

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

Lotfi Dridi, Gerhard Schäfer *

*Institut de mécanique des fluides et des solides de Strasbourg, institut franco-allemand de recherche sur l'environnement (IFARE),
UMR 7507 CNRS-ULP, 23, rue du Loess, B.P. 20, 67037 Strasbourg cedex, France*

Reçu le 1^{er} juin 2006 ; accepté après révision le 12 juillet 2006

Disponible sur Internet le 23 août 2006

Présenté par Michel Combarous

Résumé

L'étude porte sur une analyse détaillée des erreurs introduites par l'approche de calcul semi-analytique fondée sur la première loi de Fick pour évaluer le flux diffusif de vapeurs de solvants chlorés depuis une zone source vers l'atmosphère. Un modèle numérique mono dimensionnel a été développé et appliqué sur 3 cas d'études caractérisés par différents profils hydriques dans la zone non saturée. Les profils de concentrations obtenus en régime transitoire ont ensuite été utilisés afin d'estimer le flux vers l'atmosphère à partir de l'approche semi-analytique. Il a été montré que l'erreur commise dans la quantification du flux de vapeurs par rapport au flux de surface calculé au moyen du modèle numérique dépend à la fois du régime de transport, de l'évaluation du gradient de concentration dans le milieu poreux, de la méthode choisie pour le calcul du coefficient de diffusion effective moyen et de la valeur de la constante d'Henry. *Pour citer cet article : L. Dridi, G. Schäfer, C. R. Mecanique 334 (2006).*

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Quantification of the mass flux of solvent vapors from a source placed in a porous aquifer towards the atmosphere: bias related to a non-uniform water content and a transient mass transfer. This study is focussing on a detailed analysis of the errors introduced by a semi-analytical approach based on the Fick's first law to evaluate the diffusive vapor flux of chlorinated solvents from a source zone towards the atmosphere. A one-dimensional numerical model was developed and applied to 3 study cases characterized by different water content profiles in the vadose zone. The transient concentration profiles obtained were then used in the semi-analytical approach in order to estimate the flux towards the atmosphere. It was shown that the error made in the quantification of the vapor flux compared to the surface flux calculated by the numerical model depends on the given transport conditions, the evaluation of the concentration gradient in the porous medium, the chosen method to calculate the average effective diffusion coefficient and the value of Henry's constant. *To cite this article: L. Dridi, G. Schäfer, C. R. Mecanique 334 (2006).*

© 2006 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Mots-clés : Milieux poreux ; Flux de vapeur ; Loi de Fick ; Pollution ; Solvants chlorés ; Aquifère

Keywords : Porous media ; Vapor flux ; Fick's law ; Contamination ; Chlorinated solvents ; Aquifer

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : schafer@imfs.u-strasbg.fr (G. Schäfer).

Abridged English version

Subsurface pollution by volatile organic compounds (VOCs) such as chlorinated solvents represents a serious environmental problem in many industrial areas. In partially water saturated porous media, transport of VOC vapors is mainly governed by gaseous diffusion. The study is focussing on a detailed error analysis when evaluating with Fick's 1st law of diffusion VOC vapor fluxes from a residual source located in the vadose zone towards the atmosphere.

Under transient conditions, the vertical diffusive transport of vapors in a homogeneous porous medium can be described by the macroscopic mass conservation equation, the so-called second Fick's law (1). In Eq. (1) D_{eg} [$L^2 T^{-1}$] is the effective diffusion coefficient of the gaseous phase, α [-] is the capacity coefficient, C [ML^{-3}] is the concentration of the contaminant in the soil air, t [T] is the time variable and z [L] the vertical ordinate. The capacity coefficient expressed by (2) neglects the adsorption of VOCs on the solid phase. The 1-D transport equation has been numerically solved by central finite volumes based on an implicit time scheme. The chosen boundary conditions are fixed concentration values corresponding to C_{source} and zero at elevation $z = 0$ respectively at $z = L$. N being the number of grid cells, the system of equations can be written as a matrix (8). The numerical code was first verified in the simple transient transport case with constant effective diffusion coefficients where an analytical solution is available [18].

