).											

Tableau 3 : Concentrations en hydrocarbures dans les percolats (en $\mu\text{g/l})$

3.6 Analyse des concentrations dans l'eau de contacts diphasiques, de lixiviats et de percolats

Le choix de la technique analytique pour mesurer les concentrations des composés dans l'eau est fonction du type de composé et de leur concentration.

Concernant les hydrocarbures dissous, on peut citer en particulier :

- l'analyse en SPME, pour des concentrations élevées en composés volatils (de 100 µg/L à 10 mg/L), soit par adsorption directe dans le liquide, soit en espace de tête, avec un détecteur FID ou MS ;
- l'analyse en espace de tête statique couplée à de la chromatographie en phase gazeuse avec différents détecteurs en fonction de la nature des composés à analyser (généralement FID ou MS), pour des concentrations plus basses que la SPME (# 1 à 100 µg/L);
- l'analyse Purge & Trap couplée à de la chromatographie en phase gazeuse (détecteur FID ou MS), pour l'analyse des hydrocarbures volatils du benzène au 2-méthylnaphtalène avec des limites de quantification très basses (# 0.05 μg/L);
- l'analyse en HPLC pour les HAP, qui s'effectue sur l'eau filtrée directement ou après extraction liquide-liquide au solvant (cyclohexane), par chromatographie liquide haute performance (CLHP) avec détection par UV et fluorescence.

Pour les OHV, on utilise classiquement les analyses HS/CG/MS ou HS/CG/ECD (le FID est moins sensible). Notons que l'analyse PT/GC peut également être utilisée ici pour des très faibles concentrations.

3.7 Calcul théorique des concentrations dans l'eau à partir de l'analyse de la phase huile et de la loi de Raoult

Comme indiqué précédemment (§ 2.2), la concentration théorique d'un composé dans l'eau peut être calculée à partir de la loi de Raoult et de la fraction molaire du composé dans la phase huile, cette grandeur étant estimée en laboratoire, en particulier par analyse CARBURANE pour les coupes pétrolières ou par exemple en injection directe pour des mélanges OHV de type TCE/PCE.

3.7.1 Analyse de la phase huile par CARBURANE

L'analyse CABURANE est une analyse chromatographique réalisée dans des conditions particulières (colonne capillaire PONA, injecteur split/split-less, détecteur FID). Les conditions de séparation chromatographiques sont très strictes et permettent de séparer individuellement tous les isomères hydrocarbures au sens strict compris entre le méthane C1 et le dodécane C12. Après cette séparation, un logiciel spécifique de traitement des données chromatographiques va identifier toutes les molécules hydrocarbures présentes, les quantifier et les rassembler par grandes familles chimiques. L'identification est parfaite entre C4 et C10, correcte entre C10 et C15, et indicative entre C15 et C20.

Ce logiciel calcule par ailleurs les paramètres physiques de l'huile (densité, masse molaire, indice d'octane...).

Un exemple d'analyse CARBURANE (kérosène) est présenté en annexe II.

4 - Méthodologie de prélèvements d'eau multi-niveaux

4.1 Recommandations générales

La répartition fortement hétérogène de la phase organique (hydrocarbures pétroliers ou composés organo-halogénés volatils) dans le milieu souterrain a pour conséquence des distributions verticales hétérogènes des concentrations dans l'eau. Afin d'estimer les cinétiques de dissolution ou les flux d'eau contaminée issus de telles zones sources ou encore obtenir une répartition 3D du panache de composés dissous, ces constats imposent de caractériser les distributions verticales de concentration dans l'eau avec des outils métrologiques multi-niveaux ayant un pas d'échantillonnage le plus petit possible, une taille caractéristique de l'ordre du décimètre étant nécessaire dans de nombreuses situations réelles.

L'état de l'art (littérature et préleveurs disponibles sur le marché) a mis en évidence quatre principaux types d'échantillonneurs multi-niveaux : des échantillonneurs à l'avancement prélevant par pompage l'eau interstitielle (Waterloo Ground Water Profiler et Geoprobe Groundwater Profiler) et trois types d'échantillonneurs descendus dans un piézomètre : échantillonneurs actifs avec un pompage d'eau multipoint (Waterloo Multilevel System, CMT et dispositif Vegas), échantillonneurs passifs basés sur le principe de la diffusion moléculaire (DMLS et DPB), et préleveur à ouverture commandée.

Les propositions méthodologiques faites ici sont établies à partir de l'état de l'art, d'essais de qualification d'un préleveur statique multi-niveaux (le DMLS), et de benchmark menés sur le bassin SCERES (DMLS, PDB, dispositif VEGAS, échantillonneur à l'avancement IMFS/IFARE) puis sur site réel (DMLS, PDB, PREMUNIX) :

- l'échantillonneur à l'avancement semble être le seul dispositif capable de restituer de très fortes hétérogénéités verticales de concentration, avec des écarts supérieurs à 2 ordres de grandeur entre 2 échantillons distants de 10 cm (résultat CIDISIR). Si cet échantillonneur est probablement la réponse la plus précise à l'échelle locale (quelques dizaines de cm³ de milieu poreux), sa confrontation avec le DMLS peut questionner a contrario sur la représentativité de la mesure à une échelle supérieure ;
- l'intérêt des échantillonneurs statiques multi-niveaux réside dans leur capacité à se soustraire aux biais qui semblent récurrents sur les autres types d'échantillonneurs : prélèvement relativement local vis-à-vis des échantillonneurs utilisant un pompage, pas de prélèvement de MES ou de phase organique, pas d'échantillonnage faible (12 cm pour le DMLS), pas de contrainte vis-à-vis de la granulométrie du sol (refus de pénétration des préleveurs à l'avancement dans les formations dures ou présentant de gros galets.) Néanmoins, en pratique, les essais de qualification du DMLS ont montré que plusieurs mécanismes influençaient le temps d'obtention de l'équilibre, ce qui rend leur utilisation délicate ;
- concernant les PDB qui connaissent en Amérique du Nord une forte popularité, les résultats de CIDISIR ne confirment pas l'intérêt de ce préleveur (profil de concentrations homogène pour tous les essais réalisés);
- le dispositif VEGAS indique en ordre de grandeur des concentrations similaires à celles obtenues avec l'échantillonneur IMFS/IFARE, sans toutefois restituer dans le détail les profils IMFS/IFARE ;
- enfin, concernant le PREMUNIX (préleveur multi-niveaux à ouverture commandée développé dans le cadre de CIDISIR), les premiers résultats, s'ils s'avèrent encourageants, nécessitent cependant des travaux complémentaires de qualification.

Compte tenu des travaux et résultats acquis, ces recommandations mériteraient d'être étayées par des investigations complémentaires.

Par ailleurs, les investigations menées sur les deux sites réels ont montré que les méthodologies de diagnostic devaient être adaptées en fonction du type de pollution :

- Pour une pollution de type OHV (ou toute autre phase organique peu miscible plus dense que l'eau – DNAPL) : les échantillonnages de sols devront être focalisés au niveau des interfaces présentant de forts contrastes de perméabilité, et ceci avec un faible pas d'échantillonnage (de l'ordre de quelques décimètres). De même les piézomètres devront être crépinés jusqu'au droit des niveaux fortement pollués, souvent situés autour des interfaces à fort contraste de perméabilité ;
- Pour une pollution de type hydrocarbures pétroliers (ou toute autre phase organique peu miscible moins dense que l'eau, LNAPL) : la phase huile étant présente essentiellement dans la zone de battement de la nappe (typiquement avec des concentrations proches de la saturation résiduelle si le stock de polluant est suffisant), l'estimation des limites basses et hautes de la zone de battement est un préalable à l'échantillonnage des sols et à la pose de préleveurs multi-niveaux. Les campagnes de prélèvements d'eau sont à réaliser de préférence en période de hautes eaux, d'une part parce que la surface d'échange entre l'huile et l'eau est maximale, et d'autre part parce qu'elle correspond à l'occurrence minimale de présence de phase huile mobile dans le piézomètre (risque de contamination lors de la pose du préleveur). Pour estimer les variations saisonnières des flux dissous, plusieurs campagnes sur un cycle annuel seront nécessaires.

Nous décrivons ci-après chacun des préleveurs précités, en précisant les intérêts et limites d'utilisation, voire des procédures spécifiques pour certains d'entre eux.

4.2 WATERLOO Ground Water Profiler

Cet échantillonneur a été développé par l'équipe de J. Cherry au Groundwater Institute of the University of Waterloo (Pitkin et al. 1999) au milieu des années 1990. Il permet un *prélèvement d'eau interstitielle à l'avancement lors de la foration* dans l'aquifère, à la différence de la plupart des autres dispositifs qui prélèvent de l'eau dans un piézomètre.

Le préleveur est constitué d'une pointe profilée en inox, située à l'extrémité d'un train de tiges de forage, et munie latéralement d'un port crépiné de prélèvement d'eau. Le port de prélèvement est relié à une ligne (inox ou Téflon) qui permet l'acheminement de l'eau jusque dans les flacons de prélèvement et la pompe péristaltique (pompe à vide) montés en série. La pointe pénétrante est descendue dans les terrains à l'aide d'une machine de forage et le prélèvement d'eau se fait à l'avancement après purge pour renouveler l'eau en contact direct avec la pointe et la colonne d'eau dans la ligne de prélèvement (Figure 29). Les auteurs précisent que la présence d'une pompe à vide placée en aval des flacons de prélèvement empêche le dégazage des composés volatils (dépression jusqu'au remplissage des flacons mais ensuite le pompage se fait sans « ciel ») et que l'injection d'eau distillée par la pompe vers les ports de prélèvement de la sonde nettoie les tubes et évite que les ports de prélèvement ne se bouchent pendant la descente dans le milieu poreux (développement local des ports crépinés).

La pointe fait 4.5 cm de diamètre et le port de prélèvement fait 4 mm de diamètre. Le montage (train de tige + ligne de prélèvement) a été expérimenté jusqu'à 30 m de profondeur. Cet échantillonneur n'est pas distribué commercialement à ce jour.

Pitkin et al. (1999) a mis en œuvre cet échantillonneur pour le prélèvement d'OHV (PCE, TCE, Cis-DCE et CV) sur 6 sites ayant des lithologies s'étalant des sables et graviers (K # 10^{-3} à 10^{-4} m/s) aux limons sableux à argileux (K # 10^{-5} à 10^{-7} m/s). Les concentrations dans la nappe varient entre 100 et 100 000 µg/l selon les sites et les points investigués, avec des variations de 2 à 3 ordres de grandeurs en l'espace de 1 à 2 m (Figure 30). Les auteurs précisent que la technique de prélèvement d'eau à l'avancement ne génère que très peu de contamination croisée d'un échantillon à l'autre (maximum 20 µg/l pour un échantillon présentant une concentration de 10 000 à 100 000 µg/l), et ce du fait de la possibilité d'injecter de l'eau propre pendant la descente.



