

Incidence de la source de pollution sur la dissolution et la rétention sélective d'hydrocarbures en milieu poreux saturé en eau

Incidence of the pollution source on the selective dissolution and retention of hydrocarbons in saturated porous medium

O. Razakarisoa, P. Muntzer, P. Rimmenlin and L. Zilliox

Volume 5, Number 2, 1992

URI: <https://id.erudit.org/iderudit/705126ar>

DOI: <https://doi.org/10.7202/705126ar>

[See table of contents](#)

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)

1718-8598 (digital)

[Explore this journal](#)

Cite this article

Razakarisoa, O., Muntzer, P., Rimmenlin, P. & Zilliox, L. (1992). Incidence de la source de pollution sur la dissolution et la rétention sélective d'hydrocarbures en milieu poreux saturé en eau. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, 5(2), 157–178. <https://doi.org/10.7202/705126ar>

Article abstract

In the case of groundwater contamination by petroleum products, the constituents of the immiscible pollutant source will be selectively solubilized and transported over large distances by the water movement. Then, long-term pollution of aquifers is essentially due to the transfer and transport of dissolved hydrocarbon traces. The behaviour of soluble hydrocarbons and the extent of pollution depend on hydrodynamic conditions of the infiltration area and phase partitioning between water, oil, gas and solid in the aquifer.

This article deals with some aspects linked to the transfer mechanisms which take place during the selective dissolution of hydrocarbons and those relating to physico-chemical exchanges accompanying the transport of soluble substances of the pollution source through saturated porous media. The experiments have been conducted with physical models constituted of glass columns: The glass column source of pollution ($L = 75$ cm, $\Phi = 10.4$ cm) contained both natural quartz sand and a motionless oil phase uniformly distributed in quantities below residual saturation; it allows to study the selective dissolution of the constituents of the impregnation body. The exchange phenomena between phases were examined in a second glass column ($L = 70$ cm, $\Phi = 9.3$ cm) which received the water charged with dissolved hydrocarbons coming from the glass column source, and filled with solid matrices which were not contaminated at the beginning. The solid phase in the second glass column consisted of quartz sand or a mixture of agricultural soil and sand. The soil contained an average of 1.3 % of organic materials, 6.7 % of clay minerals and 27 % of limestone. The influence of the adsorbing properties of the solid material and the role of residual air on the transport and retention of soluble hydrocarbons were investigated. The variation of residual air content was obtained according to the filling method of the second glass column: "dry filling" favours the presence of the gaseous phase (water introduced by imbibition); "lifting by sedimentation" can reduce or partially avoid it (the second column is filled with the porous medium under water).

For a pollutant source made of a mixture of hydrocarbons at equal fractions and belonging to a same homologous series (alkanes and aromatics), the experimental results allowed to establish the importance of solubility parameter as well as the mode of selective leaching of the impregnation body, as on the selective retention of soluble elements of the pollutant source.

The behaviour of the constituents of the pollution source made of several hydrocarbon species appears differently and then, the solubility does not constitute, for such a source, a sufficient criterion to apprehend the observed transfer and exchange mechanisms.

- Selective dissolution: the modifications of behaviour especially result to the fact that some components of the pollution source are represented at very low proportions then, they can't respect, during the partition phenomenon, the gradation of solubility values as well as at the beginning of the leaching of the impregnation body, as at the decreasing stages of concentrations. This situation must be regarded for studying the transfer of soluble hydrocarbons after accidental spill of petroleum products because it will affect the transport and the contamination prediction.

- Exchange phenomena: we observed that the liquid/gas exchange is the major factor of retention of soluble alkanes masking the effects of adsorbing materials. The influence of adsorbing character of the solid material appears clearly, only when the air content of the porous matrix is low. On the other hand, the residual air content has no influence on the transport of soluble monoaromatics but the main phenomenon observed is in that case the liquid/solid exchange.

Moreover, the impact of the gaseous phase on the alkanes involves a modification of sorption process of hydrocarbons by the solid phase: the selective retention of various constituents of a pollution source made of several hydrocarbon species should be interpreted by the knowledge at their respective distribution coefficient K_d as it was admitted by several authors, when the air content of the porous matrix is low. The sorption process should be more complex when the residual air content is great because the gaseous phase plays a preponderant role for the alkanes; in that case, the simultaneous effects of the solubility, the Henry's constant and the distribution coefficient must be taken into account together for getting a best understanding of each component behaviour of the pollution source and assessing their fate in the case of alluvial aquifer contamination.

Incidence de la source de pollution sur la dissolution et la rétention sélective d'hydrocarbures en milieu poreux saturé en eau

Incidence of the pollution source on the selective dissolution and retention of hydrocarbons in saturated porous medium

O. RAZAKARISOA¹, P. MUNTZER¹, P. RIMMELIN² ET L. ZILLIOX¹

Reçu le 8 février 1991, accepté pour publication le 3 octobre 1991*.

SUMMARY

In the case of groundwater contamination by petroleum products, the constituents of the immiscible pollutant source will be selectively solubilized and transported over large distances by the water movement. Then, long-term pollution of aquifers is essentially due to the transfer and transport of dissolved hydrocarbon traces. The behaviour of soluble hydrocarbons and the extent of pollution depend on hydrodynamical conditions of the infiltration area and phase partitioning between water, oil, gas and solid in the aquifer.

This article deals with some aspects linked to the transfer mechanisms which take place during the selective dissolution of hydrocarbons and those relating to physico-chemical exchanges accompanying the transport of soluble substances of the pollution source through saturated porous media. The experiments have been conducted with physical models constituted of glass columns: The glass column source of pollution ($L = 75$ cm, $\phi = 10.4$ cm) contained both natural quartz sand and a motionless oil phase uniformly distributed in quantities below residual saturation; it allows to study the selective dissolution of the constituents of the impregnation body. The exchange phenomena between phases were examined in a second glass column ($L = 70$ cm, $\phi = 9.3$ cm) which received the water charged with dissolved hydrocarbons coming from the glass column source, and filled with solid matrixes which were not contaminated at the beginning. The solid phase in the second glass column consisted of quartz sand or a mixture of agricultural soil and sand. The soil contained an average of 1.3 % of organic materials, 6.7 % of clay minerals and 27 % of limestone. The influence of the adsorbing properties of the solid material and the role of residual air on the transport and retention of soluble hydrocarbons were investigated. The variation of residual air content was obtained according to the filling method of the second glass column: "dry filling" favours the presence of the gaseous

1. Institut de Mécanique des Fluides, URA CNRS 854, 2 rue Boussingault, F-67000 Strasbourg.
2. IUT-Département de Chimie, Université Robert Schuman, 72 route du Rhin, F-67400 Illkirch-Graffenstaden.

* Les commentaires seront reçus jusqu'au 30 décembre 1992.

phase (water introduced by imbibition) ; "filling by sedimentation" can reduce or partially avoid it (the second column is filled with the porous medium under water).

For a pollutant source made of a mixture of hydrocarbons at equal fractions and belonging to a same homologous series (alkanes and aromatics), the experimental results allowed to establish the importance of solubility parameter as well on the mode of selective leaching of the impregnation body, as on the selective retention of soluble elements of the pollutant source.

The behaviour of the constituents of the pollution source made of several hydrocarbon species appears differently and then, the solubility does not constitute, for such a source, a sufficient criterion to apprehend the observed transfer and exchange mechanisms.

– Selective dissolution : the modifications of behaviour especially result to the fact that some components of the pollution source are represented at very low proportions then, they can't respect, during the partition phenomenon, the gradation of solubility values as well at the beginning of the leaching of the impregnation body, as at the decreasing stages of concentrations. This situation must be regarded for studying the transfer of soluble hydrocarbons after accidental spill of petroleum products because it will affect the transport and the contamination prediction.

– Exchange phenomena : we observed that the liquid/gas exchange is the major factor of retention of soluble alkanes masking the effects of adsorbing materials. The influence of adsorbing character of the solid material appears clearly, only when the air content of the porous matrix is low. On the other hand, the residual air content has no influence on the transport of soluble monoaromatics but the main phenomenon observed is in that case the liquid/solid exchange.