The developed numerical model was applied to 3 study cases with two different sands (Table 1): sand 1 is a fine sand, sand 2 is a coarse sand (Fig. 1). The physical and chemical properties of the porous media and pollutant used are summarised in Table 1. The corresponding water content profiles shown in Fig. 2(a) have been calculated with the multiphase simulator SIMUSCOPP [19]. Using relation (5), one can derive from these profiles the effective diffusion coefficient as a function of depth (Fig. 2(b)).

For each of the 3 cases studied, the developed numerical model was then used to calculate the transport of a volatile organic compound by diffusion from the lower boundary of the unsaturated soil column with a fixed saturation concentration in the gas phase of 230 mg L^{-1} to the soil surface. Considering an initially clean soil column, transient gas concentration profiles are obtained for the three chosen study cases (Fig. 3). A quasianalytical approach (11) based on Fick's 1st law of diffusion is presented in order to estimate the vertical diffusive mass flux per unit surface $\vec{J}_{z,loc}$ towards the atmosphere using the calculated concentration data at a given time. Three input terms are needed in the approach: ΔC [ML^{-3}], $\Delta \bar{z}$ [L] and \tilde{D}_{eg} [$L^2 T^{-1}$] which denote the measured concentration difference between two measuring points, their vertical distance and the average effective diffusion coefficient between the two depths. In our study, one of the measuring points is located at the soil surface.

Two methods have been used to calculate \tilde{D}_{eg} . While method 1 uses the mean value of the given diffusion coefficient profile (see Fig. 3(b)) between the two depths, method 2 involves an arithmetic mean of the two local effective diffusion coefficients.

Considering the numerically calculated mass flux at the upper boundary of the soil column $\vec{J}_{z,surf}$ as the reference value, a relative error can then be defined by relation (12). It was shown that the relative error made in the quantification of the vapor flux using the quasianalytical approach depends on the given transport conditions (stationary or not), the evaluation of the concentration gradient in the porous medium, the chosen method to calculate the average effective diffusion coefficient and the value of Henry's constant.

Fig. 4 shows the results obtained with methods 1 and 2, under steady state conditions. While the error committed in study case B (homogeneous case) is zero due to the given constant diffusion coefficient in the soil column (see Fig. 2(b)), the relative error in study cases A and C is a function of the distance between the two points considered $\Delta \bar{z}$. In general, the error made in case A is higher than the one in case C.

For all other studies, method 1 has been used for quantification of the average effective diffusion coefficient. Under transient transport conditions and for a chosen constant vertical distance $\Delta \bar{z}$ of 0.5 m, the relative error decreases with time (Fig. 5). Significant differences between case A and cases B and C are obtained.

Finally, the influence of Henry's constant on the relative error has been studied. Fig. 6 shows the results obtained for study case B under transient conditions. The higher the Henry's constant is, the smaller the error is. This can be explained by the fact that an infinite high value of H (see case B(H4)) means that the VOC does not partition between the gaseous and aqueous phase and hence always stays in the gaseous phase.

1. Introduction

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

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

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

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

2. Modèle mathématique et approche numérique utilisée

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

$$\alpha \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{eg} \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (1)$$

où D_{eg} [$L^2 T^{-1}$] est le coefficient de diffusion effective de la phase gazeuse supposé être invariable dans le temps t [T], α [-] est le facteur de capacité, C [ML^{-3}] est la concentration du contaminant dans l'air du sol, z [L] est la cote.

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

$$\alpha = \theta_g + \frac{\theta_w}{H} \quad (2)$$

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

$$D_{eg} = \theta_g \tau D_g \quad (3)$$

où τ [-] est la tortuosité du milieu et D_g est le coefficient de diffusion moléculaire à l'air libre. Le coefficient de diffusion effective est déterminé expérimentalement à partir des essais de diffusion des vapeurs en régime permanent dans

la zone non saturée [9,10]. Cependant, plusieurs relations de ce coefficient ont été développées à partir de relations empiriques de la tortuosité [11–17]. Nous avons retenu le modèle Penman–Millington–Quirk [11] pour calculer le coefficient de diffusion effective. Ce modèle est décrit par la relation suivante :

$$\tau = 0,66 \frac{\theta_g}{\varepsilon} \quad (4)$$

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

$$D_{eg} = 0,66 \frac{\theta_g^2}{\varepsilon} D_g \quad (5)$$

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

$$\int_{k-1/2}^{k+1/2} \alpha \frac{\partial C}{\partial t} dz = \int_{k-1/2}^{k+1/2} \frac{\partial}{\partial z} \left(D_{eg} \frac{\partial C}{\partial z} \right) dz \quad (6)$$