FIGURE 29 - PRINCIPE DU WATERLOO GROUND WATER PROFILER (EXTRAIT DE PITKIN ET AL., 1999)

D'après la documentation consultée, les avantages de ce système sont :

- une très bonne représentativité des échantillons (pas de perturbation du fait de la présence d'un piézomètre), avec mise en évidence d'hétérogénéités verticale très fortes (3 ordres de grandeur sur 1 m),
- l'obtention d'un profil vertical de concentrations dans l'aquifère sans limitation forte du pas minimal d'échantillonnage (quelques centimètres a priori sur le système de prélèvement d'eau, probablement de l'ordre du décimètre en intégrant les contraintes liées à l'engin de forage ; la publication montre un pas d'échantillonnage minimal de 30 cm),
- un échantillonnage facile et rapide qui permet l'obtention d'un panache complet (Figure 30),
- le couplage de la pointe à une sonde CPT pour la caractérisation de la résistivité des terrains.

Les inconvénients de ce type d'échantillonneur sont en contre-partie :

- l'impossibilité de prélever des sols, ce qui signifie qu'il n'est pas possible d'obtenir sur une même verticale des concentrations dans les sols et dans les eaux
- la mise en œuvre qui nécessite un engin de forage
- les refus de pénétration de la pointe dans des horizons indurés (calcaire par exemple) ou dans des aquifères comprenant de gros galets.


Figure 30. Exemple de représentation d'un panache prélevé à l'aide du Waterloo Ground Water Profiler (extrait de *Pitkin et al., 1999*)

4.3 GEOPROBE Groundwater Profiler

Cet échantillonneur est développé et commercialisé par Géoprobe Systems depuis 2000 environ. Le principe est le même que le WATERLOO Ground Water Profiler, fondé sur le prélèvement d'eau interstitielle à l'avancement.

Cet échantillonneur est monté sur le système de forage standard Géoprobe (forage manuel ou mécanique) qui est constitué à l'origine d'un système double enveloppe. La partie innovante du Groundwater Profiler consiste en la présence d'une portion PVC crépinée pour le prélèvement d'eau.

La mise en ouvre du Groundwater Profiler suit les étapes suivantes (Figure 31): (1.) le tubage externe est descendu jusqu'à l'extrémité de la portion crépinée soit en enlevant la carotte supérieure soit en descendant en force une pointe pénétrante, (2.) le train de tige interne avec le carottier ou la pointe pénétrante est remonté, (3.) le train de tige avec la portion crépinée est descendu dans le tubage externe, (4.) le tubage externe est remonté d'environ 30 cm pour exposer la portion crépinée aux terrains environnants, (5.) le train de tige avec la portion crépinée est remonté et est remplacé par le train de tige interne avec le carottier ou la pointe pénétrante pour prélever l'horizon suivant.

Le prélèvement d'eau est réalisé à l'aide d'une pompe de surface après purge pour renouveler l'eau en contact direct avec les crépines et la colonne d'eau dans la ligne de prélèvement. La portion crépinée est en PVC de 2 cm de diamètre et de 30 cm de longueur.

D'après le fournisseur, il est nécessaire de nettoyer la portion crépinée entre chaque prélèvement (ou de la remplacer par une portion crépinée neuve) pour éviter les contaminations croisées. Le fait que cette portion soit en PVC permet de la remplacer entre chaque prélèvement pour un faible coût.



FIGURE 3 I . PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU GEOPROBE GROUNDWATER PROFILER (ICI EN FORAGE MANUEL) ET DÉTAIL DE L'EMBOUT CRÉPINÉ (GÉOPROBE SYSTEMS)

D'après la documentation consultée, les avantages de ce système sont :

- une très bonne représentativité des échantillons (pas de perturbation du fait de la présence d'un piézomètre),
- l'obtention d'un profil vertical de concentrations dans l'aquifère avec un pas minimal d'échantillonnage de l'ordre de 30 cm,
- la possibilité de réaliser des prélèvements de sols à l'avancement avec le même appareillage,
- le couplage de la pointe à une sonde CPT pour la caractérisation de la résistivité des terrains.

Les inconvénients de ce type d'échantillonneur sont en contre-partie :

- un pas d'échantillonnage moyen,
- la répétition des étapes de descente et de remontée des trains de tige pour chaque horizon prélevé,
- la mise en œuvre qui nécessite un engin de forage,
- les refus de pénétration de la pointe dans des horizons plus « durs » (calcaire par exemple) ou de gros galets.

4.4 WATERLOO Multilevel System

Ce dispositif a été développé en 1984 par J. Cherry au Groundwater Institute of the University of Waterloo.

Il est constitué d'éléments de tube en diamètre 50 mm (version standard) entre lesquels sont insérés d'une part des cellules de prélèvement et d'autre part des packers. Les cellules de prélèvement sont des cylindres dont une partie est munie d'ouvertures pour permettre l'entrée de l'eau dans le système. Les ouvertures sont reliées directement à un tuyau d'échantillonnage remontant vers la surface. Les packers (d'une longueur de 90 cm environ dans le système standard) sont installés entre les zones que l'on souhaite échantillonner, de façon à isoler chaque cellule d'échantillonnage et éviter les contaminations croisées.

Le prélèvement au niveau de chaque cellule d'échantillonnage se fait soit par aspiration à partir de la surface (nappe à moins de 7 mètres), soit au moyen de pompes refoulantes pneumatiques à membrane. Ces pompes sont alors installées directement au niveau de la cellule de prélèvement ce qui permet le pompage à grandes profondeurs. Les pompes utilisées sont en acier inoxydable avec membrane en Téflon[™], et sont d'un diamètre très petit (16 mm). Le nombre maximum de zones d'échantillonnage distinctes dans un même ouvrage est de 12 pour un système standard.



FIGURE 32. PRINCIPE DU WATERLOO MULTILEVEL SYSTEM (SOLINST)

D'après la documentation consultée, les avantages de ce système sont :

- une très bonne représentativité des échantillons,
- l'obtention d'un profil vertical de concentrations dans l'aquifère,
- un échantillonnage facile et rapide.

Les inconvénients de ce type d'échantillonneur sont en contre-partie :

- la complexité du matériel et de l'entretien (nettoyage, assemblage, désassemblage),
- le coût (temps passé sur le terrain, consommables),
- les courts-circuits éventuels par le massif filtrant qui peuvent mettre en communication partielle deux cellules de prélèvement,
- le pas minimal d'échantillonnage, élevé par rapport à d'autres préleveurs multi-niveaux (environ 1,20 m).

4.5 CMT Multilevel System

Ce préleveur est techniquement proche du dispositif Waterloo. Il est également constitué d'éléments de tubes d'environ 50 mm de diamètre, entre lesquels sont insérés des cellules d'échantillonnage (petits éléments de tubes perforés) séparées par des packers. La principale différence est liée à la construction des éléments de tubes, dont la section est divisée en 7 "quartiers" de diamètre équivalent de 12,7 mm. Un tube du préleveur CMT est donc l'équivalent de 7 petits tubes assemblés les uns avec les autres. Chaque cellule d'échantillonnage est reliée à l'un de ces 7 quartiers. Elle constitue à la fois le point de prélèvement et le fond du tube pour ce quartier. En clair, le préleveur CMT est l'équivalent d'une série de 7 petits piézomètres captant des niveaux différents (souvent dénommés piézomètres en « flûte de pan »).

Le prélèvement dans chacun des tubes s'effectue soit au moyen d'une pompe aspirante (péristaltique par exemple), soit au moyen d'une pompe à inertie de faible diamètre, soit au moyen d'une pompe refoulante à déplacement de gaz, de faible diamètre.



Vue du tube et des 7 "quartiers'





FIGURE 33. PRINCIPE DU CMT MULTILEVEL SYSTEM (SOLINST)

D'après la documentation consultée, les avantages de ce système sont :

- une très bonne représentativité des échantillons,
- l'obtention d'un profil vertical de concentrations dans l'aquifère
- un échantillonnage facile et rapide.

Les inconvénients sont les mêmes que ceux du Waterloo Multilevel system, avec par ailleurs une limitation à 7 zones de prélèvement par piézomètre.

4.6 Echantillonneur de VEGAS

Ce dispositif a été conçu pour la prise d'échantillons de composés volatils dans la nappe et développé par l'équipe VEGAS de l'Université de Stuttgart en Allemagne (partenaire de l'IMFS/IFARE). Les échantillons sont prélevés à la profondeur souhaitée dans des flacons « head space » après mesure de la profondeur du prélèvement à l'aide d'une sonde. Les échantillons recueillis sont directement analysés en SPME/CPG (Solide Phase Micro Extraction / Chromatographie en Phase gazeuse) sans préparation supplémentaire (flocon repli partiellement), ce qui évite les éventuels pertes de volatils.

Le dispositif, garni d'un flacon « head space » fermé par un septum, est placé au point de mesure souhaité dans le piézomètre. Par des valves à air comprimés qui permettent de déplacer les pistons 1 et 2, on rince alors le cylindre du piston 2 plusieurs fois avec l'eau à prélever (Figure 34). Le va et vient du piston 2 (3 fois) assure successivement l'évacuation de l'air, le rinçage du cylindre et l'emmagasinement de l'échantillon dans le cylindre 2. Une pression est ensuite exercée sur le cylindre 1, ce qui déplace le flacon échantillonneur vers l'aiguille perforant le septum. L'application d'une nouvelle pression sur le piston 2 fait migrer l'échantillon d'eau dans le flacon. Le dispositif est alors relevé de la zone de mesure et le flacon « head space » retiré pour l'analyse.





FIGURE 34 : SCHÉMA DU PRÉLEVEUR DE VEGAS ET MISE EN ŒUVRE SUR LE BASSIN SCERES DE L'IMFS/IFARE

D'après la documentation consultée et le retour d'expérience de l'IMFS/IFARE qui a mis en œuvre avec l'Université de Stuttgart ce préleveur sur le bassin SCERES et sur un site réel, les avantages de ce système sont :

- prise d'échantillon sans variation de pression

- prélèvement des échantillons dans des récipients qui peuvent être transférés directement dans l'analyseur
- dispositif simple, sans infrastructure additionnelle
- système d'échantillonnage à faible coût
- pas de pertes de volatils
- étanchéité du flacon après percement du septum : aucune fuite jusqu'à 2,5 bars.

Les inconvénients de l'échantillonneur de VEGAS sont en contre-partie :

- présence d'un flux vertical d'eau qui peut biaiser les résultats, notamment lorsque l'aquifère présente des hétérogénéités de perméabilité,
- interprétation indirecte des concentrations par exploitation des flux massiques, ce qui nécessite de connaître les propriétés de chaque formation de l'aquifère (perméabilité, épaisseur),
- pas d'échantillonnage minimal de l'ordre de 30 cm.