Moreover, the impact of the gaseous phase on the alkanes involves a modification of sorption process of hydrocarbons by the solid phase : the selective retention of various constituents of a pollution source made of several hydrocarbon species should be interpreted by the knowledge of their respective distribution coefficient K_d as it was admitted by several authors, when the air content of the porous matrix is low. The sorption process should be more complex when the residual air content is great because the gaseous phase plays a preponderant role for the alkanes; in that case, the simultaneous effects of the solubility, the Henry's constant and the distribution coefficient must be taken into account together for getting a best understanding of each component behaviour of the pollution source and assessing their fate in the case of alluvial aquifer contamination.

Key-words : hydrocarbon, pollution, aquifer, mass transfer, contaminant transport, exchanges between phases.

RÉSUMÉ

Des expérimentations menées sur des modèles-colonnes de milieu poreux, se focalisant sur des études de lessivage du corps d'imprégnation formé par des mélanges d'hydrocarbures et sur des essais de propagation de leurs parties solubles, ont été réalisées au laboratoire. Il est montré que le comportement des hydrocarbures en solution pendant le lessivage est fonction de la nature de la source de pollution, et que le transport des traces solubles d'alkanes est fortement freiné par les effets de l'échange liquide-gaz masquant les propriétés adsorbantes de la matrice solide, ou pouvant entraîner une modification du processus de sorption des hydrocarbures par la phase solide.

La solubilité n'est pas un critère suffisant pour expliquer la dissolution sélective et progressive des constituants d'un corps d'imprégnation formé par un mélange de plusieurs espèces d'hydrocarbures, et lors du transport des parties solubles d'une telle source de contamination, l'influence des paramètres solubilité, constante de Henry et coefficient de distribution doivent être pris en compte simultanément pour étudier leur rétention sélective.

Mots clés : hydrocarbure, pollution, aquifère, transfert de masse, transport de contaminant, échanges entre phases.

INTRODUCTION

Lors d'une contamination d'aquifère alluvial par infiltration accidentelle de produits pétroliers dans le sous-sol (déversements, fuites de réservoirs, lessivage d'un terril ou d'une décharge...), les constituants de la source polluante non miscible à l'eau se solubilisent progressivement de façon sélective, et peuvent provoquer une pollution à long terme qui est essentiellement due au transfert et au transport de leurs traces dissoutes par le mouvement de l'eau souterraine. Le comportement des hydrocarbures en solution, l'extension de la zone contaminée et la persistance de la pollution dépendent à la fois des conditions de propagation, de la spécificité du polluant et du milieu traversé ainsi que de l'effet de l'échange eau-huile-gaz-solide dans l'aquifère.

Dans des travaux antérieurs a été montrée l'importance de la solubilité des hydrocarbures sur l'évolution du transfert dans le temps par effet de dissolution sélective à partir du domaine imprégné de produit pétrolier, appelé usuellement corps d'imprégnation (VAN DER WAARDEN *et al.*, 1971 ; ZILLIOX *et al.*, 1978 ; FRIED *et al.*, 1979 ; RAMANANTSOA *et al.*, 1986). Par ailleurs, les phénomènes d'échanges physico-chimiques entre le polluant et le milieu traversé se traduisent par une rétention des traces dissoutes d'hydrocarbures et, lors de leur transport à travers un sable naturel de quartz, l'air résiduel constitue un des principaux facteurs responsables de cette rétention (ZILLIOX *et al.*, 1986 ; RASOLOFONIAINA *et al.*, 1988).

Partant de ces acquis et en essayant de diversifier à la fois la gamme de produits constituant la source de pollution et la nature de la matrice poreuse, l'intérêt de notre contribution est d'apporter de nouveaux éléments de réponses aussi bien sur certains mécanismes de transfert intervenant au cours de la dissolution sélective d'hydrocarbures que sur ceux relatifs aux échanges entre phases pouvant accompagner le transport par l'eau de leurs parties solubles.

2 - PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

La figure 1 illustre un exemple de configuration de la formation d'un corps d'imprégnation qui va dépendre aussi bien de la nature/structure du sous-sol que de la quantité de produit déversé. Le toit de la nappe ne peut être atteint par le produit en tant que phase que lorsque le volume de celui-ci dépasse la capacité de rétention du domaine d'infiltration verticale situé au dessus de la frange capillaire. Lors du lessivage du corps d'imprégnation, l'existence d'huile piégée à saturation résiduelle dans la zone de battement de nappe conduit à l'amplification du transfert des traces solubles d'hydrocarbures dans l'eau souterraine, et constitue la composante principale de la source de pollution.

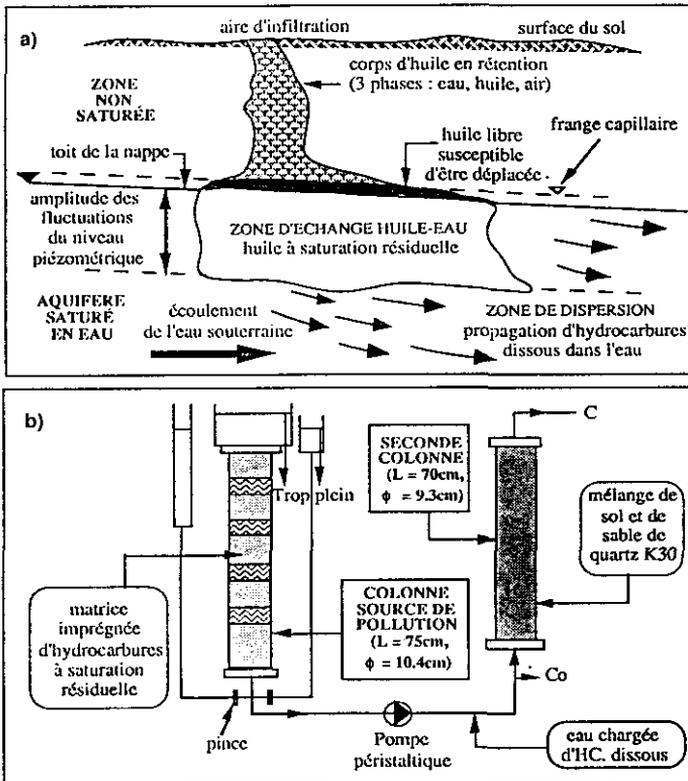


Figure 1 Représentation schématique :
 a) du mécanisme de pollution d'une nappe alluviale après un déversement accidentel d'hydrocarbures à la surface du sol ; b) de l'installation expérimentale

*Schematic representation of :
 a) the pollution mechanism of an alluvial aquifer, after accidental spilling of hydrocarbons ; b) the experimental setup.*

Dans notre démarche, nous nous intéressons à la fois à ce qui se passe au niveau du domaine imprégné où s'effectue l'échange huile-eau pour aborder l'étude de la dissolution sélective, et ce qui se produit dans la zone de dispersion où se propagent les hydrocarbures dissous pour appréhender les phénomènes d'échanges entre la solution polluée et les constituants de l'aquifère.

La procédure expérimentale au laboratoire est la suivante : une colonne de verre ($L = 75$ cm, $\varnothing = 10,4$ cm ou $9,3$ cm) contenant le sable de quartz imprégné du produit pétrolier à saturation résiduelle (non remobilisable) constitue la source de pollution, dans laquelle l'écoulement se fait gravitairement et à charge constante. Les aspects liés au transfert d'hydrocarbures solubles et à la dissolution sélective sont examinés en exploitant l'évolution des teneurs en hydrocarbures dissous à la sortie de cette colonne source.

En ce qui concerne l'étude des mécanismes d'échanges, elle est abordée en reliant à la colonne source, par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique, une deuxième colonne de verre ($L = 70$ cm, $\varnothing = 9,3$ cm) contenant la matrice solide étudiée. Dans ce cas, l'expérience consiste à injecter dans la seconde colonne non contaminée au départ, l'eau chargée de traces dissoutes d'hydrocarbures, à une concentration d'équilibre C_o (C_o est, pour chaque hydrocarbure ou pour leur mélange, la concentration maximale obtenue par équilibre entre l'huile et l'eau après le passage dans la colonne source). Les phénomènes d'échange ou de rétention sont observés et interprétés après analyse des échantillons prélevés à la sortie de la seconde colonne (concentration C). Les résultats expérimentaux sont représentés dans un système de coordonnées adimensionnelles (C/C_o , V/V_p) où V/V_p est équivalent à un temps réduit (V et V_p désignent respectivement le volume écoulé et le volume de pores du milieu traversé). Ce type de représentation permet de mettre en évidence le retard à l'éluion dû aux échanges physico-chimiques entre fluide et milieu traversé.