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

$$E(k)C^{k,t+1} + F(k)C^{k+1,t+1} + G(k)C^{k-1,t+1} = C^{k,t} \quad (7)$$

avec :

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

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

Les conditions aux limites sont de type Dirichlet :

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

Les conditions initiales supposent un sol propre :

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

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

$$\begin{pmatrix} E(1) & F(1) & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ G(2) & E(2) & F(2) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cdot & \cdot & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \cdot & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & G(N-1) & E(N-1) & F(N-1) \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & G(N) & E(N) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C^{1,t+1} \\ C^{2,t+1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C^{N-1,t+1} \\ C^{N,t+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C^{1,t} + \frac{2\Delta t}{\alpha^k \Delta z^2} D_{eg}^{k-1/2} C_{\text{source}} \\ C^{2,t} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C^{N-1,t} \\ C^{N,t} \end{pmatrix} \quad (8)$$

avec :

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

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

3. Cas d'études

3.1. Description des configurations étudiées

Trois différentes configurations du milieu poreux ont été étudiées (Fig. 1). Dans la configuration A, une première couche de sable fin (sable 1) ayant une épaisseur de 50 cm, une porosité de 0,43 et une saturation irréductible en eau de 0,17 repose sur une couche de sable moyen (sable 2) caractérisée par une épaisseur de 50 cm, une porosité de 0,40 et une saturation irréductible en eau de 0,15. La configuration B correspond à un milieu homogène constitué du sable 2 sur une épaisseur de 1 m. Enfin, la configuration C est une inversion de la configuration A.

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

$$\bar{z} = 1 - z \quad (9)$$

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

3.2. Profils de la teneur eau et des coefficients de diffusion effective

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

Nous avons ainsi obtenu une nappe d'eau perchée pour le cas A, une teneur en eau constante pour le milieu homogène et un saut de teneur en eau pour le cas C au niveau de la discontinuité entre les deux couches de sable.

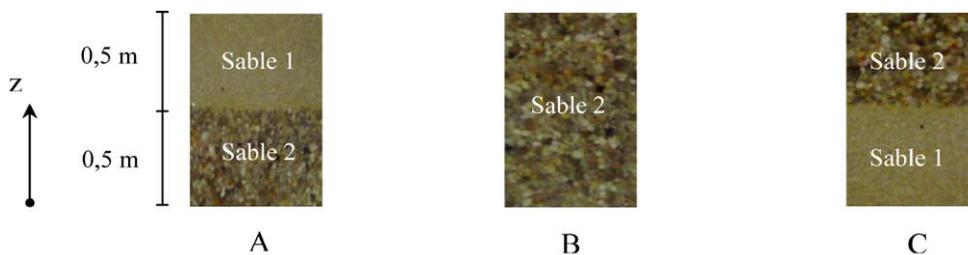


Fig. 1. Représentation schématique des trois cas d'études.

Fig. 1. Schematic representation of the three study cases.