4.7 DMLS (Discrete level Multi-Layer Sampler)

Le DMLS (<u>Discrete level Multi-Layer Sampler</u>), fabriqué par la société MARGAN est un échantillonneur passif multi-niveaux basé sur le principe de la dialyse. Cet échantillonneur d'eau est constitué d'un corps cylindrique en PVC en diamètre 40/45 mm (pour les piézomètres de 2 à 4 pouces) ou 56 mm (pour les piézomètres de 4 à 8 pouces), percé de cavités à intervalles réguliers (11,3 cm). Chaque élément mesure environ 1,50 m de longueur (5 pieds) et est raccordable à un autre élément au moyen d'un crochet. Les modèles 40/45 mm autorisent l'assemblage de 4 éléments bout à bout, formant une chaîne de prélèvement de 6 mètres de long maximum. Les modèles 56 mm permettent l'assemblage de 15 éléments pour former une chaîne de prélèvement allant jusqu'à 22,50 m de longueur.

Les cavités sont prévues pour recevoir des cellules de dialyse constituées d'un corps cylindrique en polypropylène ou en acier inox d'une capacité de 14 ou 38 ml en fonction de leur longueur. Les cellules de 38 ml ne sont utilisables que dans les piézomètres de diamètre minimal 4 pouces (101 mm). Chaque cellule est fermée aux deux extrémités par une membrane de dialyse (membrane nylon, porosité 0,2 μ m). Des joints en caoutchouc ou en Viton, placés sur le corps de l'échantillonneur, permettent d'isoler des « chambres de prélèvement » au centre desquelles se trouvent les cellules.

Le principe de fonctionnement des cellules de dialyse est le suivant : chaque cellule est remplie d'eau distillée. Une fois plongée dans la nappe, la diffusion moléculaire des substances dissoutes dans l'eau de la nappe se fait au travers de la membrane de dialyse, jusqu'à l'obtention d'un équilibre chimique entre l'intérieur de la cellule et le milieu naturel. Lorsque l'équilibre est atteint, la cellule contient un échantillon représentatif de l'eau de la nappe.

Lorsque le DMLS est descendu dans un piézomètre, les joints d'étanchéité vont isoler des "tranches" d'aquifère d'épaisseur égale à la distance entre deux joints. Chaque cellule de dialyse placée entre les joints est donc représentative d'une seule tranche d'aquifère, permettant ainsi d'obtenir un profil vertical des concentrations dans l'aquifère.

En pratique, la mise en place du DMLS dans le piézomètre génère un mélange de l'eau contenu dans l'ouvrage. En conséquence, hormis le temps nécessaire pour que l'équilibre des concentrations soit atteint entre l'intérieur et l'extérieur de la cellule, MARGAN recommande que le DMLS soit laissé plusieurs jours en place pour que la nappe retrouve son régime naturel de stratification des écoulements (lequel est fonction de la vitesse de la nappe).

Ronen et al. (1987) ont réalisé des tests en laboratoire en conditions statiques à 22°C afin d'estimer les temps d'équilibre pour différents composés et différentes cellules (cellule de dialyse en polyéthylène de 20 ml pour le test avec ions inorganiques et cellule en Pyrex avec joints Téflon pour

le test composés organiques, géométrie de la cellule non précisée ; membrane de nature inconnue, fournisseur Union Carbide C-75, diamètre de pore 40 Å) :

- équilibre à 42 h pour Cl⁻ et NO₃⁻
- équilibre à 113 h pour SO₄²⁻
- à 27 h, pour le PCE et le 1,1,1-TCA, l'équilibre n'est pas atteint (respectivement à 60 et 75 %).



Cellule de dialyse

FIGURE 35. DESCRIPTION DU DMLS (MARGAN)

Le DMLS a fait l'objet de publications concernant l'étude de la répartition verticale des paramètres hydrochimiques et des métaux dans les aquifères (Ronen et al, 1987 ; Puls et Paul, 1998). Ces études ont montré que le DMLS permettait une bonne représentativité des échantillonnages et une évaluation précise de la répartition verticale des éléments dans l'aquifère. Les études sur les composés organiques ont été réalisées dans un but de comparaison avec d'autres techniques de prélèvement. Il convient ici de noter que la membrane utilisée peut et doit être adaptée aux composés suivis : les membranes en nylon semblent être adaptées aux métaux et colloïdes alors que celles en acétate de cellulose conviennent aux COV.

D'après la documentation consultée et le retour d'expérience BURGÉAP (Figure 36) et CIDISIR avec des mises en œuvre sur SCERES et site réel, les avantages du DMLS sont les suivants :

- bonne représentativité des échantillons,
- échantillonnage passif, sans dépense énergétique, a priori plus représentatif que les préleveurs actifs (risque moindre de mélange de flux induit par le pompage)

 pas d'échantillonnage très petit (11,3 cm), plus faible que les préleveurs multiniveaux actifs, et en conséquence grand nombre de points de mesures possible sur une même verticale (jusqu'à 200 points de mesure pour le DMLS diamètre 56 mm).



FIGURE 36. EXEMPLE DE PROFIL DMLS AVEC DES OHV (ÉTUDE BURGÉAP)

Les inconvénients du DMLS sont en contre-partie :

- durée d'échantillonnage relative longue et variable selon les composés (7 à 10 jours d'après MARGAN),
- longueur limitée du préleveur (6 m pour des piézomètres inférieurs à 4 pouces, 22,50 m pour des piézomètres de diamètre supérieur),
- faible volume d'eau prélevée, ce qui peut être une contrainte pour l'analyse,
- risque de court-circuit via le massif filtrant dans le cas de mouvements verticaux de la nappe (présence de niveaux peu perméables, ...)
- concentration et temps d'équilibre influencés par le type de composé et sa concentration, la géométrie de la cellule et la porosité de la membrane.

Sur un plan méthodologique, les résultats CIDISIR conduisent à préconiser :

- l'utilisation de cellules en PTFE (téflon). Les essais de relargage sur ce type de cellule ont montré que dans les conditions de nettoyage préconisées (nettoyage à l'eau suivi par un bain méthanol puis un bain acétone), elles peuvent être réutilisées sans qu'aucune trace d'hydrocarbures ne soit détectée, à la différence des cellules en polypropylène fournies par MARGAN ;
- pour une pollution de type BTEX, l'utilisation de membranes en cellulose régénérée diamètre 0.2 μm ;
- pour une pollution de type OHV, l'utilisation de membranes en esters de cellulose diamètre
 0.22 µm peut être préférée, compte tenu de sa meilleure tenue mécanique.

4.8 PDB (Passive Diffusion Bags)

Ce dispositif de prélèvement a été développé par l'US Geologic Survey et General Electric. Le PDB (Passive Diffusion Bag), basé sur le concept développé par Vroblesky et Hyde (1997), est mis en œuvre sous forme d'assemblage vertical de plusieurs préleveurs à diffusion¹¹.

Chaque PDB comprend un sac constitué d'une membrane semi-perméable en Polyéthylène basse densité (taille des pores \leq 10 Å, épaisseur du film de l'ordre de 0.1 mm) que l'on remplit d'eau distillée. Pour éviter que la membrane semi-perméable ne se déchire, une gaine protectrice peut être installée autour du corps cylindrique (Figure 37). Les PDB sont disponibles en version usage unique, mais également en version réutilisable. Dans ce dernier cas, les PDB sont des tubes en acier inoxydable équipés d'une membrane semi-perméable à l'une de ses extrémités. Pour réaliser un prélèvement multi-niveaux, une corde tressée en polypropylène permet de fixer les deux extrémités de chaque sac ainsi qu'un ou plusieurs poids en série en fin de corde (Figure 38).



FIGURE 37. EXEMPLES DE PRÉLEVEURS À DIFFUSION PASSIVE (CAS LABS À GAUCHE, EON PRODUCTS À DROITE)

Selon les fournisseurs (EON Products ou CAS Labs), les dimensions des sacs varient : le diamètre moyen est de l'ordre de 30 mm et les longueurs disponibles sont de 15, 33 ou 65 cm, soit un volume compris entre 50 et 300 ml environ. La longueur maximale de la chaîne de sacs ainsi constituée est a priori sans limite (il convient cependant de lester la chaîne de sacs avec un nombre suffisant de poids).



FIGURE 38. PRINCIPE DU DISPOSITIF PDB (EON PRODUCTS ET DIFFUSION SAMPLER INFORMATION CENTER)

¹¹ Les sociétés *EON Products* et *CAS Labs* sont les seuls distributeurs officiels aux Etats-Unis.

Ce dispositif est très similaire au DMLS dans son principe puisqu'il requiert de remplir les sacs d'eau distillée, de descendre la chaîne de sacs dans le piézomètre et de laisser le dispositif dans l'ouvrage jusqu'à atteinte des conditions d'équilibre de concentration de part et d'autre de la membrane (au minimum de 2 à 3 semaines d'après les fournisseurs). Cependant, contrairement au DMLS, il ne comporte pas de joints permettant d'isoler les sacs entre eux : le risque de mélange entre les différentes tranches investiguées est donc d'autant plus grand.

Cet échantillonneur a fait l'objet de publications relayées par le groupe de travail et d'information sur les préleveurs à diffusion (ITRC¹² Diffusion Sampler Information Center¹³). Plusieurs documents ont été publiés, concernant les conditions d'équilibre des concentrations à travers la membrane (Vroblesky et Campbell, 2000 ; Vroblesky et al. pour USGS, 2001), la répartition verticale des composés organiques (OHV, BTEX et certains HAP) dans les aquifères et la comparaison avec d'autres dispositifs de prélèvement (Parker et Clark, 2002/2004 ; Vroblesky et al. pour USGS, 2001 ; McClellan AFB, 2000).

Pour les composés organiques volatils (COV), les temps de mise à l'équilibre dépendent des conditions de l'étude et des composés :

- temps de mise à l'équilibre d'une solution aqueuse de BTX, PCE, TCE, Cis-DCE, DBA et Naphtalène (2 gammes de concentrations : 5 à 50 μg/l et 100 à 1200 μg/l) à 21°C en conditions statiques au laboratoire : < 48 h ;
- temps de mise à l'équilibre d'une solution aqueuse à 10°C en conditions statiques au laboratoire :
 - PCE, TCE < 52 h,
 - CA, Cis-DCE, trans-DCE, 1,1-DCE < 93 h,
 - VC, 1,1,1-TCA, 1,1- et 1,2-DCA <166 h,
- parmi une liste de 40 composés testés, on distingue une sélectivité de la membrane PDB :
 - deux composés à proscrire : MTBE (sous-évaluation de 75%) et cétones,
 - des composés peu recommandés : 1,1,2-TCA, Xylènes totaux et 1,1-DCA (erreur de 10 à 20 %);
- les PDB ne sont pas détériorés lors du contact avec une phase NAPL¹⁴ mais les concentrations en COV dans les sacs ne sont pas comparables à celles dans la phase NAPL à cause de la différence de phase (COV dans l'eau / COV dans phase NAPL);
- la plupart des auteurs ayant évalué le PBD sur site ont utilisé un temps total de mise à l'équilibre (écoulement, stratification, diffusion) de 2 à 3 semaines minimum et jusqu'à 2 mois. D'après les auteurs, le temps total de mise à l'équilibre sera plus long :
 - pour des eaux plus froides,
 - pour des membranes moins perméables,
 - pour des formations géologiques moins perméables :
 - formation perméable ou très perméable: quelques minutes à quelques heures,
 - sables-limoneux fins, roches fracturées : 4 à 40 jours,
 - Ilimons récents, argiles, schistes fracturées > 40 jours.