3 - DONNÉES ET PARAMÈTRES PRIS EN COMPTE

3.1 Colonne 1 : Transfert des traces solubles d'hydrocarbures

Deux types de source de pollution sont considérés dans l'étude du transfert des traces solubles d'hydrocarbures lors de la dissolution sélective :

- Le premier est formé par un mélange de quatre aromatiques (toluène (TOL) + p xylène (p-XYL) + 1,2,3 triméthylbenzène (1,2,3-TMB) + α -méthylnaphtalène (α -MNPT)) marquant une coupe isoparaffinique. La composition en masse de ce mélange d'aromatiques est la suivante : TOL \rightarrow 6,5% ; p-XYL \rightarrow 11,5% ; 1,2,3-TMB \rightarrow 11% ; α -MNPT \rightarrow 11% ; coupe isoparaffinique \rightarrow 60%. Ce choix fut adopté en vue d'obtenir un mélange représentatif d'un pétrole brut à forte teneur en paraffines et aromatiques dont la fraction soluble est fortement dominée par les constituants aromatiques.

– Le second est constitué par un mélange complexe de plusieurs espèces d'hydrocarbures, et représenté par une coupe pétrolière de type gazole intitulée PW2C (fourni par l'Institut Français du Pétrole). L'utilisation de ce type de mélange comme source de pollution a un intérêt dans la mesure où il permet d'appréhender, au cours du lessivage sélectif, les comportements des constituants d'un produit pétrolier (commercial), lorsque sa fraction soluble est constituée par plusieurs types d'hydrocarbures.

Les données indicatives concernant les deux essais de lessivage du corps d'imprégnation sont rassemblées dans le *tableau 1*.

Tableau 1 Caractéristiques des deux essais de lessivage du corps d'imprégnation. Le support poreux en place est du sable naturel de quartz (K30) de conductivité hydraulique 7×10^{-4} m/s.

Table 1 The two leaching tests characteristics of the impregnation body. The porous support is a natural quartz sand (K30). The hydraulic conductivity of the matrix is 7×10^{-4} m/s.

| | Source de Pollution | |
|---|---|-------------------------|
| | Mélange des quatre aromatiques + coupe isopar | Mélange complexe PW2C |
| Quantité de produit déversé | 100 ml | 80 ml |
| | 88 g | 67,6 g |
| Diamètre intérieur de la colonne | 9,3 cm | 10,4 cm |
| Hauteur imprégnée visible après un temps de migration de 24 h | 31 cm | 20 cm |
| Débit moyen d'écoulement | 0,23 cm ³ /s | 0,50 cm ³ /s |
| Vitesse de filtration | 0,20 cm/min | 0,35 cm/min |
| Vitesse moyenne de pores | 0,57 cm/min | 1 cm/min |
| Temps de contact théorique eau-huile au début du lessivage | 54 min | 20 min |
| Saturation moyenne en huile | 5,6 % | 7 % |

3.2 Colonne 2 : Propagation des traces dissoutes d'hydrocarbures

L'étude de la rétention sélective des traces dissoutes d'hydrocarbures lors de leur propagation à travers le milieu est mise en oeuvre en effectuant des *injections continues de solutions d'hydrocarbures formées, d'une part d'un mélange binaire à volumes égaux d'alcanes (cyclohexane (CHX) + diméthyl-2,3-butane (2,3-DMB)), et d'autre part du mélange des quatre aromatiques*. Le milieu poreux présent dans la seconde colonne est constitué d'un sable de quartz de dénomination K30, ou d'un mélange de sol agricole et du sable de quartz. Le sol agricole utilisé provient d'une formation reposant sur des alluvions récentes du Rhin ; il est fourni par l'Institut National de Recherche Agronomique de Colmar, et contient en moyenne 1,3 % de matières organiques, 6,7 % d'argiles et 27,2 % de calcaires. La phase solide étudiée possède ainsi une structure qui peut s'apparenter à celle d'un échantillon de

l'aquifère alsacien. Le fluide circulant est l'eau du réseau urbain. La vitesse moyenne de pores varie de 0,61 cm/min à 0,87 cm/min selon les essais, ce qui correspond à un temps de contact de l'ordre de 80 à 115 minutes entre l'eau chargée d'hydrocarbures dissous et la matrice poreuse.

Il est possible de faire varier la teneur en air résiduel emprisonné au sein du support poreux en jouant sur le mode de remplissage de la seconde colonne : la mise en eau de la colonne par imbibition (remplissage à sec) favorise la présence d'air résiduel tandis que le remplissage de la colonne sous eau (remplissage par sédimentation) est un procédé qui permet d'éviter le piégeage d'air, et de réduire ainsi la teneur en air résiduel.

Il est important de noter que des différences apparaissent concernant la valeur de la porosité cinématique obtenue dans chacune des deux méthodes de remplissage de la colonne : pour un même type de support poreux utilisé, celle-ci devient plus faible lorsqu'il existe une forte teneur en air dans le milieu. Le *tableau 2* indique que cette situation a des répercussions sur l'évaluation de la dispersivité longitudinale α_L et du nombre de Péclet P_e (la porosité cinématique et la dispersivité du milieu sont obtenues à partir d'une expérience de traçage, RAZAKARISOA, 1990). La détermination des paramètres hydrodynamiques du transport dépend alors non seulement de la vitesse de circulation ou du type de réservoir poreux, mais aussi de sa teneur en air.

Tableau 2 Principaux paramètres hydrodynamiques des milieux poreux utilisés dans les essais de propagation.

Q (débit d'écoulement), ϵ (porosité cinématique), u (vitesse moyenne de pores), V_p (volume de pores), α_L (dispersivité longitudinale), d (diamètre moyen des grains), D_L (coefficient de dispersion longitudinale).
R. Sec : Remplissage à sec ; R. Séd. : Remplissage par sédimentation.

Table 2 Transport parameters of porous media which are used in propagation tests.

| | | Q (cm ³ /s) | ϵ | u (cm/min) | V_p (cm ³) | α_L (cm) | $P_e = \frac{u \cdot d}{D_L}$ |
|----------------|---------|---------------------------|------------|---------------|-----------------------------|--------------------|-------------------------------|
| Sable K30 | R. Sec | 0,29 | 35 % | 0,73 | 1 664 | 0,27 | $13,8 \times 10^{-2}$ |
| | R. Séd. | 0,28 | 40 % | 0,63 | 1 900 | 0,17 | $22,6 \times 10^{-2}$ |
| K30 + 10 % sol | R. Sec | 0,28 | 32,6 % | 0,75 | 1 550 | 0,97 | $3,93 \times 10^{-2}$ |
| | R. Séd. | 0,29 | 36,8 % | 0,70 | 1 750 | 0,64 | $5,21 \times 10^{-2}$ |
| K30 + 20 % sol | R. Sec | 0,28 | 28,5 % | 0,85 | 1 355 | 4,3 | $0,87 \times 10^{-2}$ |
| | R. Séd. | 0,29 | 35 % | 0,73 | 1 664 | 2,9 | $1,29 \times 10^{-2}$ |

N.B. :

La méthode d'analyse adoptée, pour quantifier les hydrocarbures dans les échantillons prélevés, dépend de la nature de la solution : les fractions solubles provenant de la source de pollution constituée par le mélange binaire d'alcane sont extraites au CCl_4 et analysées par spectrophotométrie infra-rouge, en utilisant le produit à doser lui-même comme étalon ; celles issues du mélange des quatre aromatiques ou du mélange complexe PW2C sont

extraites au n-pentane en adoptant la technique de micro-extraction liquide-liquide avec un rapport eau-solvant voisin de 200/1, et sont dosées par chromatographie en phase gazeuse. Les techniques d'extraction et d'analyse utilisées sont développées dans RAZAKARISOA, (1990). Les valeurs des solubilités des produits purs (aromatiques et alcanes) sont données dans le *tableau 3* (cf. fin du § 4.2).