Tableau 1
Propriétés physico-chimiques des sables et du polluant

Table 1
Physical and chemical properties of the porous media and pollutant used

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

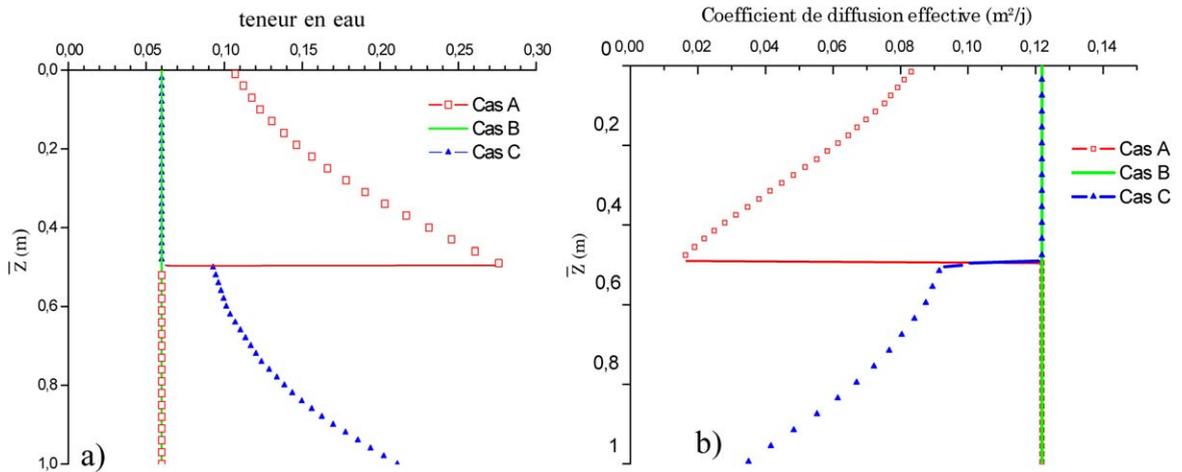


Fig. 2. Profils des teneurs en eau et des coefficients de diffusion effective utilisés dans les 3 cas d'études.

Fig. 2. Distribution of the water content and effective diffusion coefficient used in the 3 study cases.

Les profils hydriques sont présentés sur la Fig. 2(a). Nous en déduisons les profils de coefficient de diffusion effective représentés sur la Fig. 2(b) en appliquant la relation (5).

3.3. Profils de concentration obtenus

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

3.3.1. Cas A

En présence d'une forte variation de la teneur en eau, le profil des concentrations est caractérisé par une discontinuité dans l'évolution des concentrations relative à la variation abrupte du coefficient de diffusion effective (Fig. 3(a)). Cette discontinuité se traduit par une chute des concentrations suivant une courbe parabolique dans le milieu fin, alors que dans la couche formée du sable 2, caractérisée par un coefficient de diffusion effective D_{eg} constant, le profil tend vers une droite. En régime stationnaire, le profil de concentration dévie fortement d'une augmentation linéaire de la concentration avec la profondeur (cf. cas B). De ce fait, le calcul du flux de vapeur vers l'atmosphère devra prendre en compte les valeurs locales du gradient de concentration et du coefficient de diffusion effective.

3.3.2. Cas B

La zone non saturée est ici caractérisée par une valeur constante du coefficient de diffusion effective. En régime stationnaire, les concentrations augmentent linéairement avec la profondeur et le flux de vapeur vers l'atmosphère est maximal (Fig. 3(b)). Le coefficient de diffusion effective étant le plus élevé, les vapeurs sont évacuées le plus rapidement vers la surface du sol. Par ailleurs, il est à noter qu'en régime permanent le flux de vapeur vers l'atmosphère peut être calculé de façon appropriée avec l'approche semi-analytique sachant que le gradient de concentration local est constant sur toute la profondeur.

3.4. Cas C

Dans ce cas d'études, le flux de vapeur depuis la source vers l'atmosphère est plus petit que dans le cas B mais plus grand que dans le cas A. En effet, à cause de la forte teneur en eau qui caractérise la couche inférieure (Fig. 3(c)),