Les diverses études ont montré que les PDB permettaient une bonne représentativité des échantillonnages et une évaluation précise de la répartition verticale des éléments dans l'aquifère pour les OHV et BTEX seulement. Les HAP sont rarement testés, mais le naphtalène et le styrène semblent bien réagir. Enfin, les PDB ne permettent pas de mesurer les ions inorganiques, les métaux, les acides humiques, les phtalates, les pesticides ou encore les explosifs.

¹² Interstate Technology Regulatory Council

¹³ http://diffusionsampler.itrcweb.org

¹⁴ Non Aqueous Phase Liquid

D'après la documentation consultée, les avantages du PDB sont les mêmes que ceux du DMLS avec en plus :

- une grande facilité de mise en œuvre,
- un coût faible (temps passé sur le terrain, consommables),
- une absence de nettoyage car les sacs sont jetables,
- pas de limite théorique de la longueur de la chaîne de sac.

Les inconvénients sont principalement :

- la durée de l'échantillonnage (recommandée à 2 semaines minimum),
- des risques de mélange entre les tranches d'aquifère investiguées (absence de joint entre 2 PDB),
- un pas d'échantillonnage plus élevé que DMLS (au minimum 30 cm contre 12 cm pour le DMLS).

Comme déjà évoqué précédemment, les résultats CIDISIR n'ont cependant pas confirmé l'intérêt de ce préleveur (profils de concentration homogènes, peut-être en raison de l'absence de joints entre PDB).

4.9 Préleveurs commandés (préleveurs à messager)

Les préleveurs commandés permettent de réaliser des échantillonnages d'eau à une profondeur déterminée, sans contamination croisée due au passage de l'eau dans le préleveur, puisque l'ouverture de la valve de remplissage se fait de façon commandée (directement ou indirectement).

Parmi les modèles existants, on citera par exemple le dispositif commercialisé par SILEX International ou SOLINST (cf. Figure 39), basé sur une mise en pression du préleveur pour maintenir la valve de remplissage fermée jusqu'à la profondeur d'échantillonnage souhaitée. Ce préleveur, fabriqué en acier inox, est disponible en diamètre 25 à 50 mm pour une longueur de tube de 60 cm. Les volumes de prélèvement varient de 200 à 960 ml.

La mise en œuvre du préleveur dans un piézomètre se fait comme suit :

- avant descente dans le piézomètre, le préleveur est mis sous pression (avec de l'air ou de l'azote) de façon à fermer la valve de remplissage. La pression appliquée dans le préleveur est calculée pour être supérieure d'environ 1 bar à la pression de l'eau à la profondeur à laquelle on souhaite effectuer le prélèvement ;
- on descend ensuite le préleveur dans l'ouvrage à échantillonner. La valve de remplissage reste fermée durant la descente ;
- lorsque le préleveur est descendu à la profondeur voulue, on dépressurise le préleveur en ouvrant la vanne du tuyau de mise en pression ; la valve s'ouvre et laisse pénétrer l'eau dans le préleveur ;
- avant de remonter le préleveur, on ré-applique la pression initiale (1 bar supérieure à la pression de l'eau) ce qui ferme la valve de remplissage et conserve l'échantillon d'eau sous pression (pas de dégazage).

D'après la documentation consultée, les avantages de ce type de préleveur sont les suivants :

- grande rapidité et facilité de mise en œuvre,
- coût faible (temps passé sur le terrain, consommables).

Par contre, ce préleveur a deux limites importantes :

 risque de mélange des eaux dans le piézomètre lors de la descente et de la remontée du préleveur (effet piston d'autant plus marqué que les ouvrages ont un faible diamètre). Ce biais peut cependant être diminué en descendant/remontant très lentement le préleveur et en attendant un retour à l'équilibre des conditions hydrodynamiques (délai d'attente estimé de façon empirique en fonction de la vitesse de nappe),

une seule mesure est possible à chaque descente du préleveur. Pour obtenir un profil vertical des concentrations, il convient de descendre le préleveur autant de fois que de points de mesure souhaités, avec le risque de perturber la stratification des eaux dans le puits à chaque remontée/descente du préleveur.



FIGURE 39 : EXEMPLE DE PRÉLEVEUR COMMANDÉ : LE DISCRETE INTERVAL SAMPLER (SOLINST MODEL 425).

5 - Méthodologie de modélisation de la dissolution

5.1 Résultats acquis dans le cadre de CIDISIR

La modélisation de l'évolution d'une zone source (phase organique) par les mécanismes d'échange entre la phase eau et la phase organique (dissolution) a été étudiée avec une focalisation particulière sur la prise en compte des hétérogénéités à l'échelle de la maille du modèle numérique. En effet, les milieux poreux naturels sont des systèmes présentant fondamentalement trois échelles d'hétérogénéité : l'échelle du pore (échelle à laquelle il est souvent impossible de modéliser de manière directe les écoulements), l'échelle de Darcy (représentation homogénéisée du comportement d'un certain nombre de pores) et l'échelle des mailles de l'aquifère d'un site réel (comprenant typiquement des hétérogénéités à l'échelle de Darcy).

En termes de méthodologie de modélisation, les enjeux concernant la dissolution s'expriment principalement par le choix du type de modèle :

- modèle équilibre local, qui se traduit par des fronts abrupts en saturation et en concentration, et une concentration proche de la concentration d'équilibre à la sortie de la zone polluée (Figure 40)
- *modèle non-équilibre local*, qui se traduit par un signal de concentration à l'aval de la zone source assez typique, avec trois phases (Figure 40) :
 - un premier plateau à la concentration d'équilibre. Cette phase peut être court-circuitée par des effets non-équilibre local (dilution, etc...) si les propriétés du milieu sont favorables. A contrario, on notera que ce plateau peut être identique à celui du modèle équilibre local, ce qui revient à dire que ce n'est pas parce qu'on l'on a atteint la concentration d'équilibre au début du processus de dissolution que la dissolution se fait selon un régime équilibre local !
 - une diminution rapide de la concentration, à la percée du front de dissolution ;

• une évolution lente, à basse concentration, par rapport à la concentration d'équilibre. Un modèle non-équilibre local a donc pour conséquence d'augmenter la durée du processus de dissolution et de générer une concentration en aval de la zone source inférieure à la concentration d'équilibre.



Figure 40. Concentration à l'aval de la zone source, cas équilibre local (en pointillé) et cas nonéquilibre local (en couleur)

Les travaux CIDISIR ont montré que des situations non-équilibre local peuvent apparaître à la suite de trois mécanismes :

- effet des hétérogénéités à l'échelle du pore,
- effet des hétérogénéités du milieu, à l'échelle de Darcy ou à une échelle supérieure,
- effet des hétérogénéités des saturations initiales, induite par des instabilités hydrodynamiques (digitations) ou par des conditions particulières de mise en place.

La prise en compte de ces situations nécessite soit d'effectuer des simulations directes avec une discrétisation adaptée du maillage, soit d'utiliser un modèle non-équilibre local. Dans ce dernier cas, les résultats obtenus permettent de construire les propriétés d'un tel modèle, mais pour certaines classes de situations seulement. D'autres travaux ont néanmoins montré que des simulations directes avec une *discrétisation adaptée du maillage* et un modèle équilibre local permettait de rendre compte

des concentrations mesurées dans bon nombre de situations renfermant des saturations proches de la saturation résiduelle.

Le problème de la modélisation se pose donc en ces termes : préciser les situations dans lesquelles un tel modèle non équilibre doit être utilisé, et dans quelles situations on peut s'en passer.

Les travaux théoriques (Quintard et Whitaker, 1994) et de laboratoire (Radilla Zuazo, 1997) ont montré que le paramètre prépondérant pour qualifier la dissolution est le coefficient d'échange eau/huile α , et que celui-ci est principalement fonction de la distance entre amas de percolation. Lorsque α est grand (par ex. 2 $10^{-3} < \alpha < 8 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, d'après Miller et al., 1990) on obtient la concentration d'équilibre, le cas échéant la concentration est inférieure à la concentration d'équilibre. L'estimation directe de ce coefficient d'échange reste néanmoins délicate et les diverses corrélations proposées dans la littérature montre plusieurs ordres de grandeur de variations selon les auteurs. Les travaux de Radilla Zuazo (1997) ont par contre montré que α était très dépendant d'une grandeur quantifiable, la saturation, α diminuant très fortement pour de faibles valeurs de saturation (< 1% environ). Les différents travaux CIDISIR ont montré qu'un tel seuil de saturation, *défini pour la zone source à une échelle décimétrique* (colonne, SCERES ou site réel), pouvait représenter un critère pertinent pour préciser si le régime est équilibre local ou non équilibre local.