4 - CAS D'UNE SOURCE DE POLLUTION DONT LA FRACTION SOLUBLE EST DOMINÉE PAR DES HYDROCARBURES APPARTENANT À UNE MÊME SÉRIE HOMOLOGUE

Le mélange binaire d'alcanes et celui des quatre aromatiques marquant une coupe isoparaffinique fournissent chacun une phase dissoute dont les constituants appartiennent à une même série homologue. L'influence de ce type de source de pollution sur la dissolution et la rétention sélective d'hydrocarbures est examinée dans ce paragraphe.

4.1 Dissolution sélective

Dans le cas du mélange d'aromatiques, le lessivage du corps d'imprégnation se déroule de manière sélective et progressive incluant les différentes étapes illustrées sur la *figure 2* :

- Au début, il se manifeste un équilibre ou une saturation de l'eau par les quatre aromatiques, se traduisant par l'établissement de paliers relativement courts surtout pour ceux correspondant au TOL et au p-XYL à cause de leur forte solubilité dans l'eau. Les valeurs des concentrations dans l'eau sont nettement inférieures aux solubilités en raison du phénomène de partage.

- Pendant la disparition du TOL qui est le plus soluble, les concentrations des trois aromatiques restants demeurent stables ou augmentent légèrement en raison d'un partage plus favorable entre les solvants huile et eau. Les quantités présentes des trois constituants sont encore suffisantes pour assurer un nouvel équilibre. De la même manière, lors de la disparition du p-XYL, de légers accroissements des concentrations en 1,2,3-TMB et α -MNPT se poursuivent et, à la fin du lessivage, la teneur en α -MNPT devient supérieure à celle des trois autres aromatiques.

Cette forme de dissolution sélective est également observée par RAMANANTSOA *et al.*, (1986) dans le cas d'une source de pollution constituée par un mélange ternaire d'alcanes. Elle ne se retrouve pas nécessairement dans le cas d'un mélange complexe (cf. § 5.1).

Il apparaît ainsi que, pour un tel type de source de pollution, les constituants de sa fraction soluble disparaissent par ordre de solubilité décroissante pendant le lessivage du corps d'imprégnation et, de ce fait, la solubilité constitue le paramètre essentiel pour étudier l'appauvrissement sélectif d'un mélange d'hydrocarbures appartenant à une même série homologue.

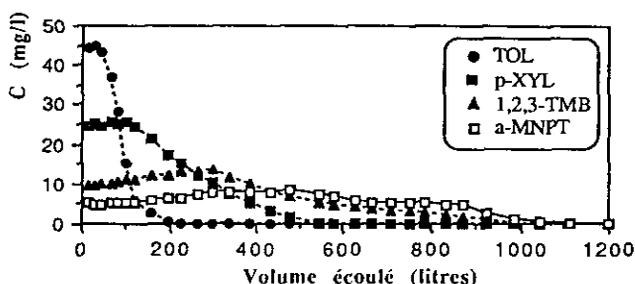


Figure 2 Courbes d'évolution des quatre constituants aromatiques pendant le lessivage du corps d'imprégnation.
Evolution of the contents of aromatic constituents during the leaching of the impregnation body.

4.2 Rétention sélective et impact de l'air résiduel

Pendant leur transport à travers la matrice poreuse contenue dans la deuxième colonne, les hydrocarbures aromatiques sont retenus de manière sélective. Cette sélectivité est aussi liée à la solubilité, à savoir que le produit le moins soluble est toujours le plus retenu (*fig. 3*). Etant donné que la solubilité des aromatiques est fortement dépendante de leur nature (monocyclique ou polycyclique) et de la taille de leur molécule, le degré de rétention de chaque constituant est alors fonction du nombre de groupes méthyl « -CH₃ » et de noyaux existant dans la formule du produit : pour les aromatiques monocycliques, la rétention est d'autant plus forte que le produit contient plus de radicaux méthyl et les aromatiques polycycliques sont plus fixés par la matrice solide que les monocycliques.

La *figure 3* montre que ce phénomène subsiste indépendamment de la nature de la matrice ; cela est aussi le cas lorsque la colonne est remplie à sec (RAZAKARISOA, 1990). Dans le cas du sable de quartz, l'éluion du TOL et celle du p-XYL sont très proches dans la mesure où ces constituants se comportent comme un traceur, mais ils ont tendance à se distinguer lorsque le pourcentage de sol augmente car il apparaît une fixation et un retard plus importants qui sont dus aussi bien à la capacité d'adsorption de la phase solide qu'au degré de solubilité de chaque hydrocarbure.

Cette rétention sélective fondée sur le critère solubilité a été également observée pendant la propagation de solutions d'hydrocarbures issues de mélanges d'alcane (RASOLOFONIAINA *et al.*, 1988).

Sur l'influence de l'air résiduel, les courbes de sortie en réponse à des injections continues d'alcane (*fig. 4*) indiquent une plus forte rétention et un retard plus accentué du front de pollution lorsque la présence d'air résiduel est favorisée dans la colonne (DUCREUX *et al.*, 1990). Par ailleurs, lorsque le mode de remplissage à sec est adopté, il n'apparaît pas de différences significatives entre les courbes de sortie relatives aux divers essais utilisant les supports poreux avec 10 %, 20 % ou 30 % de sol (*cf. fig. 4a*) : le rôle de la phase gazeuse sur la rétention des traces solubles d'alcane pourrait donc masquer

celui du matériau solide, dans le cas où il règne une forte teneur en air (proche de la saturation résiduelle en air : 10 à 20 % selon la composition du milieu) dans la matrice. La phase solide ne peut jouer pleinement son rôle que lorsque la teneur en air du milieu est faible et, pour cette situation, on observe une fixation des traces solubles d'alcane qui devient de plus en plus importante avec l'augmentation du pourcentage de sol (cf. fig. 4b).

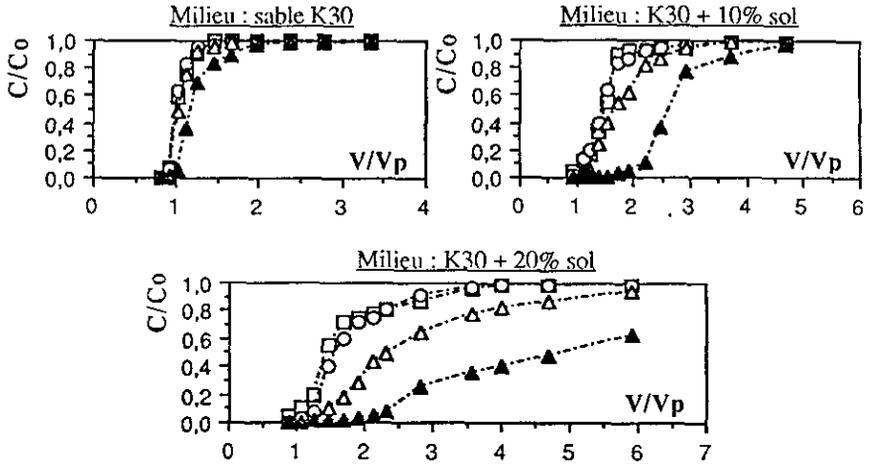


Figure 3 Courbes de sortie en réponse aux injections continues du mélange d'aromatiques. La colonne de milieu poreux étant remplie par sédimentation.

□ TOL ; ○ p-XYL ; △ 1,2,3-TMB ; ▲ α -MNPT.

Breakthrough curves in response to continuous injections of aromatic mixtures. The column was filled by sedimentation.

□ TOL ; ○ p-XYL ; △ 1,2,3-TMB ; ▲ α -MNPT.

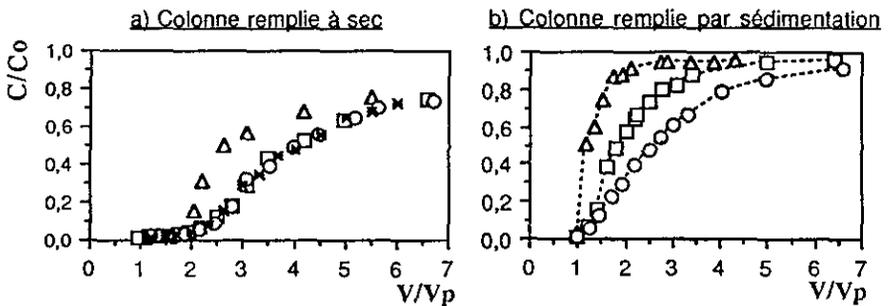


Figure 4 Courbes de sortie en réponse aux injections continues d'alcane. Concentrations totales.