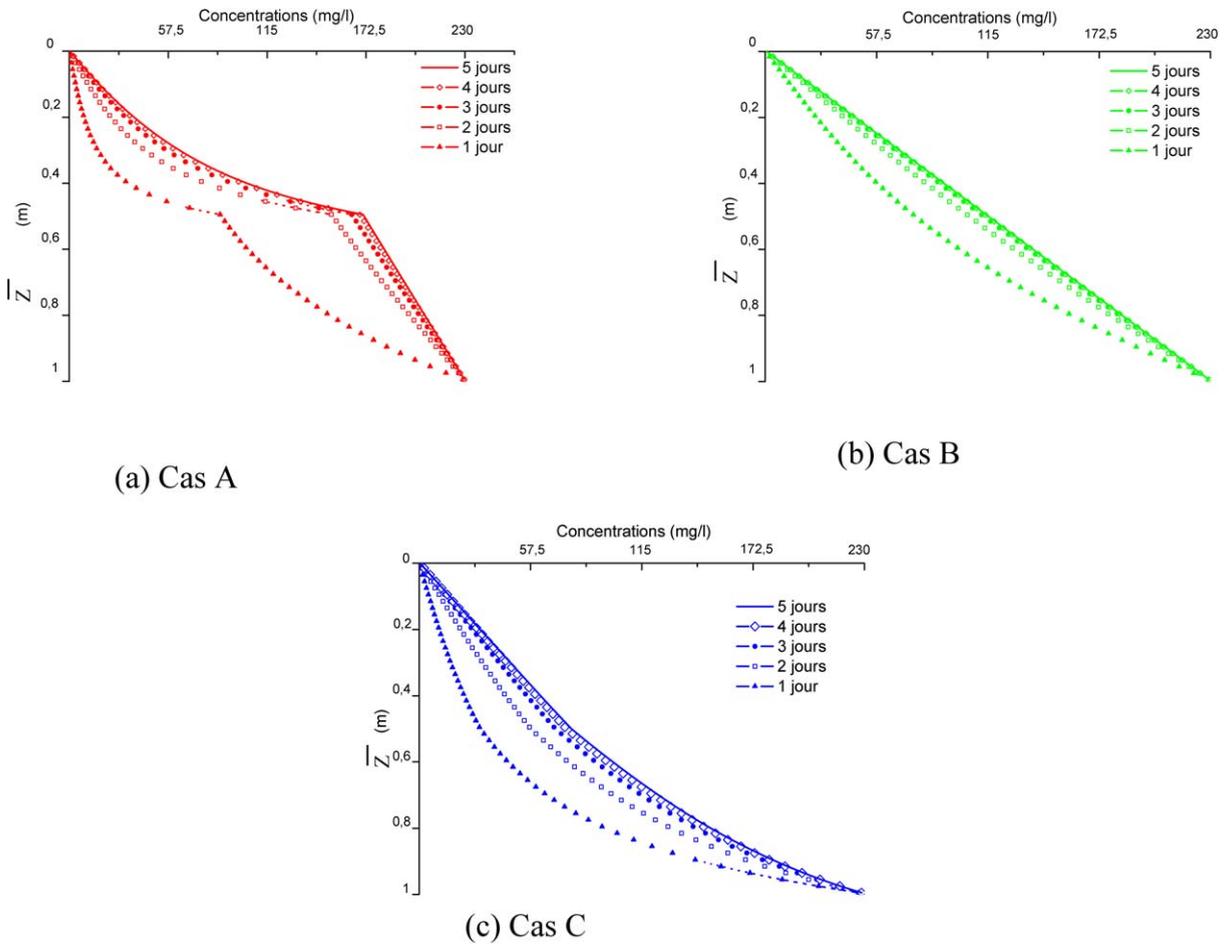


Fig. 3. Profils des concentrations en vapeur pour les différents cas d'études.

Fig. 3. Calculated vapor concentration profiles for the different study cases.

les vapeurs ne trouvent pas assez de pores occupés par l'air pour «circuler». Cependant, une fois que la couche composée de sable moyen est atteinte, les coefficients de diffusion effective sont plus élevés permettant ainsi un transfert de vapeurs d'OHV vers l'atmosphère plus facile. On note également que les concentrations de la couche superficielle tendent vers un profil de concentration linéaire.

