

# Étude expérimentale de la dispersion active d'un polluant hydrocarboné en milieu poreux hétérogène

Adrienne Yra \*, Henri Bertin, Azita Ahmadi

TREFLE-Transferts écoulements fluides énergétique-UMR 8508, laboratoire interétablissements CNRS, ENSAM, ENSCPB, université Bordeaux I, site ENSAM-Bordeaux, 33405 Talence cedex, France

Reçu le 29 mars 2005 ; accepté le 27 octobre 2005

Disponible sur Internet le 9 décembre 2005

Présenté par Michel Combarous

## Résumé

Cette Note se situe dans le cadre des études concernant la dissolution d'un polluant hydrocarboné dans des eaux souterraines dans le but de modéliser le développement de panaches de pollution et d'optimiser des procédés de dépollution. Une étude expérimentale de dissolution d'un polluant dans des milieux poreux de différents types est présentée. Des mesures de saturation locale ainsi que de la concentration en polluant dans les effluents sont réalisées au cours de l'expérience. Les résultats expérimentaux mettent en évidence l'importance déterminante des hétérogénéités microscopiques et/ou macroscopiques du milieu poreux et de la distribution du polluant lors de la dispersion active du NAPL. La dissolution du polluant s'effectue en plusieurs étapes qui mettent en évidence des conditions de non équilibre local liées à l'hétérogénéité du milieu poreux. *Pour citer cet article : A. Yra et al., C. R. Mecanique 334 (2006).*

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

## Abstract

**Active dispersion of a hydrocarbon pollutant in heterogeneous porous media: experimental study.** This study deals with Non Aqueous Phase Liquid (NAPL) dissolution in subsurface water in order to predict the pollutant plume development and to optimize remediation processes. An experimental study of NAPL dissolution in porous media is presented. Local water saturation and effluent pollutant concentration measurements are presented for several kinds of porous media. Experimental results show clearly the influence of microscopic and/or macroscopic heterogeneities of the porous media and the distribution of the pollutant on the active dispersion of the NAPL. The NAPL dissolution occurs in several steps which highlights the existence of non-local equilibrium related to the heterogeneity of the porous media. *To cite this article: A. Yra et al., C. R. Mecanique 334 (2006).*

© 2005 Académie des sciences. Publié par Elsevier SAS. Tous droits réservés.

*Mots-clés :* Milieux poreux ; Hétérogénéités ; Dispersion active ; Échange de masse ; Non équilibre

*Keywords :* Porous media; Heterogeneities; Active dispersion; Mass exchange; Non-equilibrium

\* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : [adrienne.yra@bordeaux.ensam.fr](mailto:adrienne.yra@bordeaux.ensam.fr) (A. Yra).

## Abridged English version

Accidental discharge or tank leakage could lead to the entrapment of Non Aqueous Phase Liquids (NAPLs) at residual saturation [2,3] in the aquifer zone due to capillary forces. Dissolution of trapped NAPL clusters has been extensively studied, especially with regard to the Local Equilibrium Hypothesis (LEH) [5–10]. This assumption means that pure water flowing in porous media containing the trapped NAPL clusters reaches spontaneously the equilibrium pollutant concentration,  $C_{eq}$ , which corresponds to the maximum pollutant solubility. In this Note, we study experimentally the influence of porous media heterogeneities on the dissolution of a NAPL initially trapped at residual saturation and consider the validity domain of the LEH. An experimental setup has been designed (Fig. 1) to study the dissolution of a pollutant (Trichloroethylene) partially miscible in water in natural sandstones and stratified media. Pollutant concentration in effluent water is measured using a gas chromatography device, while local saturation is measured using a gamma ray attenuation apparatus. The experimental results show clearly that the LEH is not always valid (relative pollutant concentration is lower than 1 during the major part of the dissolution process see Figs. 3, 4 and 7). Moreover, the concentration curves present three stages (equilibrium, slow dissolution and asymptotic behaviour). The water flow rate is low (Table 1) so the contact time between the pollutant and water is long; however, a weak mass exchange between the liquid phases is observed. This behaviour is attributed to the fact that the porous media used in the experiments are weakly permeable and heterogeneous at the microscopic (natural sandstone) and macroscopic (controlled stratification) scales. At the opposite, literature results [12,14,16,17,22] presenting high mass transfer rates between water and NAPL have been obtained for highly permeable homogeneous porous media (glass beads, calibrated sand). In this case, pollutant residual saturation is quite homogeneous, leading to high values of effective interfacial surfaces. The heterogeneity and permeability have a strong effect on the trapped NAPL distribution [2,16,19]. In heterogeneous porous media, the complex distribution of trapped NAPL clusters may involve the presence of low pollutant saturation zones, facilitating water flow and leading to preferential water pathways [13,14]. In this case, the effective interfacial exchange surface is reduced, thus leading to a limitation of the mass transfer. The sand strata used in our heterogeneous porous media are made from calibrated grains; therefore pollutant distribution is relatively homogeneous and mass exchange will be high. This effect contributes to a longer equilibrium stage during the pollutant dissolution in the stratified media (Fig. 7) in comparison with microscopically heterogeneous sandstones (Figs. 3(b) and 4(b)).