5.2 Méthodologie de modélisation

A partir de ces résultats, une proposition de méthodologie de modélisation a été élaborée. Elle comprend 4 étapes :

- phase I : diagnostic de la pollution du site, avec acquisition des distributions verticales des lithologies, perméabilités, porosités, concentrations dans les sols et les eaux. L'échelle d'investigation devrait être décimétrique à pluri-décimétrique dans les zones d'intérêt (interfaces entre couches lithologiques, zone de battement de nappe, ...). Vis à vis des pratiques courantes en usage, nous recommandons de privilégier autant la recherche des hétérogénéités verticales que celle des hétérogénéités dans le plan XY, car celles-ci sont généralement plus déterminantes pour simuler l'évolution temporelle des concentrations dans l'eau à proximité immédiate de la zone source ;
- phase II : interprétation approfondie des données de terrain. Un calcul de la concentration théorique dans l'eau à partir des concentrations dans les sols et des débits d'eau des différents niveaux est effectué et comparé aux concentrations dans les eaux pour une première évaluation du type de modèle en jeu ;
- phase III : choix du modèle de dissolution, en fonction des données de terrain (critères sur l'échelle des hétérogénéités, la saturation et le type de pollution, mono- ou multiconstituant) et de l'objectif de l'étude (reconstitution de l'état actuel ou simulation prévisionnelle). Les codes de calcul peuvent être rangés en trois types : équilibre local, nonéquilibre local avec coefficient d'échange constant dans le temps (permettant de restituer à un temps t des concentrations mesurées, mais pas de simuler le devenir de la source à la fin du processus), non-équilibre local avec coefficient d'échange non linéaire. Dans tous les cas, il s'agit a minima de codes diphasiques, multicouches, multi-constituants, les mécanismes modélisés étant a minima la convection de l'eau (la source étant représentée par une saturation résiduelle), la dispersion hydrodynamique, la diffusion moléculaire et la dissolution. Compte tenu de la complexité des modèles non-équilibre local et de leur disponibilité limitée à certaines situations seulement, on utilisera dans la mesure du possible un code fondé sur l'équilibre local ou sur un α constant dans le temps ;
- phase IV : travaux de modélisation numérique. Pour toutes les situations, le maillage sera raffiné en fonction des hétérogénéités (on recommandera l'utilisation de maillages emboîtés afin d'éviter une consommation excessive et inutile induite par les maillages écossais). Les maillages des zones source pourront donc atteindre une taille décimétrique à pluridécimétrique (raffinement maximal en Z), avec un nombre de mailles de l'ordre de 10 000, ce qui génère des temps de simulations (encore) compatibles avec une utilisation PC de bureau d'études (quelques heures à quelques jours).

En fonction des résultats du diagnostic de terrain, le choix de l'outil de modélisation se fera selon le logigramme présenté Figure 42. Qualitativement, ce logigramme suggère l'utilisation d'un modèle non-équilibre local avec un coefficient d'échange non linéaire pour simuler la fin du processus de dissolution quelque que soit la situation révélée par le diagnostic. Vu les incertitudes inhérentes aux données de terrain et vu les durées caractéristiques des processus de dissolution sur site réel (plusieurs décennies), on pourra toutefois éviter un modèle non-équilibre local dans certaines situations, en précisant le biais introduit pour la fin du processus de dissolution. Ce type de choix devra être conforté à l'avenir, une fois que les travaux de recherche sur les codes numériques fondés sur l'hypothèse de non-équilibre local seront davantage opérants.

5.3 Exemple de modélisation non équilibre local

Pour illustrer l'approche de modélisation d'un site réel, on considère le problème schématisé sur la Figure 41. Il s'agit d'un milieu stratifié, pollué initialement par une phase organique à saturation résiduelle dans la partie gauche. On notera que l'eau entrant par la gauche rencontre sur sa trajectoire, initialement, une zone diphasique, et donc peut se charger en polluant sur la totalité de la section. Le choix fait est donc très général en ce qui concerne les principaux mécanismes que l'on peut avoir à prendre en compte.

	S _{or,w}	ω
\rightarrow	S _{or,y}	η

FIGURE 4 I . AQUIFÈRE STRATIFIÉ.

En ce qui les hétérogénéités du milieu, celles-ci seront prises en compte dans le modèle final de deux façons :

- explicitement, par un maillage adapté de résolution suffisante,
- implicitement, par l'utilisation d'équations et propriétés effectives adaptées.

Par exemple, le système de la Figure 41 comprend des *hétérogénéités à grande échelle*, ici les strates, que l'on souhaite en général différencier dans le modèle numérique par un maillage suffisamment fin avec des propriétés adaptées à chaque hétérogénéité.

Dans la zone source, une saturation résiduelle en polluant est installée initialement. On considèrera ici que cette zone est modélisée par un modèle non-équilibre local¹⁵, dont le coefficient d'échange peut être caractéristique :

- d'un milieu homogène à l'échelle de Darcy,
- d'un milieu hétérogène, à des échelles inférieures à celles retenues dans le modèle à grande échelle,
- d'hétérogénéités de saturation initiales (instabilités lors de la mise en place multiphasique, instabilités de dissolution).

De nombreuses simulations numériques ont été réalisées sur la configuration type décrite ci-dessus. On présente dans les figures suivantes un exemple type des résultats obtenus. Les autres simulations diffèrent par des aspects quantitatifs (durée, ...), mais les séquences observées sont les mêmes.

¹⁵ Un modèle non-équilibre local peut ne pas être utile, *in fine*, si le coefficient d'échange obtenu est toujours très élevé. On retiendra cependant de l'analyse ci-dessus que l'on risque de sous-estimer les temps de dissolution, et les niveaux de concentration en fin de dissolution de la zone source.



Figure 42. Logigramme de choix d'une méthodologie de modélisation de la dissolution sur site réel (S : saturation, Sr : saturation résiduelle, α : coefficient d'échange eau/huile, Ceau : concentration dans l'eau, dcm : décimètre)



FIGURE 43. CHAMPS DE SATURATION (LONGUEUR DES STRATES : 1 O M)

En ce qui concerne la dissolution, et donc l'évolution du *champ de saturation* (Figure 43, légende Figure 45), on observe, au tout début, la propagation d'un front de dissolution dans chaque strate, propagation plus rapide en général dans le milieu pour lequel la perméabilité multiphasique à l'eau est la plus élevée, mais cela peut dépendre des valeurs de α . Le front rapide finit par atteindre la fin de la zone source, ce qui va avoir un impact considérable sur le champ de concentration. A partir de là, le front lent continue sa progression, avec toutefois un léger ralentissement dû au mécanisme de contournement de la zone à faible perméabilité (ici la zone à saturation non nulle, dans laquelle la perméabilité est multiphasique). Eventuellement, la totalité de la zone source est dissoute. Compte tenu de la diminution de la vitesse de front due au contournement, et à la diminution de α , ce processus final peut durer très longtemps.

L'évolution de la *concentration* dans le milieu est plus complexe, comme cela est illustré sur la Figure 44 (légende Figure 45). Lorsque les fronts de saturation n'ont pas atteint la fin de la zone source, on a en général, à l'aval, une concentration égale à la concentration d'équilibre. A la percée du front de dissolution, de l'eau à plus faible concentration va progresser dans la strate débarrassée du polluant en phase, et contribuer à diminuer la concentration à l'aval. Ce processus, après un temps relativement court par rapport au temps de dissolution total de la zone source, conduit à un nouveau régime d'évolution très lente de la concentration, marqué par un niveau de concentration à l'aval bien plus faible que la concentration d'équilibre.



t = 92.59 jours

FIGURE 44. CHAMPS DE CONCENTRATION.



FIGURE 45. LÉGENDE : VALEURS DES ISOSATURATIONS (G.) ET ISOCONCENTRATIONS (D.)

L'allure du champ de concentration, dans un puits hypothétique situé à x=10 m (concentration de mélange), est représentée Figure 46. Elle présente l'allure typique suivante :

- un premier plateau à la concentration d'équilibre,
- une diminution rapide de la concentration, à la percée¹⁶,
- une évolution lente, à basse concentration, par rapport à la concentration d'équilibre.



Figure 46. Concentration de mélange à x=1 Om

¹⁶ la percée correspond au moment où le front de dissolution atteint la sortie de la zone source (par exemple pour la Figure 12,

^{# 233} volumes de pore)

6 - Conclusions

Le programme de recherche CIDISIR, dédié à l'estimation des cinétiques de dissolution d'hydrocarbures pétroliers et de dérivés halogénés sur site réel, a été mené à partir de l'acquisition de données à 3 échelles (laboratoire, site contrôlé SCERES, 2 sites réels). La valorisation opérationnelle de ces travaux fait l'objet du présent Guide méthodologique qui a vocation à orienter prescripteurs et prestataires dans la conduite des études et travaux impliquant l'estimation des cinétiques de dissolution (études d'impact, évaluations détaillées des risques (EDR), dimensionnement de certains procédés de dépollution, ...). Les principaux résultats méthodologiques sont résumés ci-après.

Essais en laboratoire de transfert phase organique/eau

4 types d'essais sont recommandés, le choix étant fonction de l'objectif de l'étude et des données disponibles :

- un contact eau/huile pour évaluer le potentiel maximal de transfert eau/huile dans le cas où de la phase huile est disponible sur site. Le protocole est simple et reproductible, peu soumis à l'aléa de l'opérateur;
- une *lixiviation* sur un échantillon de sol prélevé sur site, pour évaluer le potentiel maximal de transfert eau/huile dans le cas de non disponibilité de phase huile sur site. Cet essai a l'avantage de constituer un système fermé, non soumis aux aléas de prélèvements réguliers, mais il ne s'affranchit pas des biais induits par l'opérateur ;
- une percolation sur une durée courte vis à vis de la durée caractéristique du processus de dissolution mais dans des conditions jugées proches de celles du site (échantillon de sol non remanié carotté sous gaine, vitesse et chimie de la nappe similaires), pour évaluer le transfert eau/huile au temps t de l'étude ;
- une *percolation sur milieu reconstitué menée sur la totalité de la durée du processus de dissolution* pour comprendre les mécanismes et évaluer l'évolution des transferts dans des conditions particulières.

Prélèvements d'eau multi-niveaux

L'état de l'art (littérature et préleveurs disponibles sur le marché) a mis en évidence quatre principaux types d'échantillonneurs multi-niveaux :

- des échantillonneurs à l'avancement prélevant par pompage l'eau interstitielle (Waterloo Ground Water Profiler et Geoprobe Groundwater Profiler) ;
- trois types d'échantillonneurs descendus dans un piézomètre : échantillonneurs actifs avec un pompage d'eau multipoint (Waterloo Multilevel System, CMT et dispositif Vegas), échantillonneurs passifs basés sur le principe de la diffusion moléculaire (DMLS et DPB¹⁷), et préleveur à ouverture commandée.

Les propositions méthodologiques faites ici sont faites à partir de l'état de l'art, d'essais de qualification d'un préleveur statique multi-niveaux (le DMLS), et de benchmark menés sur le bassin SCERES (DMLS, PDB, dispositif VEGAS, échantillonneur à l'avancement IMFS/IFARE) puis sur site réel (DMLS, PDB, PREMUNIX) :

- l'échantillonneur à l'avancement semble être le seul outil capable de restituer de très fortes hétérogénéités verticales de concentration ;
- l'intérêt des échantillonneurs statiques multi-niveaux réside dans leur capacité à se soustraire aux biais qui semblent récurrents sur les autres types d'échantillonneurs. Néanmoins, en pratique, les essais de qualification du DMLS ont montré que plusieurs

¹⁷ DMLS : Discrete level Multi-Layer Sampler ; PDB : Passive Diffusion Bag

- mécanismes influençaient la concentration et le temps d'équilibre, ce qui peut rendre leur utilisation délicate ;
- l'intérêt des PDB n'est pas confirmé, en dépit de leur bonne popularité en Amérique du Nord.