4. Analyse détaillée des erreurs

4.1. Approche de calcul et définition de l'erreur relative

La 1^{ère} loi de Fick décrit le flux diffusif de vapeur selon la direction (0z) à un point donné

$$\vec{J}_z = -D_{eg} \frac{\partial C}{\partial z} \tag{10}$$

En partant de l'Éq. (10) et en remplaçant le différentiel par une formulation en différences finies, la méthode de calcul semi-analytique employée par [3] exprime de façon approchée le flux de vapeur vertical vers l'atmosphère

$$\vec{J}_z \approx -\tilde{D}_{eg} \frac{\Delta C}{\Delta z} \equiv \vec{J}_{z,loc} \tag{11}$$

avec

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

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

Afin de pouvoir analyser finement les biais introduits par l'approche de calcul semi-analytique, nous avons utilisé la définition d'une erreur relative entre le flux de vapeurs $\vec{J}_{z,\text{loc}}$ calculé à l'aide de l'Éq. (11) et le flux de vapeur à la surface du sol $\vec{J}_{z,\text{surf}}$ obtenu par le modèle numérique (entre les deux premières cellules proches de la surface du sol) :

$$\delta = \frac{\vec{J}_{z,\text{loc}} - \vec{J}_{z,\text{surf}}}{\vec{J}_{z,\text{surf}}} \quad (12)$$

4.2. Régime stationnaire

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

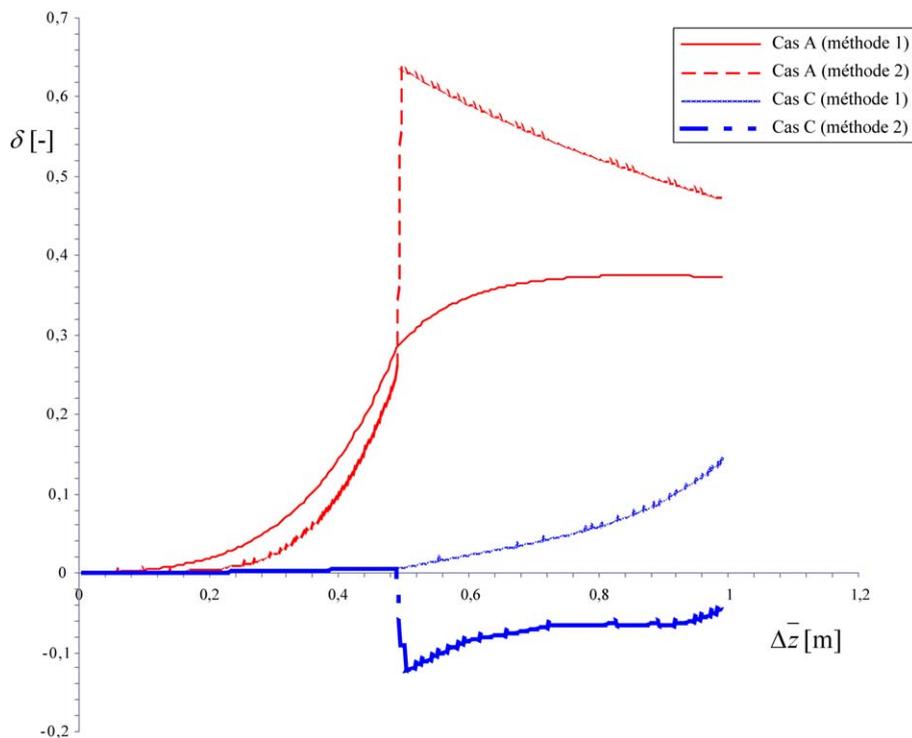


Fig. 4. Erreur relative en fonction de la distance entre les deux points considérés $\Delta \bar{z}$, pour les cas d'études A et C.

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

fois le maximum atteint à $\Delta\bar{z} = 0,5$ m, l'erreur diminue considérablement. Enfin, quelle que soit la méthode utilisée pour le calcul d'un D_{eg} moyen, le flux calculé surestime le flux de surface dans le cas A.