△ (sable de quartz K30) ; □ (K30 + 10 % de sol) ; ○ (K30 + 20 % de sol) ; × (K30 + 30 % de sol).

Breakthrough curves in response to continuous injections of alkanes. Total concentrations :

△ (quartz sand K30) ; □ (K30 + 10 % soil) ; ○ (K30 + 20 % soil) ; × (K30 + 30 % soil).

L'évolution des concentrations illustrées par les courbes de sortie en réponse aux injections continues d'hydrocarbures monoaromatiques montre des comportements identiques du polluant quelle que soit la teneur en air du milieu (fig. 5). Le rôle de l'air résiduel n'est plus prépondérant pour ces monoaromatiques mais le principal mécanisme observé est l'échange entre la phase liquide et la phase solide (RAZAKARISOA *et al.*, 1989).

Ces différences de comportement observées concernant le transport des traces solubles d'alcanes et celui des aromatiques nous amènent à conclure que le transfert d'hydrocarbures dans la phase gazeuse varie selon le type et la nature des constituants de la source de pollution : si on suppose que l'échange entre l'eau chargée d'hydrocarbures dissous et l'air résiduel est instantané, les concentrations d'équilibre dans chacune de ces deux phases peuvent être décrites par la loi de Henry :

$$C_{a, k} = \frac{H_{e/a, k}}{RT} C_{e, k} \quad (1)$$

avec $C_{a, k}$ concentration du constituant k dans l'air (mg/l)
 $C_{e, k}$ concentration du constituant k dans l'eau (mg/l)
 $H_{e/a, k}$ constante de Henry du constituant k (Pa. m³. mole⁻¹)
 R constante des gaz parfaits (8,314 Pa. m³. °K⁻¹. mole⁻¹)
 T température absolue (°K)

La constante de Henry d'un constituant est exprimée conventionnellement comme étant le rapport de sa pression partielle dans la phase vapeur sur sa concentration dans la phase liquide. A l'équilibre, $H_{e/a, k}$ peut être calculée en utilisant l'approximation suivante (MACKAY & SHIU, 1981) :

$$H_{e/a, k} \approx \frac{P_{v, k} \cdot M_{m, k}}{S_k} \quad (2)$$

où $P_{v, k}$ désigne la pression vapeur du constituant k, S_k sa solubilité (mg/l) et $M_{m, k}$ sa masse molaire (g/mole).

$H_{e/a, k}^* = (H_{e/a, k})/RT$ est une quantité adimensionnelle représentant le coefficient de partage du constituant de rang k entre les phases air et eau. Des valeurs calculées de ce coefficient sont présentées dans le tableau 3 : les aromatiques monocycliques à faible valeur de $H_{e/a, k}^*$ ne sont pas influencés par la présence d'air résiduel, alors que les alcanes possédant des valeurs élevées de $H_{e/a, k}^*$ sont fortement retenus par la phase gazeuse.

Le rôle de l'air résiduel et les phénomènes de rétention rencontrés peuvent être aussi interprétés en examinant les termes qui interviennent dans l'expression du facteur de retard F (DE MARSILY, 1981). Dans un milieu homogène et saturé, l'équation qui régit le transport (avec échanges entre phases) de traces d'hydrocarbures dissous dans l'eau peut s'écrire :

$$\text{div} (\vec{D} \cdot \text{grad } C_{e, k} - \vec{u} C_{e, k}) = \frac{\partial C_{e, k}}{\partial t} + q \quad (3)$$

où \vec{D} est le tenseur de dispersion [L² T⁻¹], \vec{u} la vitesse moyenne de pores [LT⁻¹] et q le terme de source qui caractérise la rétention/fixation du soluté,

$$q = \frac{\gamma}{\varepsilon} \frac{\partial C_{a,k}}{\partial t} + \frac{\rho}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{S}}{\partial t} \quad (4)$$

avec

γ teneur en air [-]

ε porosité cinématique [-]

ρ masse volumique apparente du milieu traversé [ML⁻³]

\bar{S} concentration massique en hydrocarbures fixés sur la phase solide [MM⁻¹]

Si $C_{a,k} = H_{e/a,k}^* \cdot C_{e,k}$ et $\bar{S} = K_{d,k} \cdot C_{e,k}$ (isotherme d'adsorption linéaire où $K_{d,k}$ désigne le coefficient de distribution du constituant k entre les phases solide et liquide), il vient

$$\frac{\partial C_{a,k}}{\partial t} + q = \left(1 + \frac{\gamma}{\varepsilon} H_{e/a,k}^* + \frac{\rho}{\varepsilon} K_{d,k} \right) \frac{\partial C_{e,k}}{\partial t} = F \frac{\partial C_{e,k}}{\partial t} \quad (5)$$

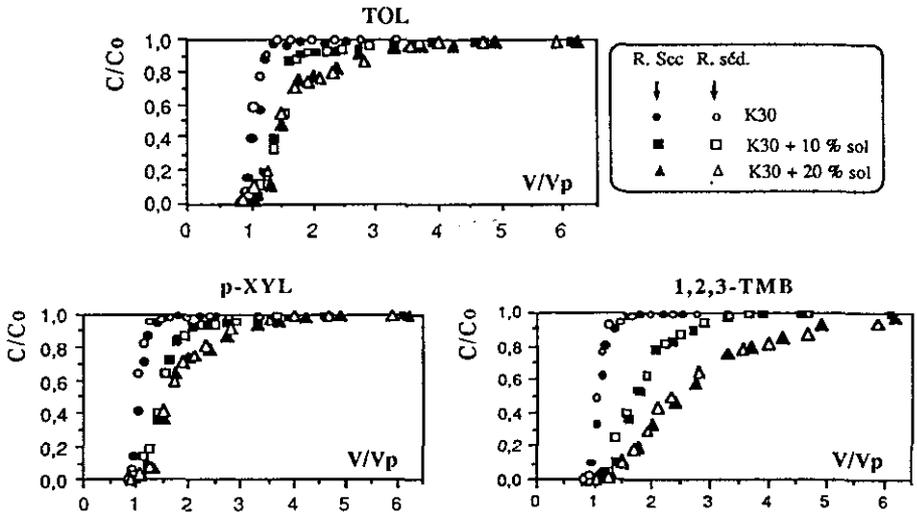


Figure 5 Influence de l'air résiduel sur la propagation des traces solubles d'hydrocarbures monoaromatiques.

Influence of residual air on the transport of soluble traces of monoaromatic hydrocarbons.

Pour les alcanes, $H_{e/a,k}^*$ est grand (cf. tableau 3) et lorsque la teneur en air est élevée, le transfert dans la phase gazeuse devient important par rapport aux autres termes de F . Pour les monoaromatiques, $H_{e/a,k}^*$ est très faible et le coefficient de transfert dans la phase gazeuse devient négligeable devant les autres termes, quelle que soit la teneur en air. Pour les alcanes et les hydrocarbures monoaromatiques, cette description ainsi que la gradation des valeurs de $H_{e/a,k}^*$ correspondent à l'ordre de transfert dans la phase gazeuse

que nous avons rencontré dans les diverses expériences réalisées précédemment.