It appears, from the experimental results, that the LEH is not valid when considering heterogeneous porous media. However, the equilibrium phase is longer when water has to flow through high permeable strata. NAPL dissolution time, in natural porous media, can be underestimated if the local equilibrium hypothesis is assumed. The experimental results presented in this paper emphasize the importance of taking into account heterogeneities at different scales for a proper determination of the mass exchange between aqueous phase and pollutant.

## 1. Contexte de l'étude

Les hydrocarbures et les solvants chlorés (liquides non aqueux, désignés par l'acronyme NAPL) constituent des classes de polluant relativement répandues dans le sous sol. Lorsque ces liquides sont déversés accidentellement à la surface du sol ou font l'objet de fuites de réservoirs souterrains, leur migration dans le sous-sol est contrôlée par trois forces (capillaire, visqueuse et de gravité). Les forces de gravité et de viscosité contrôlent la migration du polluant jusqu'à la nappe phréatique qui, selon la densité du polluant, formera une accumulation à la surface supérieure ou inférieure de l'aquifère [1]. Durant cette migration, une quantité de NAPL peut être piégée sous l'action des forces capillaires sous forme de « gouttelettes » ou de « ganglions » dans la zone saturée de l'aquifère et constituera ainsi la saturation résiduelle en NAPL [2,3]. Les amas de NAPL piégés à saturation résiduelle sont dissous lentement par la phase aqueuse en écoulement. Cette dissolution est désignée sous le nom de dispersion active par opposition à la dispersion classique de produits miscibles dans les milieux poreux [4]. La description et la modélisation de la dispersion active de NAPL dans l'eau sont nécessaires car elles déterminent les conditions dans lesquelles l'aquifère sera contaminé et permettent de prédire le développement du panache de pollution.

Le mécanisme de dispersion active a fait l'objet de nombreuses études récentes en particulier en ce qui concerne l'utilisation de l'hypothèse d'équilibre local (HEL) [5–10]. Cette hypothèse considère que, à l'échelle macroscopique, toute quantité d'eau qui traverse un milieu poreux contenant des amas immobiles de polluant se trouve spontanément à une concentration en polluant correspondant à la valeur maximale de solubilité du polluant dans l'eau. Les condi-

tions de validité de cette hypothèse d'équilibre local impliquent que les processus d'échanges microscopiques soient suffisamment rapides par rapport à la vitesse d'écoulement de l'eau [5]. Cependant, des résultats de la littérature [6–10] montrent que dans certaines conditions (faible surface de contact, vitesse élevée, hétérogénéité, ...) l'hypothèse d'équilibre local n'est pas validée. Dans ce cas, la modélisation macroscopique des processus de transfert nécessite non seulement la connaissance d'un tenseur de dispersion mais également d'un coefficient de transfert de masse entre le polluant et la phase aqueuse. L'échange de masse entre le polluant et l'eau est contrôlé par la vitesse d'écoulement, la distribution spatiale du polluant dans le milieu poreux, la géométrie des interfaces de contact phase aqueuse-phase non aqueuse et l'hétérogénéité du sous-sol. Le NAPL peut être piégé dans les pores du milieu en tant que simple gouttelette ou comme un ganglion de géométrie complexe occupant plusieurs pores interconnectés [2,11]. La forme des gouttelettes ou ganglions et leur distribution dans le milieu poreux jouent un rôle important dans l'échange de masse. La distribution des amas de NAPL dépend du milieu poreux et de la taille moyenne des grains [12]. Une distribution hétérogène des amas de NAPL a un effet sur la perméabilité du milieu poreux [13]. En effet, une répartition hétérogène du polluant entraîne l'apparition de zones peu saturées en polluant et donc plus perméables à l'eau, conduisant ainsi à des cheminements préférentiels. On aboutit par conséquent à une diminution de la surface effective d'échange et donc à une limitation du transfert de masse [9]. L'aire interfaciale entre la phase aqueuse et la phase non aqueuse joue un rôle primordial dans les phénomènes d'échange entre le polluant et la phase aqueuse [14,15]. En effet, les limitations de transfert de masse entre les amas de NAPL et la phase aqueuse sont importantes lorsque l'aire interfaciale disponible pour le transfert de masse est faible. La valeur du coefficient de transfert de masse est d'autant plus faible que l'eau a la possibilité de contourner les sources de polluant. Ces remarques mettent en évidence l'importance de la géométrie de la phase piégée et de la distance entre les amas de NAPL. Cependant ces paramètres géométriques sont difficilement mesurables expérimentalement et, d'un point de vue pratique, seule la saturation apparaît dans les corrélations.

Plusieurs investigations ont permis d'établir des modèles phénoménologiques à partir d'expériences en milieux homogènes ou faiblement hétérogènes, souvent artificiels, avec des distributions de polluant considérées comme homogènes [12,16–18]. Ces corrélations montrent que la concentration d'un NAPL dissout dans les eaux souterraines est régie principalement par des processus de transfert de masse qui sont souvent lents [19,20].

Cependant, ces corrélations diffèrent de plusieurs ordres de grandeurs, ce qui est indicatif de la complexité des procédés de transfert de masse. Les structures géologiques et en particulier les aquifères sont généralement hétérogènes et la distribution des amas de polluant est également hétérogène et discontinue [13,19]. Il est nécessaire de prendre en compte ces hétérogénéités et d'évaluer leur impact sur le mécanisme de dispersion active. Cette Note présente des expériences réalisées avec des milieux poreux hétérogènes dans le but de valider, ou d'infirmer, l'hypothèse d'équilibre local et d'étudier l'influence des hétérogénéités sur la dissolution complète de NAPL initialement piégé à saturation résiduelle.