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

4.3. Régime transitoire

Pour l'étude en régime transitoire, la méthode 1 a été utilisée pour le calcul du coefficient de diffusion effective. Ensuite, nous avons déterminé l'erreur en fonction du temps pour une distance $\Delta\bar{z}$ constante valant 0,5 m (Fig. 5). Les résultats montrent que, pour les trois cas d'études, l'erreur est élevée au début de la simulation et diminue en fonction du temps. Dans la configuration A, l'erreur relative observée au bout de 5 jours est de l'ordre de 25%. Elle ne représente que 30% de celle calculée à 0,5 jour. Pour les cas B et C, l'erreur relative évolue d'une manière similaire. Ceci s'explique par le fait que les concentrations enregistrées dans les cas B et C pour $\Delta\bar{z}$ inférieure à 0,5 m tendent vers une répartition linéaire en régime stationnaire (cf. Fig. 3) et que les propriétés du milieu et le profil du coefficient de diffusion effective D_{eg} sont identiques (cf. Fig. 2). A 5 jours, l'erreur atteint 1% pour ces deux cas.

4.4. Influence de la constante d'Henry

La Fig. 6 montre l'évolution de l'erreur en fonction du temps pour différentes valeurs de la constante d'Henry dans le cas d'étude B. Les valeurs choisies représentent celles de différents solvants chlorés à 15 °C calculées selon l'équation de van 't Hoff [20] : trichloroéthylène (H1 = 0,229 ; valeur de référence), tétrachloroéthylène (H2 = 0,418), 1,1-dichloroéthylène (H3 = 0,647). H4 désigne une constante d'Henry dont la valeur tend vers l'infini. Pour un instant donné, plus la constante d'Henry est grande, plus l'erreur diminue. Ceci s'explique par le fait qu'une constante élevée signifie une préférence du constituant volatil de quitter la phase aqueuse (Fig. 6). En d'autres termes, lorsque la valeur de la constante d'Henry augmente, le coefficient de capacité diminue et tend vers la teneur en air θ_g .

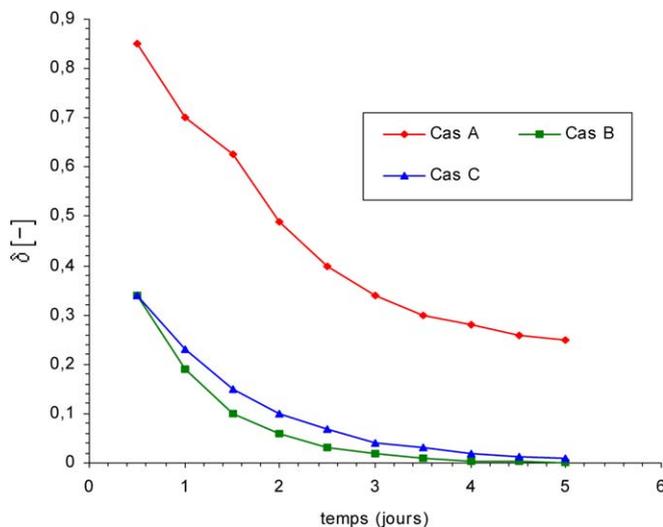


Fig. 5. Erreur relative en fonction du temps pour une distance verticale constante $\Delta\bar{z}$ de 0,5 m.

Fig. 5. Relative error as a function of time for a constant vertical distance $\Delta\bar{z}$ of 0.5 m.

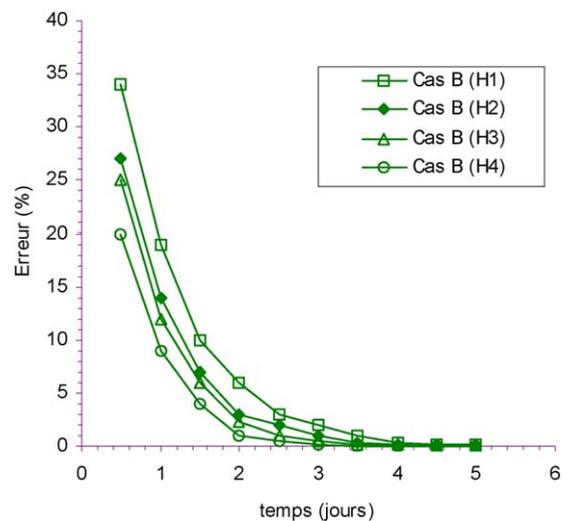


Fig. 6. Erreur relative en fonction du temps pour différentes constantes d'Henry pour le cas d'études B (distance verticale constante de 0,5 m).