Compte tenu des travaux et résultats acquis, ces recommandations mériteraient cependant d'être étayées par des investigations complémentaires.

Par ailleurs, les travaux menés ont montré l'intérêt de méthodes de diagnostic de la pollution spécifiques du type de pollution. Pour une pollution de type OHV, les échantillonnages de sols devront se focaliser au niveau des interfaces présentant de forts contrastes de perméabilité, et ceci avec un faible pas d'échantillonnage (de l'ordre de quelques décimètres). Pour une pollution de type hydrocarbures pétroliers, les prélèvements devront se focaliser dans la zone de battement de la nappe (dont on aura apprécié au préalable l'amplitude). Pour estimer les variations temporelles des flux dissous à partir d'une zone source constituée d'hydrocarbures pétroliers, plusieurs campagnes sur un cycle annuel seront nécessaires compte tenu de l'influence des variations saisonnières de la zone de battement sur la surface d'échange huile/eau.

Méthodologie de modélisation de la dissolution

En termes de méthodologie de modélisation, les enjeux concernant la dissolution s'expriment principalement par le choix du type de modèle : *modèle équilibre local* ou *modèle non-équilibre local*. Des situations non-équilibre local peuvent apparaître à la suite de trois effets : hétérogénéités à l'échelle du pore, hétérogénéités du milieu, ou hétérogénéités des saturations initiales. La prise en compte de ces situations non-équilibre local nécessite soit d'effectuer des simulations directes avec une discrétisation adaptée du maillage, soit d'utiliser un modèle non-équilibre local. Le problème de la modélisation se pose donc en ces termes : préciser les situations dans lesquelles un tel modèle non équilibre doit être utilisé, et dans quelles situations on peut s'en passer.

Des travaux théoriques (Quintard et Whitaker, 1994) et de laboratoire (Radilla Zuazo, 1997) ont montré que le paramètre prépondérant pour qualifier la dissolution est le coefficient d'échange phase organique/eau α , et que celui-ci est fortement dépendant de la saturation en phase organique. A partir de ces travaux et de résultats acquis dans le cadre de CIDISIR, une proposition de méthodologie de modélisation a été élaborée. Elle comprend 4 étapes :

- phase I : diagnostic de la pollution du site, avec acquisition des distributions verticales des lithologies, perméabilités, porosités, concentrations dans les sols et les eaux (échelle d'investigation décimétrique à pluri-décimétrique dans les zones d'intérêt);
- phase II : interprétation approfondie des données de terrain ;
- phase III : choix du modèle de dissolution, en fonction des données de terrain et de l'objectif de l'étude ;
- phase IV : travaux de modélisation numérique.

Les codes de calcul à mettre en oeuvre peuvent être rangés en trois catégories : équilibre local, nonéquilibre local avec coefficient d'échange constant dans le temps (permettant de restituer à un temps t des concentrations mesurées, mais pas de simuler le devenir de la source à la fin du processus), non-équilibre local avec coefficient d'échange non linéaire. Dans tous les cas, il s'agit a minima de codes diphasiques (phase eau mobile et phase organique immobile), multicouches, multi-constituants, les mécanismes modélisés étant a minima la convection de l'eau (la source étant représentée par une saturation résiduelle en phase organique), la dispersion hydrodynamique, la diffusion moléculaire et la dissolution.

7 - Bibliographie

Ahmadi, A., A. Aigueperse, and M. Quintard. 2000. Calculation of the effective properties describing active dispersion in porous media : from simple to complex unit cells. Adv. Wat. Res. 24:423-438.

Aigueperse, A., and M. Quintard. 1994. Macroscopic models for active dispersion in aquifers contaminated by non-aqueous phase liquids. pp 157-164 in P. Zanetti, editor. Computer Techniques in Environmental Studies V Vol. 1: Pollution Modelling. Computational Mechanics Publications, Boston.

Broholm K., Feenstra S., 1995. Laboratory measurements of the aqueous solubility of mixtures of chlorinated solvents, Environmental Toxicology and Chemistry, vol. 14, n°1, 9-15.

Frind, E.O., Molson, J.W., Schirmer, M., Guiguer, N., 1999. Dissolution and mass transfer of multiple organics under field conditions: the Borden emplaced-source. Water Resour. Res. 35 (3), 683–694.

Glass, R. J., and M. J. Nicholl. 1996. Physics of Gravity Fingering of Immiscible Fluids Within Porous Media: An Overview of Current Understanding and Selected Complicating Factors. Geoderma 70, 133-163.

Hemptinne (de) JC, Delepine H., Jose C., Jose J., 1998. Aqueous solubility of hydrocarbon mixtures. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 53, n°4 :409-419.

Imhoff P. T., Jaffé P. R., Pinder G. F. 1993. An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media, Water Resources Research, vol. 30, n°2, 307-320.

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

Miller C.T., Poirier-McNeill M.M, Mayer A.S, 1990. Dissolution of trapped Nonaqueous Phase Liquids : Mass Transfer Characteristics, WRR, 26(11), 2783-2796

Muskat, M., 1937, The Flow of Homogeneous Fluids Through Porous Media, McGraw-Hill, New York.

Paul E. Mariner, Minquan Jin, Richard E. Jackson, 1997. An algorithm for the Estimation of NAPL Saturation and Composition from Typical Soil Chemical Analyses. Ground Water Monitoring and Remediation , no. 3 :122-129

Pankow, J.F., Cherry, J.A., 1996. Dense Chlorinated Solvents and other DNAPLs in Groundwater. Waterloo Press, Portland, OR, 522 pp.

Parker L.V. and Clark C.H., 2002. Study of Five Discrete Interval-Type Groundwater Sampling Devices », US Army Corps of Engineers.

Parker L.V. and Clark C.H., 2004, « Study of Five Discrete Interval-Type Groundwater Sampling Devices », Ground Water Monitoring & Remediation, 24, n°3, 111-123.

Pitkin S.E., Cherry J.A., Ingleton R.A., Broholm M., 1999. Field Demonstrations Using the Waterloo Ground Water Profiler, Ground Water Monitoring & Remediation, Spring 1999, 122-131.

Puls R.W. and Paul C.J. 1998. Discrete-Level Ground-Water Monitoring System for Containment and Remedial Performance Assessment Objectives. Environmental Engineering, June 1998, 549-553.

Quintard, M., and S. Whitaker. 1994. Convection, dispersion, and interfacial transport of contaminants: Homogeneous porous media. Advances in Water resources 17:221-239.

Radilla Zuazo G., 1997. Contamination des eaux souterraines par les hydrocarbures : expériences en laboratoire, modélisation, interprétation et résolution des problèmes inverses pour l'estimation des propriétés de transport. Th. Doctorat, ENSAM Bordeaux, 210 p.

Ronen, D., Magaritz, M. and Levy, I. 1987c. An in situ multilevel sampler for preventive monitoring and study of hydrochemical profiles in aquifers. Ground Water Monitoring Review 7:69-74.

Vroblesky D.A. and Hyde W.T., 1997. Diffusion samplers as an inexpensive approach to monitoring VOCs in groundwater, Ground Water Monitoring & Remediation, v.17, 3:177-184.

Vroblesky D.A., 2001, User's Guide for Polyethylene-Based Passive Diffusion Bag Samplers to obtain Volatile Organic Compound Concentrations in Wells Part 1 & 2, USGS.

Vroblesky D.A. and Campbell T.R., 2000. Equilibration times, compound selectivity, and stability of diffusion samplers for collection of ground-water VOC concentrations, Advances in Environmental Research, 5:1-12.

Yaws C.L., 1999. Chemical Properties Handbook : physical, thermodynamic, environmental, transport, safety, and health related properties for organic and inorganic chemicals. McGraw-Hill (ed), New York.

ANNEXES

Annexe I – Estimation des saturations à partir des concentrations dans les sols

Mariner et al. (1997) ont développé un système d'équations permettant de décrire l'équilibre entre les 4 phases potentiellement présentes dans la zone source :

- la phase solide (et les substances adsorbées sur la matrice solide),
- la phase aqueuse (et les substances dissoutes),
- la phase gaz (et les substances sous forme de vapeurs),
- la phase organique multi-constituants (mélange de plusieurs substances).

L'estimation de la saturation en huile et de sa composition ainsi que la concentration de chaque substance dans chaque phase nécessite quelques hypothèses et la mise en œuvre d'un système de résolution itératif. Les auteurs ont développé le logiciel NAPLANAL¹⁸ pour la résolution de ce type de système à partir des données analytiques de concentration dans les « sols » (terme impropre puisqu'il s'agit du milieu poreux avec potentiellement 4 phases) et des données suivantes :

- les caractéristiques du milieu poreux : porosité (et fraction d'eau pour un échantillon de la ZNS) et fraction de carbone organique,
- le nombre de constituants identifiés dans les sols et leur concentration totale mesurée dans l'échantillon,
- les propriétés physico-chimiques (solubilité, constante de Henry, coefficient de partage eau/carbone organique) des composés identifiés dans les sols.

Dans le cas d'une zone source présentant de fortes saturations en phase organique (supérieures à quelques %) et pour le cas d'une phase organique mono-composé, on peut simplifier le système d'équation présenté par Mariner et al. (1997) en faisant l'hypothèse que les masses de composés présentes dans les phases adsorbée, aqueuse et gazeuse sont négligeables par rapport à la masse de phase organique. On en déduit alors l'équation suivante pour la saturation en huile S_{NAPL} :

$$S_{NAPL} = \frac{\rho_t}{\rho_{NAPL}} \frac{C_t}{\varepsilon}$$
(3)

où S_{MAPL} (fraction volumique de la porosité totale) est la saturation de l'huile mono-constituant dans le milieu poreux (sans unité), C_t (kg/kg) la concentration totale mesurée par l'analyse, ρ_t (g/cm³) la masse volumique de l'échantillon total, ρ_{MAPL} (g/cm³) la masse volumique de l'huile mono-constituant et ε la porosité totale (adimensionnel).

Exemple d'application :

En considérant C_t = 4000 mg/kg, ρ_t = 1.8 g/cm³, ρ_{TCE} = 1.46 g/cm³ et n = 0.4, on obtient une saturation en huile composée de TCE seul, S_{TCE} est de 1.2 %.

En considérant par ailleurs $f_{oc} = 0.18$ %, $K_{oc} = 110$ cm³/g ($K_d = f_{oc}$. $K_{oc} = 0.2$ cm³/g), constante de Henry H = 10.3 atm.L/mol, le calcul à l'aide du logiciel NAPLANAL donne $S_{TCE} = 1.05$ %, valeur proche de celle calculée avec l'équation précédente. NAPLANAL indique également que la masse de TCE sous forme de phase organique constitue plus de 91 % de la masse totale, ce qui confirme l'intérêt de l'équation simplifiée pour de fortes valeurs de saturations.