Le α -MNPT, aromatique polycyclique, ne suit pas cet ordre de transfert car, bien que son coefficient $H_{e/a, k}^*$ soit très faible, la figure 6 montre que ce constituant est influencé par la présence d'air résiduel. Son comportement particulier est certainement dû au fait que les hydrocarbures polyaromatiques sont des composés organiques très hydrophobes. L'hydrophobicité d'un constituant peut être caractérisée par le coefficient de partage octanol-eau $K_{o/e}$, paramètre fréquemment utilisé pour apprécier la sorption des substances organiques non polaires (MILLER *et al.*, 1985 ; DI TORO *et al.*, 1990). Le tableau 3 indique, parmi les hydrocarbures étudiés, que c'est le α -MNPT qui possède le coefficient $K_{o/e}$ le plus élevé : malgré sa pression vapeur très faible, il a

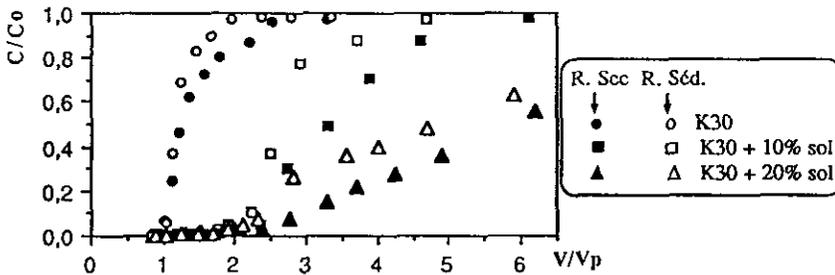


Figure 6 Influence de l'air résiduel sur la propagation des traces solubles du α -MNPT.

Influence of residual air on the transport of soluble traces of α -MNPT.

Tableau 3 Valeurs des solubilités (S_k), constantes de Henry ($H_{e/a, k}^*$), coefficients de partage octanol-eau ($K_{o/e, k}$) et coefficients de distribution ($K_{d, k}$) des hydrocarbures utilisés. Les coefficients ($K_{d, k}$) sont calculés à partir de l'équation (6), et correspondent au cas où la matrice poreuse traversée est constituée par le mélange (K30 + 20 % de sol) dans lequel la fraction en carbone organique (f_{oc}) est de l'ordre de 0,0015.

Table 3 Values of solubilities (S_k), Henry's constants ($H_{e/a, k}^*$), octanol-water partition coefficients ($K_{o/e, k}$) and distribution coefficients ($K_{d, k}$) of hydrocarbons which are used. The coefficients ($K_{d, k}$) correspond to porous matrix made of the mixture (K30 + 20 % of soil) where $f_{oc} \approx 0.0015$.

| | $P_{v, k}$ (KPa) | S_k (mg/l) | $H_{e/a, k}$ (kPa. m ³ . mol ⁻¹) | $H_{e/a, k}^*$ | $\log K_{o/e, k}$ | $K_{d, k}$ (cm ³ /g) |
|----------------|---------------------|-----------------|--|----------------|-------------------|------------------------------------|
| 2,3-DMB | 32,3 | 20 | 139,2 | 56,13 | 3,80 | 2,70 |
| CHX | 12,9 | 56 | 19,4 | 7,82 | 3,44 | 1,46 |
| TOL | 3,9 | 515 | 0,70 | 0,28 | 2,65 | 0,39 |
| p-XYL | 1,2 | 185 | 0,69 | 0,28 | 3,16 | 0,92 |
| 1,2,3-TMB | 0,31 | 75,2 | 0,5 | 0,2 | 3,55 | 1,75 |
| α -MNPT | 0,009 | 28,5 | 0,05 | 0,02 | 3,87 | 2,97 |

donc tendance à quitter facilement la phase aqueuse, et peut être transféré dans la phase gazeuse ou bien adsorbé par la phase solide (cf. § 5.2, $K_{o/e, k}$ élevé $\rightarrow K_{d, k}$ élevé). Ainsi, la valeur attribuée à la constante de Henry n'est pas suffisante pour expliquer le transfert d'hydrocarbures polyaromatiques dans la phase gazeuse; leur degré d'hydrophobicité doit être également considéré.

5 - CAS D'UNE SOURCE DE POLLUTION FORMEE PAR UN MELANGE DE PLUSIEURS ESPECES D'HYDROCARBURES

La coupe de type gazole PW2C est utilisée pour étudier le lessivage des constituants d'une source de pollution formée par un tel mélange complexe.

L'aspect concernant les échanges entre phases qui interviennent pendant le transport des traces dissoutes est abordé en utilisant le mélange « aromatiques + alcanes ». Pour y parvenir, les courbes de sortie des solutions d'alcane et celles des aromatiques sont représentées sur le même graphique : cette façon de procéder est sans inconvénient car, bien que les produits en question proviennent de deux sources de pollution différentes, cela n'apporte pas de conséquence sur leur comportement à la sortie de la seconde colonne. En effet, des essais antérieurs effectués dans notre laboratoire (RASOLOFONIAINA, 1985) ont montré que la rétention (courbes de sortie $C/C_0 = f(V/V_p)$) des traces dissoutes de chaque hydrocarbure pendant son transport ne dépend ni de sa concentration à l'entrée, ni de la présence d'autres hydrocarbures dissous dans le mélange. Par ailleurs, pour une teneur en air donnée, le support poreux présent dans la colonne est le même dans les deux cas d'injection, et le débit d'écoulement reste sensiblement identique dans les différents essais.

5.1 Dissolution sélective

Pendant le déroulement de l'expérience de lessivage, les divers constituants du produit complexe PW2C ne sont pas encore identifiés. La figure 7 indique que le chromatogramme du PW2C à l'état pur est très complexe, celui de la phase dissoute est plus abordable.

A propos du suivi de la dissolution sélective, seuls les pics de la phase dissoute présentant une intensité assez importante ont été choisis. Sur la figure 7, ils sont au nombre de 19 et sont numérotés de 2 à 20. Deux étalons internes (le n-dodécane et le n-hénécoisane) sont utilisés pour l'analyse quantitative, et sont représentés par les constituants n° 1 et n° 21.

L'allure des courbes d'évolution des teneurs en hydrocarbures dissous (fig. 8) montre, que certains composés possédant des paliers de concentration différents, disparaissent tous en même temps pendant les phases de

décroissance. Cela fait donc paraître que la disparition d'un constituant donné de la source polluante n'entraîne pas toujours l'augmentation des concentrations des hydrocarbures restants ; autrement dit, l'établissement d'un partage plus favorable entre les solvants huile et eau n'a pas pu se manifester pendant les étapes de disparition des hydrocarbures les plus solubles. En outre, le fait qu'il y ait appauvrissement simultanément en hydrocarbures alors que les paliers d'équilibre correspondants sont différents, est une situation qui permet d'affirmer que, pendant le lessivage du corps d'imprégnation, les constituants du mélange complexe ne disparaissent pas par ordre de solubilité décroissante.

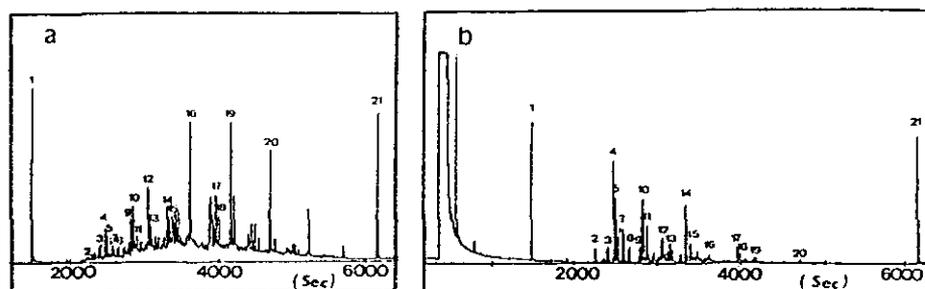


Figure 7 Chromatogrammes de la coupe pétrolière de type gazole PW2C :
 a) phase « huile » ; b) phase « dissoute »
Chromatograms of the complex mixture PW2C.
 a) « oil » phase ; b) « dissolved » phase.

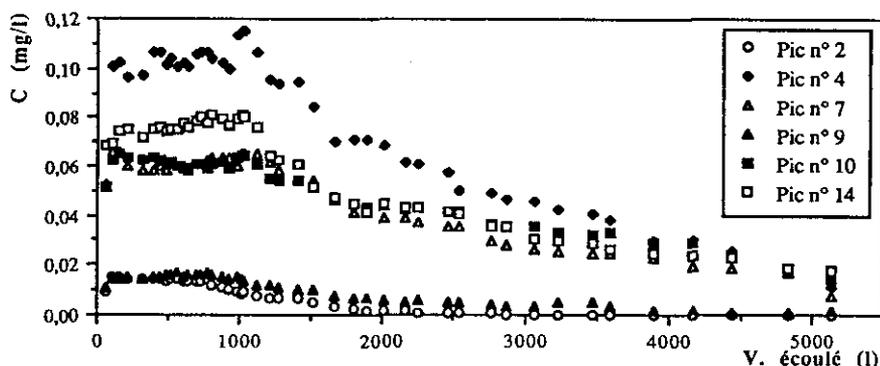


Figure 8 Evolution des constituants lors du lessivage de la source de pollution formée par le mélange complexe PW2C.
Evolution of constituents of the pollution source made of complex mixture PW2C.