## 2. Expériences

### 2.1. Matériels

Le suivi de l'évolution de la quantité de polluant jusqu'à sa dissolution complète se fait grâce au montage expérimental représenté sur la Fig. 1.

L'élément essentiel du dispositif est une cellule cylindrique de type Hassler qui contient une jaquette cylindrique imperméable dans laquelle est inséré le milieu poreux (diamètre = 3,9 cm). L'ensemble est mis sous pression d'azote ( $P = 12$  bar) pour assurer l'étanchéité latérale. Deux types de milieu ont été utilisés : un milieu homogène gréseux (longueur 10 cm) et un milieu hétérogène modèle (longueur 15 cm) formé d'une alternance de strates (longueur 3 cm) de grès et de sable. Le sable, de diamètre moyen de grain de 0,276 mm et de coefficient d'uniformité de 1,7, est relativement homogène. Le solvant chloré utilisé est le trichloroéthylène pur (TCE) (densité = 1,465, coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau  $\approx 1,10 \cdot 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/s, solubilité dans l'eau = 1100 mg/l). L'eau est dégazée et dé-ionisée. Une pompe à pistons assure l'injection continue du TCE puis le déplacement de l'eau pendant toute la durée de l'expérience. Un capteur différentiel de pression permet de mesurer la perte de charge totale et de déduire la perméabilité du milieu poreux. Le montage expérimental est complété par un dispositif de mesure de profils longitudinaux de saturation par atténuation d'un rayonnement gamma dont le principe repose sur la différence d'atténuation des phases en présence (solide, eau, polluant) [17]. Les grandeurs mesurées sont des nombres de photons transmis pendant un

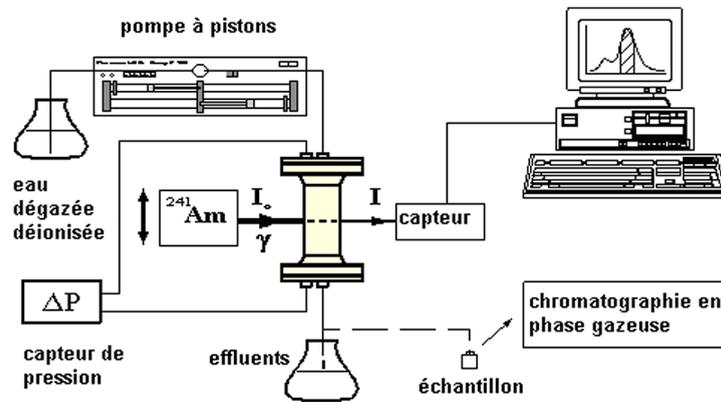


Fig. 1. Dispositif expérimental.

Fig. 1. Experimental setup.

temps de comptage donné. Ces comptages servent ensuite à déterminer les champs de saturation dans le milieu. Le suivi de la masse de TCE dans la colonne en fonction de la quantité d'eau pure injectée se fait par la mesure des profils de saturation et par la valeur de la concentration en TCE dans les effluents mesurée par chromatographie en phase gazeuse. Lors de l'analyse chromatographique, une solution de méthanol est utilisée comme solvant intermédiaire.

## 2.2. Procédure expérimentale

### 2.2.1. Mise en place du NAPL résiduel

Le piégeage du TCE dans le milieu se fait par une série de déplacements de type drainage-imbibition [14]. La première étape consiste à injecter du  $\text{CO}_2$  dans le milieu poreux afin d'éviter la présence d'air lors de la saturation en eau. Un premier comptage gamma (comptage à sec) est effectué, puis, le milieu est saturé en eau et un deuxième comptage est effectué (comptage à l'eau). Ces deux comptages permettent de déterminer la porosité du milieu poreux. Drainage : L'injection du TCE s'effectue par le bas du milieu (le TCE étant plus dense que l'eau), à un faible débit (7 ml/h) pour éviter les instabilités de déplacement, jusqu'à obtention de la saturation irréductible en eau ( $S_{wi}$ ). Imbibition : On injecte de l'eau par le haut à faible débit jusqu'à atteindre la saturation résiduelle en polluant ( $S_{pr}$ ).

### 2.2.2. Dissolution du NAPL

L'injection continue d'eau pure à débit constant débute après une mise à l'équilibre entre l'eau et le TCE piégé (24 heures). Des comptages gamma sont effectués régulièrement et permettent d'observer l'évolution de la saturation en TCE lors de l'injection. Des échantillons d'effluents sont prélevés régulièrement dans des flacons de 2 ml contenant 1 ml de méthanol servant de solvant intermédiaire dans le but d'éviter la volatilisation du TCE. Les prélèvements sont arrêtés lorsque les concentrations deviennent indétectables par chromatographie ou lorsque les concentrations se stabilisent à une faible valeur.

## 3. Résultats et discussions

Nous présentons deux expériences effectuées sur des milieux poreux de types gréseux et deux expériences effectuées sur des milieux hétérogènes stratifiés (voir Tableau 1).

L'ensemble des expériences a été effectué en régime diffusif pour le grès ( $Pe \leq 1$ ) de manière à assurer un long temps de contact entre les phases. Deux exemples de mesure de champs de porosité par gammamétrie (Fig. 2) montrent l'homogénéité macroscopique du grès et l'hétérogénéité macroscopique du milieu stratifié due à l'alternance grès-sable.