¹⁸ Paul E. Mariner, Minquan Jin, Richard E. Jackson, 1997. An algorithm for the Estimation of NAPL Saturation and Composition from Typical Soil Chemical Analyses. *Ground Water Monitoring and Remediation*, no. 3 :122-129. Logiciel disponible sur le site <u>http://www.dnapl.com</u>.

Annexe II – Analyse CARBURANE d'un kérosène

	Propriétés physiques
Densité (15°C)	0.8047
Masse Molaire	151.51
Tension de vapeur (hPa)	Pa) = 7.81
Pouvoir calorifique (kJ/kG)	(kJ/kG) = 45168.72
Teneur en Carbone	86.28
Teneur en Hydrogène	13.72
Teneur en Oxygène	0
Carbone Paraffinique	68.8
Carbone Naphténique	14.44
Carbone Oléfinique	0
Carbone Aromatique	16.76

Analyse CARBURANE d'un Kérosène de Référence

Constituant AROMATIQUE	% Poids
BENZENE	0.011
TOLUENE	0.223
ETHYLBENZENE	0.226
META-XYLENE	0.61
PARA-XYLENE	0.183
ORTHO-XYLENE	0.519
ISOPROPYLBENZENE	0.136
N.PROPYLBENZENE	0.428
1-METHYL-3-ETHYLBENZENE	0.678
1-METHYL-4-ETHYLBENZENE	0.346
1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	0.478
1,3,5-TRIMETHYLBENZENE	0.167
1,2,4-TRIMETHYLBENZENE	1.341
C10-AROMATIQUE	0.425
1,2,3-TRIMETHYLBENZENE	0.602
1-METHYL-4-ISOPROPYLBENZENE	0.294
1-METHYL-3-ISOPROPYLBENZENE	0.23
INDANE	0.216
1,3-DIETHYLBENZENE	0.205
C10-AROMATIQUE	0.665
1-METHYL-4-N-PROPYLBENZENE	0.305
1,3-DIMETHYL-5-ETHYLBENZENE	0.363
C10-AROMATIQUE	0.171
1-METHYL-2-N-PROPYLBENZENE	0.14
1,3-DIMETHYL-4-ETHYLBENZENE	0.366
1,2-DIMETHYL-4-ETHYLBENZENE	0.314
1,3-DIMETHYL-2-ETHYLBENZENE	0.242
1,3-DIMETHYL-2-ETHYLBENZENE	0.255
C11-ISOPARAFFINE	
1,2-DIMETHYL-3-ETHYLBENZENE	0.419
C11-AROMATIQUE	0.272
C11-AROMATIQUE	0.081

1,2,4,5-TETRAMETHYLBENZENE	0.689
5-METHYLINDANE	0.671
C11-AROMATIQUE	0.18
C11-AROMATIQUE	0.047
C11-AROMATIQUE	0.073
C11-AROMATIQUE	0.536
4-METHYLINDANE	0.963
1,2,3,4-TETRAMETHYLBENZENE	0.632
C11-AROMATIQUE	0.27
C11-AROMATIQUE	0.301
C11-AROMATIQUE	0.312
C11-AROMATIQUE	0.455
NAPHTALENE	0.622
C11-AROMATIQUE	0.207
C11-AROMATIQUE	0.217
C11-AROMATIQUE	0.233
C11-AROMATIQUE	0.241
C11-AROMATIQUE	0.096
C11-AROMATIQUE	0.225
C11-AROMATIQUE	0.472
C11-AROMATIQUE	0.612
C2-INDANE	0.299
C2-INDANE	0.186
C12-AROMATIQUE	0.248
C12-AROMATIQUE	0.481
C12-AROMATIQUE	0.253
C12-AROMATIQUE	0.201
2-METHYLNAPHTALENE	0.705
1-METHYLNAPHTALENE	0.84
C12-AROMATIQUE	0.389
C12-AROMATIQUE	0.17
C13-AROMATIQUE	0.312
C13-AROMATIQUE	0.364
C13-AROMATIQUE	0.158
DIPHENYL	0.162
C13-AROMATIQUE	0.353
C2-NAPHTALENE	0.203
C2-NAPHTALENE	0.274
C2-NAPHTALENE	0.28
C2-NAPHTALENE	0.207
C13-AROMATIQUE	0.174
C13-AROMATIQUE	0.142
C14-AROMATIQUE	0.037
C14-AROMATIQUE	0.274
C14-AROMATIQUE	0.193
C14-AROMATIQUE	0.164
C13-AROMATIQUE	0.069
C1-DIPHENYL	0.246
C13-AROMATIQUE	0.142
Somme des AROMATIQUE	26.489
Constituant NAPHTENE	% Poids
CYCLOPENTANE	0.001

1-METHYLCYCLOPENTANE	0.02
CYCLOHEXANE	0.046
1,1-DIMETHYLCYCLOPENTANE	0.007
1,C-3-DIMETHYLCYCLOPENTANE	0.016
1,T-3-DIMETHYLCYCLOPENTANE	0.016
1,T-2-DIMETHYLCYCLOPENTANE	0.029
1-METHYLCYCLOHEXANE	0.318
1,C-2-DIMETHYLCYCLOPENTANE	
1-ETHYLCYCLOPENTANE	0.027
1,T2,C4-TRIMETHYLCYCLOPENTANE	0.028
1.T2.C3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE	0.032
1.C2.T4-TRIMETHYLCYCLOPENTANE	0.007
1 T-4-DIMETHYI CYCLOHEXANE	0.078
	0.021
	0.031
Γ-ΜΕΤΗΥL-1-3- ΕΤΗΥΙ CYCL ΟΡΕΝΤΔΝΕ	0.031
1-METHYL-C-3-	0.028
ETHYLCYCLOPENTANE	
1-METHYL-T-2-	0.06
ETHYLCYCLOPENTANE	0.009
	0.000
	0.12
	0.001
TETRAMETHYLCYCLOPENTANE	0.009
TETRAMETHYLCYCLOPENTANE	0.009
C9-NAPHTENE	0.001
C9-NAPHTENE	0.008
1,C-2-DIMETHYLCYCLOHEXANE	0.014
1-ETHYLCYCLOHEXANE	0.441
C9-NAPHTENE	0.008
1,1,3-TRIMETHYLCYCLOHEXANE	0.22
C9-NAPHTENE	0.023
C9-NAPHTENE	0.041
C9-NAPHTENE	0.022
1.3.5-TRIMETHYLCYCLOHEXANE	0.133
C9-NAPHTENE	0.014
C9-NAPHTENE	0.012
C9-NAPHTENE	0.019
C9-NAPHTENE	0.079
C9-NAPHTENE	0.045
C9-NAPHTENE	0.007
	0.007
	0.027
	0.017
	0.178
MEIHYLEIHYLCYCLOHEXANE	0.356
METHYLETHYLCYCLOHEXANE	0.234
METHYLETHYLCYCLOHEXANE	0.034
METHYLETHYLCYCLOHEXANE	0.063
METHYLETHYLCYCLOHEXANE	0.042
METHYLETHYLCYCLOHEXANE	0.035
C9-NAPHTENE	0.295
C9-NAPHTENE	0.101
C9-NAPHTENE	0.047
METHYLETHYLCYCLOHEXANE	0.306
L	

C9-NAPHTENE	0.189
C9-NAPHTENE	0.091
C10-NAPHTENE	0.071
C10-NAPHTENE	0.006
N.BUTYLCYCLOPENTANE	0.236
C10-NAPHTENE	0.076
C10-NAPHTENE	0.113
C10-NAPHTENE	0.011
METHYLPROPYLCYCLOHEXANE	0.259
C10-NAPHTENE	0.078
C10-NAPHTENE	0.161
C10-NAPHTENE	0.043
METHYLPROPYLCYCLOHEXANE	0.309
METHYLPROPYLCYCLOHEXANE	0.525
	0.096
	0.086
	0.116
	0.109
	0.015
CIO-WAFFILENE	0.013
C10-NAPHTENE	0.120
	0.200
CTO-NAPHTENE	0.056
CTO-NAPHTENE	0.084
CTO-NAPHTENE	0.184
	0.135
	0.508
	0.635
N.BUTYLCYCLOHEXANE	0.158
C10-NAPHTENE	0.163
C11-NAPHTENE	0.369
C11-NAPHTENE	0.686
C11-NAPHTENE	0.433
C11-NAPHTENE	0.162
TRANS-DECALINE	0.433
C11-NAPHTENE	0.085
C11-NAPHTENE	0.149
C11-NAPHTENE	0.387
C11-NAPHTENE	0.216
C11-NAPHTENE	0.279
C11-NAPHTENE	0.339
C11-NAPHTENE	0.211
CIS-DECALINE	0. 174
CIS-DECALINE	0.239
C11-NAPHTENE	0.177
C11-NAPHTENE	0.227
C11-NAPHTENE	0.093
C11-NAPHTENE	0.204
C11-NAPHTENE	0.152
C11-NAPHTENE	0.102
C11-NAPHTENE	0.167
C11-NAPHTENE	0.463
C11-NAPHTENE	0.118
C11-NAPHTENE	0.387
C12-NAPHTENE	0.339
C12-NAPHTENE	0.2

	0.007
	0.097
C12-NAPHTENE	0.157
C12-NAPHTENE	0.151
C12-NAPHTENE	0.166
C12-NAPHTENE	0.383
C12-NAPHTENE	0.191
C12-NAPHTENE	0.258
C12-NAPHTENE	0.121
C12-NAPHTENE	0.034
C12-NAPHTENE	0.111
	0.172
	0.172
	0.754
	0.209
	0.318
	0.066
CT2-NAPHIENE	U.16
C12-NAPHTENE	0.167
C12-NAPHTENE	0.481
N.HEXYLCYCLOHEXANE	0.405
C13-NAPHTENE	0.099
C13-NAPHTENE	0.191
C13-NAPHTENE	0.417
C13-NAPHTENE	0.13
C13-NAPHTENE	0.255
C13-NAPHTENE	0.153
C13-NAPHTENE	0.173
C13-NAPHTENE	0 271
	0.185
	0.212
	0.210
	0.219
	0.113
	0.123
CT3-NAPHTENE	0.194
C13-NAPHTENE	0.161
N.HEPTYLCYCLOHEXANE	0.303
C13-NAPHTENE	0.32
C13-NAPHTENE	0.137
C14-NAPHTENE	0.31
C14-NAPHTENE	0.139
C14-NAPHTENE	0.108
C14-NAPHTENE	0.141
C14-NAPHTENE	0.126
C14-NAPHTENE	0.173
C15-NAPHTENE	0.112
C15-NAPHTENF	0.02
C15-NAPHTENE	0.065
C15-NAPHTENE	0.076
Somme des NADUTENE	24 200
SUMME DES IVAFATEIVE	27.207
	04 Delet
CONSTITUANT ISU.PARAFFINE	% POIAS
2,3-DIMETHYLBUTANE	0.001
2-METHYLPENTANE	0.008
3-METHYLPENTANE	0.006