Afin de mieux étudier et approfondir le phénomène, l'identification des différents constituants qui ont été suivis fut réalisée à l'aide d'une analyse

chromatographique couplée à la spectrométrie de masse. Le *tableau 4* montre les résultats de cette identification dans laquelle les deux formes « huile » et « dissoute » sont considérées. Il est à noter que l'algorithme de recherche permettant d'aboutir à l'identification n'est pas opérationnel pour la distinction des isomères et pour cette raison, seul le nom est indiqué sans préciser la position des groupes méthyl ou diméthyl (tel est le cas du diméthyl-naphtalène qui est proposé plusieurs fois, cf. *tableau 4*). Concernant la phase huile, des difficultés sont apparues lorsque la ligne de base du chromatogramme est très élevée ou instable : dans ce cas, l'identification proposée n'est pas satisfaisante et il est préférable de considérer le composé comme non identifié ; les résultats présentés montrent que plusieurs constituants sont élués au même temps de rétention (exemple : constituants n° 9, 10, 12, 16, 19).

Tableau 4 Identification, par couplage CPG/SM, des divers constituants qui ont été suivis dans l'essai de lessivage du corps d'imprégnation formé par le mélange complexe PW2C.

Table 4 Identification of various constituents which have been studied in the test implementing the leaching of the impregnation body made of the complex mixture PW2C, by GC/SM method.

| | Phase « dissoute » | Phase « huile » |
|-------------------|-----------------------------------|---|
| Constituant n° 2 | Ethenyl 1,2-Naphtalène | Ethenyl 1,2-Naphtalène + non identifié |
| Constituant n° 3 | Diméthyl-Naphtalène | Diméthyl-Naphtalène |
| Constituant n° 4 | Diméthyl-Naphtalène | Diméthyl-Naphtalène |
| Constituant n° 5 | Diméthyl-Naphtalène | Diméthyl-Naphtalène |
| Constituant n° 6 | Méthylènebis 1,1'-Benzène | Méthylènebis 1,1'-Benzène + non identifié |
| Constituant n° 7 | Diméthyl-Naphtalène | Diméthyl-Naphtalène |
| Constituant n° 8 | Diméthyl-Naphtalène | Diméthyl-Naphtalène |
| Constituant n° 9 | Acénaphène | Acénaphène + 1,1'-Biphényl, 3-Méthyl |
| Constituant n° 10 | Propenyl-Naphtalène | Propenyl-Naphtalène + Triméthyl-Dodécane |
| Constituant n° 11 | Propenyl-Naphtalène | Propenyl-Naphtalène + non identifié |
| Constituant n° 12 | 1-Méthyl-4-Phénylméthyl-Benzène | 1-Méthyl-4-Phénylméthyl-Benzène + Méthyl-Décène |
| Constituant n° 13 | (1-Méthylethylidène) 1,1'-Benzène | (1-Méthylethylidène) 1,1'-Benzène + non identifié |
| Constituant n° 14 | 9H-Fluorène | 9H-Fluorène + non identifié |
| Constituant n° 15 | Propenyl-Naphtalène | Propenyl-Naphtalène + non identifié |
| Constituant n° 16 | Méthyl-Décène | Méthyl-Décène + Triméthyl-Dodécane |
| Constituant n° 17 | 5-Propyl-Tridécane | 5-Propyl-Tridécane |
| Constituant n° 18 | Diméthyl-Undécane | Diméthyl-Undécane |
| Constituant n° 19 | Tétraméthyl-Heptadécane | Tétraméthyl-Heptadécane + Triméthyl-décane |
| Constituant n° 20 | Tétraméthyl-Heptadécane | Tétraméthyl-Heptadécane |

D'après la *figure 8*, il est important de souligner que pendant le lessivage, l'ethenyl-1,2-naphtalène (pic n° 2, solubilité = 8 mg/l) et l'acénaphène (pic n° 9, solubilité = 3.9 mg/l) ont des paliers de concentration inférieurs à celui du 9H-fluorène (pic n° 14, solubilité = 2 mg/l) dont la solubilité est la plus faible. Ce comportement particulier ne respectant pas la gradation des valeurs de la solubilité suppose que les pourcentages de l'ethenyl-1,2-naphtalène et de l'acénaphène dans le mélange complexe sont faibles et par conséquent, le phénomène de partage rencontré au début du lessivage entraîne pour ces constituants, des concentrations inférieures à celle du 9H-fluorène : les

résultats d'analyse de l'évaluation de la composition du produit PW2C ont révélé que l'éthényl-1,2-naphtalène et l'acénaphène sont représentés dans le produit à des pourcentages respectifs de 0,25 % et 1,7 % alors que la quantité de 9H-fluorène (5,4 %) est 20 fois plus importante que celle de l'éthényl-1,2-naphtalène.

Compte tenu, à la fois, de l'existence de plusieurs constituants en faibles teneurs dans la composition du mélange complexe et des écarts importants de pourcentages pouvant avoir lieu entre des hydrocarbures de solubilité voisine, la solubilité ne peut plus être un critère suffisant pour expliquer la dissolution sélective des constituants d'une source de pollution formée par un mélange de plusieurs espèces d'hydrocarbures.

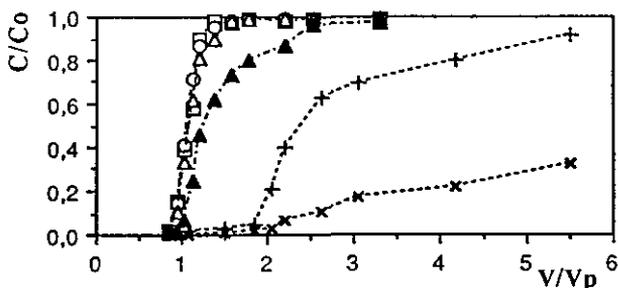


Figure 9 Courbes de sortie en réponse aux injections continues du mélange (aromatiques + alcanes). Le support poreux est le sable de quartz K30, la colonne est remplie à sec :
 □ TOL ; ○ p-XYL ; △ 1,2,3-TMB ; ▲ α-MNPT ; + CHX ; x 2,3-DMB.

Breakthrough curves in response to continuous injections of the mixture (aromatics + alkanes). The porous matrix is the quartz sand K30, the column is filled by imbibition :
 □ TOL ; ○ p-XYL ; △ 1,2,3-TMB ; ▲ α-MNPT ; + CHX ; x 2,3-DMB.

5.2 Impact de l'air résiduel et rôle du matériau solide sur la rétention sélective.

Les observations évoquées dans le § 4.2 mettent en évidence le caractère sélectif lié à la solubilité, concernant la rétention des parties solubles d'une source polluante formée par des hydrocarbures d'une même série homologue. Ce mécanisme n'est pas respecté lorsque la source de pollution comprend plusieurs espèces d'hydrocarbures : En effet, dans le cas du sable de quartz où la présence d'air résiduel est importante, la figure 9 montre que le CHX est plus fortement fixé que le α-MNPT bien que la solubilité de ce dernier soit plus faible (le CHX est plus affecté par la phase gazeuse, la capacité d'adsorption du sable K30 étant très faible).