Tableau 1

Données expérimentales / milieux homogènes et hétérogènes. Nombre de Péclet  $Pe = vd_p/D_m$ .  $D_m$  coefficient de diffusion moléculaire du polluant dans l'eau,  $d_p$  diamètre moyen des grains et  $v$  vitesse interstitielle

Table 1

Experimental data/homogeneous and heterogeneous media. Peclet number  $Pe = vd_p/D_m$ .  $D_m$  pollutant molecular diffusion coefficient in water,  $d_p$  average pore diameter of grain and  $v$  interstitial velocity

	Longueur (cm)	Porosité	Volume de pore (ml)	Perméabilité (D)	Vitesse de Darcy (m/s)	$Pe$	$S_{wi}$	$S_{pr}$
Grès 1	10	0,23	28,2	0,13	$6,98 \times 10^{-6}$	1	0,4	0,46
Grès 2	10	0,16	19,2	0,0074	$4,65 \times 10^{-6}$	0,5	0,59	0,24
GS1 grès/sable	15	0,14/0,35	40,7	0,001/8,1	$6,98 \times 10^{-6}$	1/4,4	0,45	0,1
GS2 grès/sable	15	0,17/0,35	41	0,002/8,1	$4,65 \times 10^{-6}$	0,1/4	0,49	0,29

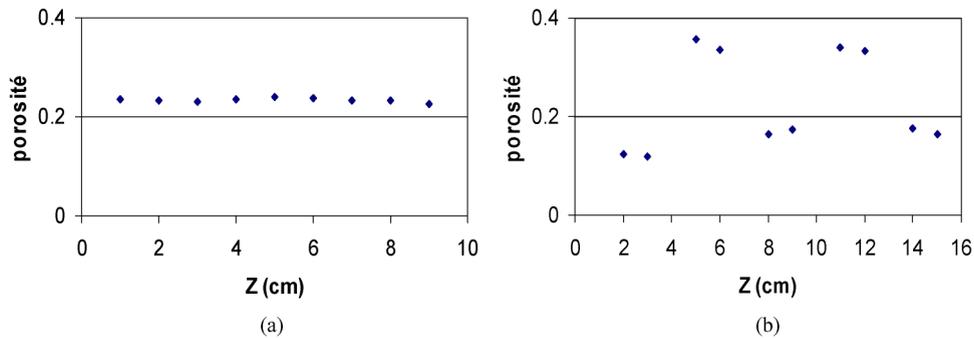


Fig. 2. Champs de porosité/milieu homogène (a) et hétérogène (b).

Fig. 2. Field of porosity/homogeneous (a) and heterogeneous (b) media.

### 3.1. Milieux homogènes

Les champs de saturation résiduelle mesurés en fin de déplacement diphasique dans les milieux gréseux (Figs. 3(a) et 4(a)) ne sont pas homogènes, ceci malgré une homogénéité macroscopique des champs de porosité. L'amplitude entre la saturation résiduelle moyenne calculée et la saturation résiduelle en chaque point varie de 0,003 à 0,1 (Grès 1) et de 0,005 à 0,13 (Grès 2). Le piégeage du polluant est donc fortement sensible à l'hétérogénéité microscopique du milieu poreux. Nous remarquons par ailleurs (Figs. 3(b) et 4(b)) la lente diminution du champ de saturation en TCE. Lorsque l'HEL est vérifiée, la pente du front de concentration reste verticale lors de la traversée du milieu. Dans notre cas, la courbe de concentration en TCE dans les effluents présente trois étapes bien distinctes (Borden et Kao, [21]) : une étape d'équilibre, une étape de dissolution lente et une étape asymptotique.

*Etape d'équilibre* : Pendant cette période, une faible quantité de polluant est solubilisée et extraite du milieu poreux (13 % de la saturation résiduelle pour le Grès 1 et 9 % de la saturation résiduelle pour le Grès 2). Les concentrations en TCE restent constantes et proches de la concentration d'équilibre pendant environ  $70 V/V_p$ . Cependant, cette étape ne représente qu'une courte durée de l'expérience contrairement à certains résultats de la littérature [14,16,17,21] qui montrent que la concentration en polluant dans les effluents d'un milieu homogène de forte perméabilité est à l'équilibre tant que le front de dissolution n'a pas atteint l'exutoire du milieu.

*Etape de dissolution lente* : Cette étape s'étale sur une période environ 3 fois plus importante que l'étape d'équilibre. La masse de polluant solubilisée et extraite du milieu pendant cette étape est plus importante que lors de l'étape d'équilibre (43,5 % de la saturation résiduelle pour le Grès 1 et 23 % de la saturation résiduelle pour le Grès 2). Durant cette période,  $C/C_{eq}$  chute de 1 à environ 0,2 ce qui indique que les conditions d'équilibre ne sont pas vérifiées.

*Etape asymptotique* : Elle se traduit par une longue traînée sur la courbe de la concentration dans les effluents, bien représentée sur les Figs. 3(b) et 4(b). Les concentrations dans les effluents sont nettement inférieures à la concentration d'équilibre et la quantité de polluant solubilisée et extraite du milieu pendant cette étape est très faible.