2,2-DIMETHYLPENTANE 0.007 2,4-DIMETHYLPENTANE 0.002 3,3-DIMETHYLPENTANE 0.001 2-METHYLHEXANE 0.031 2,3-DIMETHYLPENTANE 0.013 3-METHYLHEXANE 0.044 3-METHYLPENTANE 0.004 1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE 0.021 2,2-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,5-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
2,4-DIMETHYLPENTANE 0.002 3,3-DIMETHYLPENTANE 0.001 2-METHYLHEXANE 0.031 2,3-DIMETHYLPENTANE 0.013 3-METHYLHEXANE 0.044 3-METHYLPENTANE 0.004 1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE 0.021 2,2-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,5-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
3,3-DIMETHYLPENTANE 0.001 2-METHYLHEXANE 0.031 2,3-DIMETHYLPENTANE 0.013 3-METHYLHEXANE 0.044 3-METHYLPENTANE 0.004 1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE 0.021 2,2-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,5-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
2-METHYLHEXANE 0.031 2,3-DIMETHYLPENTANE 0.013 3-METHYLHEXANE 0.044 3-METHYLPENTANE 0.004 1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE 0.021 2,2-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,5-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
2,3-DIMETHYLPENTANE 0.013 3-METHYLHEXANE 0.044 3-METHYLPENTANE 0.004 1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE 0.021 2,2-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,5-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
3-METHYLHEXANE 0.044 3-METHYLPENTANE 0.004 1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE 0.021 2,2-DIMETHYLHEXANE 0.021 2,5-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,4-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
3-METHYLPENTANE 0.004 1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE 0.021 2,2-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,5-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,4-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
1,1,3-TRIMETHYLCYCLOPENTANE 0.021 2,2-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,5-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,4-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
2,2-DIMETHYLHEXANE 2,5-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,4-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
2,5-DIMETHYLHEXANE 0.016 2,4-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
2,4-DIMETHYLHEXANE 0.024 3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
3,3-DIMETHYLHEXANE 0.006 2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
2,3,4-TRIMETHYLPENTANE 0.007
2,3-DIMETHYLHEXANE 0.04
1,1,2-TRIMETHYLCYCLOPENTANE
2-METHYL-3-ETHYLPENTANE 0.014
2-METHYLHEPTANE 0.208
4-METHYLHEPTANE 0.07
3,4-DIMETHYLHEXANE 0.009
3-METHYLHEPTANE 0 153
3-FTHYLHEXANE 0 207
2 3 5-TRIMETHYI HEXANE 0.01
1_METHVI_C_2_
ETHYLCYCLOPENTANE
2,2-DIMETHYLHEPTANE 0.012
2,4-DIMETHYLHEPTANE 0.107
N.PROPYLCYCLOPENTANE
4,4-DIMETHYLHEPTANE 0.005
4,4-DIMETHYLHEPTANE 0.003
2,6-DIMETHYLHEPTANE 0.178
2,5-DIMETHYLHEPTANE 0.159
3,5-DIMETHYLHEPTANE 0.03
3,3,4-TRIMETHYLHEXANE 0.08
2,3-DIMETHYLHEPTANE 0.213
4-ETHYLHEPTANE 0.054
4-METHYLOCTANE 0.28
2-METHYLOCTANE 0.341
3-ETHYLHEPTANE 0.122
3-METHYLOCTANE 0.458
2,2-DIMETHYLOCTANE 0.238
4,4-DIMETHYLOCTANE 0.049
3,5-DIMETHYLOCTANE 0.911
N.PROPYLCYCLOHEXANE
2,7-DIMETHYLOCTANE 0.112
2,6-DIMETHYLOCTANE 0.755
3,3-DIMETHYLOCTANE 0.132
3,6-DIMETHYLOCTANE 0.171
METHYLETHYLHEPTANE 0.419
4-ETHYLOCTANE 0.226
C10-ISOPARAFFINE 0.141
5-METHYLNONANE 0.209
4-METHYLNONANE 1.053
2-METHYLNONANE 0.692
3-ETHYLOCTANE 0.163
3-METHYLNONANE 0.81

C10-ISOPARAFFINE	0.092
2,6-DIMETHYLNONANE	1.085
C11-ISOPARAFFINE	0.106
5-METHYLDECANE	0.477
4-METHYLDECANE	0.916
2-METHYLDECANE	0.655
C11-ISOPARAFFINE	0.122
C11-ISOPARAFFINE	0.191
3-METHYLDECANE	0.696
2,4-DIMETHYLDECANE	0.292
2,5-DIMETHYLDECANE	0.349
5-METHYLUNDECANE	0.394
C12-ISOPARAFFINE	0.46
C12-ISOPARAFFINF	0.096
2-METHVI //NDECANE	0.696
	0.24
	1.000
	1.000
	1.132
2,5-DIMEIHYLUNDECANE	0.575
5-MEIHYLDODECANE	0.498
4-METHYLDODECANE	0.618
2-METHYLDODECANE	0.637
C13-ISOPARAFFINE	0.16
C13-ISOPARAFFINE	0.195
3-METHYLDODECANE	0.494
2,6,10-TRIMETHYLUNDECANE	0.813
2,6-DIMETHYLDODECANE	0.408
2,5-DIMETHYLDODECANE	0.358
5-METHYLTRIDECANE	0.297
4-METHYLTRIDECANE	0.34
C14-ISOPARAFFINE	0.122
2-METHYLTRIDECANE	0.366
2-METHYLTRIDECANE	0.078
C14-ISOPARAFFINE	0.145
3-MFTHYI TRIDECANE	0.328
2 6 10-TRIMETHVI DODECANE	0.637
	0.101
	0.767
	0.207
	0.070
4-METHYLTETRADECANE	0.134
	0.10
C15-ISUPARAFFINE	0.055
2,6,10-TRIMETHYLTRIDECANE	0.515
C16-ISOPARAFFINE	0.064
C15-ISOPARAFFINE	0.072
C15-ISOPARAFFINE	0.025
C15-ISOPARAFFINE	0.138
PRISTANE	0.03
HYDROCARBURES_C17+	
PHYTANE	0.008
Somme des ISO.PARAFFINE	26.779
Constituant N.PARAFFINE	% Poids

N.PENTANE	0.004
N.HEXANE	0.024
N.HEPTANE	0.178
N.OCTANE	0.82
N.NONANE	2.447
N.DECANE	3.832
N.UNDECANE	4.351
N.DODECANE	3.475
N. TRIDECANE	2.741
N. TETRADECANE	1.715
N.PENTADECANE	0.747
N.HEXADECANE	0.196
N.HEPTADECANE	0.06
N.OCTADECANE	0.021
N.NONADECANE	0.009
N.EICOSANE	0.005
Somme des N.PARAFFINE	20.624
Constituant HYDROCARBURES C15+	% Poids
HYDROCARBURES_C15+	0.063
HYDROCARBURES_C15+	0.039
HYDROCARBURES_C15+	0.141
HYDROCARBURES_C15+	0.158
HYDROCARBURES_C15+	0.032
HYDROCARBURES_C15+	0.037
HYDROCARBURES_C15+	0.038
HYDROCARBURES_C15+	0.119
HYDROCARBURES_C15+	0.058
HYDROCARBURES_C15+	0.04
HYDROCARBURES_C15+	0.014
HYDROCARBURES_C15+	0.03
HYDROCARBURES_C15+	0.066
HYDROCARBURES_C15+	0.054
HYDROCARBURES_C15+	0.086
HYDROCARBURES_C15+	0.082
HYDROCARBURES_C15+	0.021
HYDROCARBURES_C15+	0.073
HYDROCARBURES_C15+	0.035
HYDROCARBURES_C15+	0.062
HYDROCARBURES_C15+	0.012
HYDROCARBURES_C15+	0.02
HYDROCARBURES_C15+	0.011
HYDROCARBURES_C15+	0.033
HYDROCARBURES_C15+	0.012
HYDROCARBURES_C15+	0.023
HYDROCARBURES_C15+	0.029
HYDROCARBURES_C16+	0.023
HYDROCARBURES_C16+	0.011
HYDROCARBURES_C16+	0.019
HYDROCARBURES_C16+	0.019
HYDROCARBURES_C16+	0.015
HYDROCARBURES_C16+	0.013
HYDROCARBURES_C16+	0.016
HYDROCARBURES_C16+	0.006
HYDROCARBURES_C16+	0.005
------------------------------	---------
HYDROCARBURES_C16+	0.015
HYDROCARBURES_C16+	0.009
HYDROCARBURES C16+	0.022
HYDROCARBURES C16+	0.009
HYDROCARBURES C16+	0.039
	0.007
	0.007
	0.020
	0.013
	0.000
HYDROCARBURES_C 16+	0.017
HYDROCARBURES_C16+	0.008
HYDROCARBURES_C16+	0.004
HYDROCARBURES_C16+	0.005
HYDROCARBURES_C16+	0.067
HYDROCARBURES_C16+	0.001
HYDROCARBURES_C17+	0.002
HYDROCARBURES_C17+	0.002
HYDROCARBURES_C17+	0
HYDROCARBURES_C17+	0.004
HYDROCARBURES_C17+	0
HYDROCARBURES_C17+	0.001
HYDROCARBURES_C17+	0.001
HYDROCARBURES_C17+	0.002
HYDROCARBURES_C17+	0.002
HYDROCARBURES_C17+	0.002
HYDROCARBURES_C17+	0.005
HYDROCARBURES_C17+	0.003
HYDROCARBURES_C17+	0.004
HYDROCARBURES_C17+	0.003
HYDROCARBURES_C17+	0.004
HYDROCARBURES_C17+	0.006
HYDROCARBURES_C17+	0.003
HYDROCARBURES_C17+	0.003
HYDROCARBURES_C18+	0
HYDROCARBURES_C18+	0
HYDROCARBURES_C18+	0.002
HYDROCARBURES_C18+	0.035
HYDROCARBURES_C18+	0.001
HYDROCARBURES_C18+	0.001
HYDROCARBURES_C19+	0.003
HYDROCARBURES_C19+	0.002
HYDROCARBURES_C20+	0.024
HYDROCARBURES_C20+	0.006
Somme des HYDROCARBURES C15+	1.883
Constituant INCONNUS	% Poids
<inconnu></inconnu>	0.013
<inconnu></inconnu>	0
<inconnu></inconnu>	0.002
Somme des INCONNUS	0.015

Famille	% Poids
HYDROCARBURES C15+	1.88
AROMATIQUE	26.49
NAPHTENE	24.21
ISO.PARAFFINE	26.78
N.PARAFFINE	20.62
INCONNUS	0.015
Somme totale	100