Fig. 6. Relative error as a function of time for different Henry's constant for the study case B (constant vertical distance of 0.5 m).

5. Conclusion

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

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

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

Remerciements

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

Références

- [1] M. Bohy, G. Schäfer, O. Razakarisoa, Caractérisation de zones sources de DNAPL à l'aide de traceurs bisolubles : mise en évidence d'une cinétique de partage, C. R. Geoscience 336 (2004) 799–806.
- [2] H. Benremita, G. Schäfer, Transfert du trichloroéthylène en milieu poreux à partir d'un panache de vapeurs, C. R. Mecanique 331 (12) (2003) 835–842.
- [3] S. Jellali, H. Benremita, P. Muntzer, O. Razakarisoa, G. Schäfer, A large-scale experiment on mass transfer of trichloroethylene from the unsaturated zone of a sandy aquifer to its interfaces, J. Contaminant Hydrol. 60 (2003) 31–53.
- [4] P. Renault, J. Sierra, Modelling oxygen diffusion in aggregated soils. II. Anaerobiosis in topsoil layers, Soil Sci. Soc. Am. J. 58 (1994) 1023–1030.
- [5] R. Gras, Physique du sol pour l'aménagement, Masson, Paris, 1988, 587 pp.
- [6] C.A. Mendoza, R.L. Johnson, R.W. Gillham, Vapor migration in the vadose zone, in: J.F. Pankow, J.A. Cherry (Eds.), Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPLs in Groundwater: History, Behavior, and Remediation, Waterloo Press, Portland, OR, 1996, pp. 179–201.
- [7] P. Grathwohl, Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1998.
- [8] G. Wang, S.B.F. Reckhorn, P. Grathwohl, Volatilization of VOC from multicomponent mixtures in unsaturated porous media, Vadose Zone J. 2 (2003) 692–701.
- [9] D. Werner, P. Höhener, In situ method to measure effective and sorption-affected gas-phase diffusion coefficients in soils, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 2502–2510.
- [10] D. Werner, P. Grathwohl, P. Höhener, Review of field methods for the determination of the tortuosity and effective gas-phase diffusivity in the vadose zone, Vadose Zone J. 3 (2004) 1240–1248.
- [11] R.J. Millington, Gas diffusion in porous media, Science 130 (1959) 100–102.
- [12] R.J. Millington, J.M. Quirk, Transport in porous media, in: 7th International Congress of Soil Science, SSSA, Madison, WI, 1960, pp. 97–106.
- [13] R.J. Millington, J.M. Quirk, Permeability of porous solids, Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 1200–1207.
- [14] P. Moldrup, T. Olesen, J. Gamst, P. Schjonning, T. Yamaguchi, D.E. Rolston, Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil: Water-induced linear reduction model, Soil Sci. Soc. Am. J. 64 (2000) 1588–1594.
- [15] P. Moldrup, T. Olesen, D.E. Rolston, T. Yamaguchi, Modeling diffusion and reaction in soil: VII. Predicting gas and ion diffusivity in unsaturated and sieved soil, Soil Sci. 162 (1997) 632–640.
- [16] H.L. Penman, Gas and vapor movements in the soil. I. The diffusion of vapors through porous solids, J. Agric. Sci. 30 (1940) 437–462.
- [17] A. Sallam, W.A. Jury, J. Letev, Measurement of gas diffusion coefficient under relatively low air-filled porosity, Soil Sci. Soc. Am. J. 48 (1984) 3–6.
- [18] L. Dridi, Transfert d'un mélange de solvants chlorés en aquifère poreux hétérogène : expérimentations et simulations numérique, Thèse de l'Université Louis Pasteur (en préparation), 2006.
- [19] P.A. Le Thiez, J. Ducreux, A 3-D numerical model for analysing hydrocarbon migration into soils and aquifers, in: H.J. Siriwardane, M.M. Zaman (Eds.), Computer Methods and Advances in Geomechanics, Balkema, Rotterdam, 1994, pp. 1165–1170.
- [20] J.M. Gossett, Measurement of Henry's law constants for C₁ and C₂ chlorinated hydrocarbons, Environ. Sci. Technol. 21 (2) (1987).