Ces observations montrent que l'hypothèse d'équilibre local n'est pas vérifiée car  $C/C_{eq}$  est inférieur à 1 sur une portion importante du temps nécessaire à la dissolution. On sait que, plus la vitesse d'écoulement de l'eau est grande,

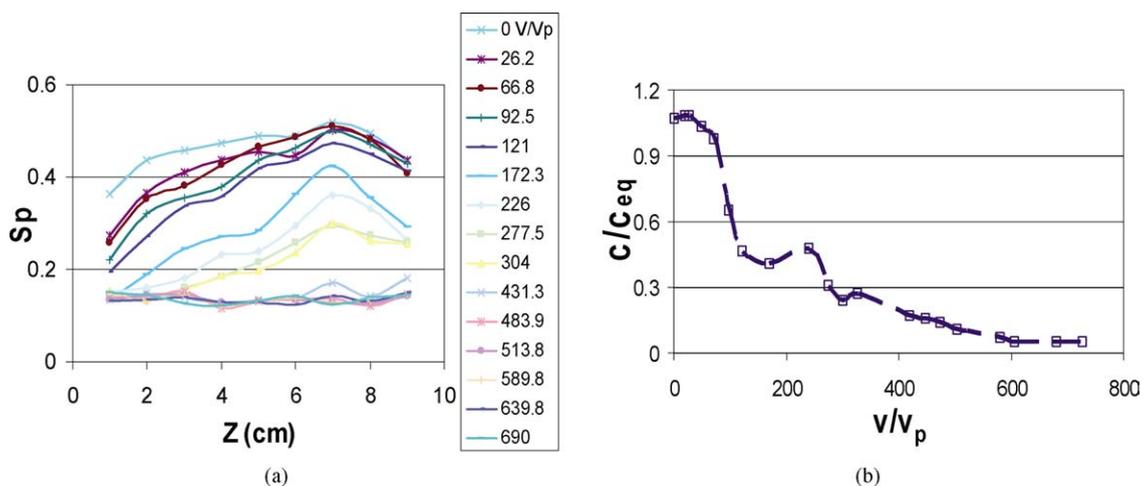


Fig. 3. Milieu homogène (Grès 1) : évolution de la saturation locale (a) et de la concentration en polluant dans les effluents (b) en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injecté ( $V/V_p$ ).

Fig. 3. Homogeneous medium (sandstone 1): local saturation evolution (a) and pollutant concentration in effluents (b) versus pore volume number of injected water ( $V/V_p$ ).

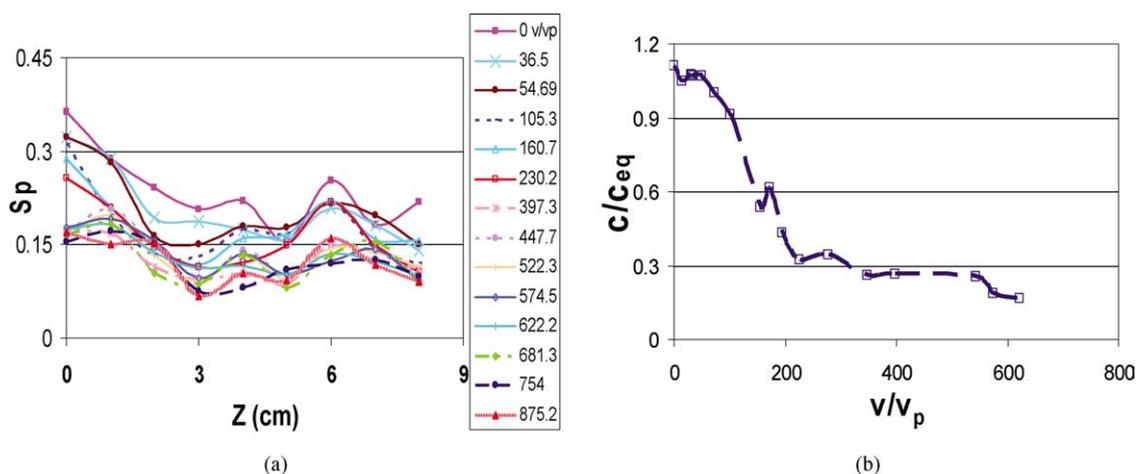


Fig. 4. Milieu homogène (Grès 2) : évolution de la saturation locale (a) et de la concentration en polluant dans les effluents (b) en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injecté ( $V/V_p$ ).

Fig. 4. Homogeneous medium (sandstone 2): local saturation evolution (a) and pollutant concentration in effluents (b) versus pore volume number of injected water ( $V/V_p$ ).

plus l'effet de déséquilibre est accentué. Le flux imposé ici est assez faible, le temps de contact entre le polluant et l'eau est donc supposé important. Nous aboutissons malgré tout à une situation de non équilibre, probablement liée à la distribution physique du NAPL. En effet, l'hétérogénéité et la granulométrie du milieu ont un fort effet sur la distribution de NAPL piégé [2,16,19], d'où une répartition complexe des amas de TCE piégés, entraînant l'existence de zones peu saturées en polluant et donc plus perméables à l'eau, et conduisant à des cheminements préférentiels [13,14]. En effet, à l'échelle du pore, la répartition complexe des globules de polluant piégés ne facilite pas l'échange avec l'eau qui circule dans les plus gros pores. La conséquence de ce phénomène est une diminution de la surface interfaciale effective d'échange et donc une limitation du transfert de masse. Les amas de TCE sont supposés être des ganglions de formes complexes avec de faibles surfaces d'échange, ce qui accentue la formation de chemins préférentiels. En effet, Hamed et al. [9] suggèrent que la surface interfaciale effective pour le transfert de masse diminue avec l'augmentation des tailles de gouttes de polluant. Le très faible échange de masse entre polluant

et phase aqueuse est donc attribué à l'hétérogénéité microscopique de nos milieux ainsi qu'à leur faible perméabilité contrairement aux résultats de certaines études [12,14,16,17,22] où les taux de transfert de masse entre polluant et phase aqueuse sont assez élevés du fait de conditions expérimentales très favorables : billes de verres, sables homogènes, répartitions homogènes des amas de NAPL piégés, conduisant à des valeurs élevées des aires interfaciales. Ces expériences montrent que l'HEL n'est pas validée dans le cas de milieux poreux naturels consolidés à faible perméabilité présentant une hétérogénéité microscopique.

### 3.2. Milieux hétérogènes (stratifiés)

Dans les milieux hétérogènes (Fig. 5), des différences notables de saturation résiduelle en polluant sont observées entre les strates de grès et les strates de sable. La distribution spatiale du TCE résiduel est donc fonction des hétérogénéités macroscopiques et microscopiques du milieu. La courbe d'évolution de la saturation en deux points situés dans le grès et le sable présente un palier de saturation suivi d'une baisse de celle-ci (Fig. 6 (a) et (b)). L'eau se sature en polluant dès son premier contact avec la zone contaminée et ne peut plus en dissoudre dans les zones en aval. La diminution de la saturation en TCE s'en trouve décalée entre les points consécutifs d'une même strate.

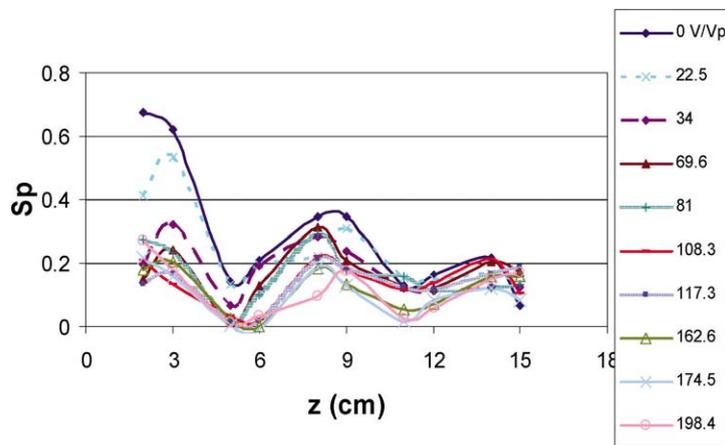


Fig. 5. Milieu hétérogène (GS 2) : évolution de la saturation locale en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injecté.

Fig. 5. Heterogeneous medium (GS2): local saturation evolution versus pore volume number of injected water.

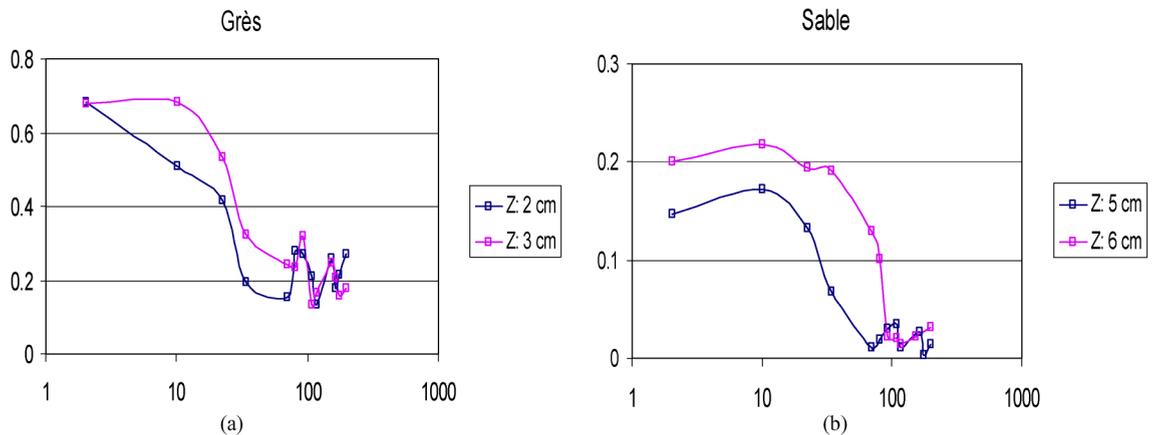


Fig. 6. Evolution de la saturation en fonction du nombre de volume de pore d'eau injecté pour les strates 1 (a) et 2 (b) dans le milieu hétérogène (GS 2).

Fig. 6. Saturation evolution versus pore volume number of injected water for layers 1 (a) and 2 (b) in heterogeneous medium (GS 2).

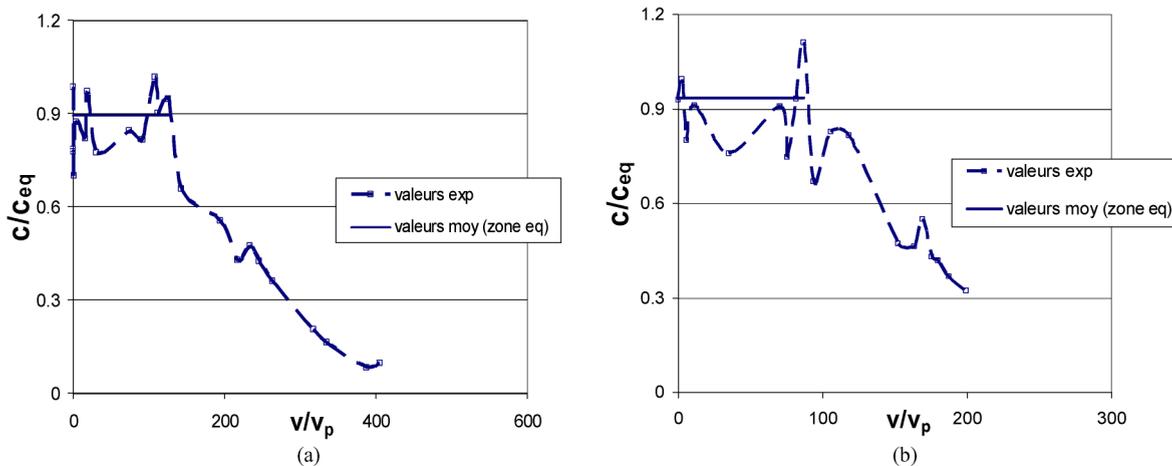


Fig. 7. Evolution de la concentration en polluant dans les effluents en fonction du nombre de volumes de pore d'eau injecté dans le milieu hétérogène GS 1 (a) et le milieu hétérogène GS 2 (b).

Fig. 7. Pollutant concentration evolution in effluents versus pore volume number of injected water in heterogeneous medium GS1 (a) and heterogeneous medium GS2 (b).

La courbe de concentration en TCE dans les effluents (Fig. 7) présente des similitudes avec les comportements observés sur les milieux homogènes : La réduction de la saturation en TCE se fait très lentement et nous observons les trois étapes de dissolution citées précédemment.

*Etape d'équilibre* : Elle est plus longue pour les milieux macroscopiquement hétérogènes que pour les milieux homogènes (hétérogénéité microscopique) (Figs. 3(b) et 4(b)). En effet, les concentrations en TCE restent proches de la concentration d'équilibre pendant 120 à 130  $V/V_p$  soit une période approximativement deux fois plus importante. L'homogénéité et la forte perméabilité des strates de sable dans les milieux hétérogènes contribuent à augmenter la surface effective d'échange dans le milieu stratifié donc à prolonger la période d'équilibre de la courbe de concentration. Contrairement aux résultats des milieux homogènes, pendant cette période, une forte quantité de polluant est solubilisée et extraite du milieu poreux, 50 % de la saturation résiduelle. Les zones d'échange entre le polluant et la phase aqueuse sont donc importantes.

*Etape de dissolution lente* : Elle s'étale sur une période 1,7 fois plus importante que l'étape d'équilibre. La quantité de polluant solubilisé et extraite du milieu pendant cette étape est de 40 % de la saturation résiduelle. Durant cette période,  $C/C_{eq}$  diminue lentement de 1 à 0,1 ce qui indique que les conditions d'équilibre ne sont pas vérifiées.

*Etape asymptotique* : Cette étape peu visible sur la Fig. 7, est moins longue que celle observée pour des milieux homogènes du fait des quantités déjà éliminées lors des étapes précédentes.

De même que dans les milieux homogènes, l'hypothèse d'équilibre local n'est pas valide dans les milieux hétérogènes. La répartition hétérogène du polluant entraîne l'apparition de zones moins saturées en polluant que d'autres et donc plus perméables à l'eau, conduisant à des chemins préférentiels. Cependant, contrairement aux milieux consolidés, dans les milieux non consolidés, constitués de grains de diamètres relativement proche et de fortes perméabilités, la répartition du polluant est plus homogène et l'échange de masse est plus important. On observe aussi que le nombre de Péclet est plus faible dans le grès que dans le sable ce qui accentue l'échange de type diffusif. Dans les strates de sable, les amas de polluant sont supposés piégés sous forme de gouttelettes avec des surfaces d'échange plus importantes.

Il apparaît, après ces observations, que le temps de dissolution de NAPL peut facilement être sous estimé lors de simulations numériques prenant en compte l'HEL quand cette dernière n'est pas vérifiée. Ces résultats soulignent l'importance de la prise en compte des hétérogénéités du milieu dans l'estimation du taux d'échange de masse entre le polluant et la phase aqueuse. En effet, le comportement de dissolution s'avère fortement dépendant de la distribution spatiale des amas de polluant [18], de la forme des ganglions de polluant et de la distance entre les amas de polluant piégés [14]. Les valeurs de ces paramètres physiques sont très difficiles à déterminer sur des milieux poreux naturels et le coefficient de transfert de masse est évalué à partir des valeurs de la saturation en polluant, grandeur physique qui englobe l'ensemble des paramètres d'intérêt. Or la seule valeur de saturation ne peut suffire à quantifier le coefficient

d'échange lorsqu'il existe des cheminements préférentiels. Dans ce cas le taux de transfert de masse est surestimé. De plus, les modèles phénoménologiques de la littérature conduisent à des valeurs de taux d'échange de masse trop élevées pour décrire la phénoménologie observée dans nos expériences.

#### 4. Conclusions

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

Ces expériences ont été conçues comme une première base pour des études théoriques et numériques et serviront de support aux modélisations macroscopiques de la dispersion active en milieux poreux hétérogènes. Le calage des résultats expérimentaux avec ceux obtenus par simulation numérique permettra la détermination des paramètres physiques pertinents tel que le coefficient volumique d'échange de masse.

#### Remerciements

Cette étude s'effectue dans le cadre de l'ACI ECCO (Programme National de Recherche en Hydrologie).

#### Références

- [1] E.A. Seagren, B.E. Rittmann, A.J. Valocchi, Quantitative evaluation of the enhancement of NAPL-pool dissolution by flushing and biodegradation, *Environ. Sci. Technol.* 28 (5) (1994) 833–839.
- [2] S.H. Conrad, J.L. Wilson, W.R. Mason, W.J. Peplinski, Visualisation of residual organic liquid trapped in aquifers, *Water Resour. Res.* 28 (2) (1992) 467–478.
- [3] A.S. Mayer, C.T. Miller, An experimental investigation of pore-scale distributions of nonaqueous phase liquids at residual saturation, *Transport in Porous Media* 10 (1993) 57–80.
- [4] J. Fried, M. Combarous, Dispersion in porous media, *Adv. Hydrosci.* 7 (1971) 169–282.
- [5] L.M. Abriola, G.F. Pinder, A multiphase approach to the modeling of porous media contaminated by organic compounds: model development, *Water Resour. Res.* 21 (1) (1985) 19–26.
- [6] R.C. Borden, M.D. Pivoni, Hydrocarbon dissolution and transport: a comparison of equilibrium and kinetic models, *J. Contaminant Hydrology* 10 (1992) 309–323.
- [7] A.S. Mayer, C.T. Miller, The influence of mass transfer characteristics and porous media heterogeneity on nonaqueous phase dissolution, *Water Resour. Res.* 32 (6) (1996) 1551–1568.
- [8] I.M. Nambi, S.E. Powers, NAPL dissolution in heterogeneous systems: an experimental investigation in a simple heterogeneous system, *J. Contaminant Hydrology* 44 (2) (2000) 161–184.
- [9] M.M. Hamed, P.D. Nelson, P.B. Bedient, A distributed-site model for non-equilibrium dissolution of multi-component residually trapped NAPL, *Environ. Modell. Softw.* 15 (2000) 443–450.
- [10] J. Zhu, J.F. Sykes, The influence of NAPL dissolution characteristics on field-scale contaminant transport in subsurface, *J. Contaminant Hydrology* 41 (2000) 133–154.
- [11] A.S. Mayer, C.T. Miller, An experimental investigation of pore-scale distributions of nonaqueous phase liquids at residual saturation, *Transport in Porous Media* 10 (1993) 57–80.
- [12] S.E. Powers, L.M. Abriola, W.J. Weber Jr., An experimental investigation of nonaqueous phase liquid dissolution in saturated subsurface systems: steady state mass transfer rates, *Water Resour. Res.* 28 (10) (1992) 2691–2705.
- [13] P.T. Imhoff, P. Thyrum, C.T. Miller, Dissolution fingering during the solubilization of nonaqueous phase liquids in saturated porous media: experimental observations, *Water Resour. Res.* 32 (7) (1996) 1929–1942.
- [14] G.Z. Radilla, Contamination des eaux souterraines par des hydrocarbures : Expériences de laboratoire, modélisation, interprétation et résolution des problèmes inverses pour l'estimation des propriétés de transport, Thèse, Ecole Nationale supérieure d'Arts et Métiers de Bordeaux, 1997, p. 179.
- [15] A. Ahmadi, A. Aigueperse, M. Quintard, Calculation of the effective properties describing active dispersion in porous media: from simple to complex unit cells, *Adv. Water Res.* 24 (3–4) (2001) 423–438.
- [16] S.E. Powers, L.M. Abriola, W.J. Weber Jr., An experimental investigation of NAPL dissolution in saturated subsurface systems: transient mass transfer rates, *Water Resour. Res.* 30 (2) (1994) 321–332.

- [17] P.T. Imhoff, P.R. Jaffe, G.F. Pinder, An experimental study of complete dissolution of a nonaqueous phase liquid in saturated porous media, *Water Resour. Res.* 30 (2) (1994) 307–320.
- [18] S.A. Bradford, T.J. Phelan, L.M. Abriola, Dissolution of residual tetrachloroethylene in fractional wettability porous media: correlation development and application, *J. Contaminant Hydrology* 45 (2000) 35–61.
- [19] M. Oostrom, C. Hofstee, R.C. Walker, J.H. Dane, Movement and remediation of trichloroethylene in a saturated heterogeneous porous medium. Spill behavior and initial dissolution, *J. Contaminant Hydrology* 37 (1999) 159–178.
- [20] S.A. Bradford, K.M. Rathfelder, J. Lang, L.M. Abriola, Entrapment and dissolution of DNAPLs in heterogeneous porous media, *J. Contaminant Hydrology* 67 (1–4) (2003) 133–157.
- [21] R.C. Borden, C.M. Kao, Evaluation of groundwater extraction for remediation of petroleum contaminated aquifers, *Water Environ. Res.* 64 (1) (1992) 28–38.
- [22] P.T. Imhoff, C.T. Miller, M.H. Arthur, Complete dissolution of trichloroethylene in saturated porous media, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2417–2424.