KARICKHOFF *et al.*, (1979) – MEANS *et al.*, (1980) – SCHWARZENBACH & WESTALL, (1981) – CHIOU & SCHMEDDING (1982) – CHIOU *et al.*, (1983) – MATHISS, (1989) montrent que le processus d'adsorption des substances

organiques non polaires, incluant les hydrocarbures, est essentiellement défini par le phénomène de partage entre la phase liquide et la matière organique contenue dans la phase solide. Ces auteurs et plusieurs autres admettent que la sorption de ces constituants par le sol peut être normalisée sur la base de la teneur en carbone organique (f_{co}) de la phase solide, et du coefficient de partage octanol-eau ($K_{o/e, k}$) de chaque constituant, et ceci indépendamment de la nature du substrat solide. Le coefficient de distribution ($K_{d, k}$) d'un constituant entre les phases solide et liquide peut être estimé à partir de $K_{o/e, k}$ et f_{co} . D'après une large variété de milieux poreux et de composés organiques non polaires, une bonne corrélation empirique a été établie par SCHWARZENBACH & WESTALL, (1981) et s'écrit :

$$\text{Log } K_{d, k} = 0,72 \text{ log } K_{o/e, k} + \text{log } f_{co} + 0,5 \quad (6)$$

Etant donné que la relation (6) n'est valable que lorsque $f_{co} > 0,001$, il faut s'intéresser aux résultats obtenus dans les essais réalisés avec le milieu contenant 20 % de sol dans lequel f_{co} est de l'ordre de 0,0015. Des valeurs de $K_{d, k}$ sont présentées dans le *tableau 3* afin de pouvoir appréhender son effet sur la rétention sélective des traces dissoutes d'hydrocarbures pendant leur transport.

La figure 10 indique, lorsque la teneur en air du milieu est faible, que le degré de rétention et le retard du front de pollution de chaque constituant du mélange (aromatiques + alcanes) sont en parfaite harmonie avec la gradation des valeurs du coefficient $K_{d, k}$ (cf. *tableau 3*). Le phénomène est modifié lorsque la teneur en air du milieu devient plus élevée : en effet, l'importance de l'impact de l'air résiduel sur les alcanes fait que le 1,2,3-TMB ($H^*_{e/a, k} \approx 0,20$; $K_{d, k} \approx 1,75$) est élué plus facilement que le CHX ($H^*_{e/a, k} \approx 7,82$; $K_{d, k} \approx 1,46$) et le α -MNPT ($H^*_{e/a, k} \approx 0,05$; $K_{d, k} \approx 2,97$) semble être moins fixé que le 2,3-DMB ($H^*_{e/a, k} \approx 56,13$; $K_{d, k} \approx 2,70$), bien que les coefficients $K_{d, k}$ de ces alcanes soient plus faibles.

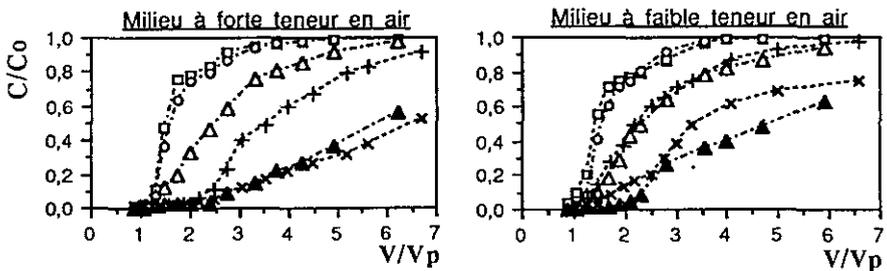


Figure 10 Courbes de sortie en réponse aux injections continues du mélange (aromatiques + alcanes). Le support poreux est constitué par le mélange (sable K30 + 20 % de sol) où $f_{co} = 0,0015$: \square TOL ; \circ p-XYL ; Δ 1,2,3-TMB ; \blacktriangle α -MNPT ; + CHX ; x 2,3-DMB.

Breakthrough curves in response to continuous injections of the mixture (aromatics + alkanes). The porous matrix is the mixture of quartz sand K30 with 20 % of soil where $f_{oc} = 0.0015$

\square TOL ; \circ p-XYL ; Δ 1,2,3-TMB ; \blacktriangle α -MNPT ; + CHX ; x 2,3-DMB.

D'après ces résultats, on constate que pour un sol sableux ayant une certaine capacité d'adsorption (matières organiques, argiles...) et dépourvu d'air, le processus de sorption tel qu'il est décrit par plusieurs auteurs est vérifié. Ce processus devient plus complexe lorsque la teneur en air du milieu est importante compte tenu du rôle prépondérant joué par la phase gazeuse sur les alcanes.

Pendant leur transport, la rétention sélective des constituants d'une source de pollution formée par un mélange de plusieurs espèces d'hydrocarbures ne peut pas s'expliquer par la seule connaissance du coefficient de distribution $K_{d, k}$, ni de la constante de Henry $H_{e/a, k}^*$ ou de la solubilité S_k . Les effets de ces trois paramètres doivent être pris en compte ensemble car ils représentent en quelque sorte des empreintes physico-chimiques, et leur considération simultanée est essentielle pour mieux appréhender le comportement de chaque constituant de la source polluante.

CONCLUSION

Certains aspects liés aux mécanismes de transfert intervenant au cours de la dissolution sélective d'hydrocarbures, et ceux relatifs aux échanges physico-chimiques accompagnant le transport des parties solubles de la source de pollution ont été abordés. L'approche expérimentale à l'aide des modèles-colonnes de milieux poreux, a permis de constater l'importance du paramètre solubilité tant sur le mode de lessivage sélectif et progressif du corps d'imprégnation que sur la rétention sélective des éléments solubles de la source polluante, lorsque celle-ci est constituée par un mélange d'hydrocarbures appartenant à une même série homologue, et en fractions sensiblement égales.

Le comportement des constituants d'une source de pollution comprenant plusieurs espèces d'hydrocarbures se manifeste d'une façon différente et de ce fait, la solubilité ne constitue pas, pour une telle source, un critère suffisant pour appréhender les mécanismes de transfert et d'échange observés.

Au point de vue de la dissolution sélective, les changements de comportement proviennent surtout du fait que, certains composants de la source y sont représentés en pourcentages très faibles et pour cette raison, ils ne peuvent pas respecter, lors du phénomène de partage, la gradation des valeurs de la solubilité, tant au début du lessivage du corps d'imprégnation que pendant les phases de décroissance des concentrations. Cette situation doit être prise en compte pour étudier le transfert d'hydrocarbures solubles issus d'un corps d'imprégnation dû à un déversement accidentel de produits pétroliers, dans la mesure où elle va affecter la prédiction du transport ou de la contamination.

Sur le plan des phénomènes d'échange entre l'eau chargée d'hydrocarbures dissous et le milieu traversé, le transport des traces solubles d'alcanes est fortement freiné par les effets de l'échange liquide-gaz masquant les pro-

priétés adsorbantes de la matrice solide. Cette diminution notable de la teneur en traces dissoutes d'alcane, retardant la propagation du front de pollution, implique que ces composés sont plus affectés par la phase gazeuse lors du transport vertical en zone non saturée, et suggère, comme remède à la pollution, une mise en contact forcée de l'eau contaminée avec l'air (techniques du « Venting »). Par contre, la présence d'air résiduel dans le milieu poreux n'a aucun effet sur le transport des traces solubles d'hydrocarbures monoaromatiques, mais le seul mécanisme rencontré est l'échange liquide-solide.

Par ailleurs, le rôle prépondérant joué par la phase gazeuse sur la rétention des traces solubles d'alcane, a provoqué une modification du processus de sorption des hydrocarbures par la phase solide. Ainsi, la considération simultanée des effets des paramètres solubilité, constante de Henry et coefficient de distribution est indispensable pour obtenir une meilleure appréhension du comportement individuel de chaque constituant de la source de pollution, et mieux déterminer leur devenir lors d'une contamination d'aquifère alluvial.

Certes, l'interprétation des résultats obtenus, concernant la rétention sélective d'hydrocarbures lors de leur propagation, a été abordée de façon qualitative mais elle forme une base nécessaire pour prévoir ou évaluer l'extension d'une contamination. Il faudra confirmer l'ensemble des résultats à l'aide d'aspects quantitatifs (quantification de l'air résiduel, validité du coefficient de distribution, facteur de retard...) qui feront l'objet d'une étude ultérieure.

Dans les travaux exposés, on s'est focalisé sur le comportement des hydrocarbures en solution, tant au point de vue de leur transfert que de leur transport. Il faut cependant retenir que c'est l'existence d'huile résiduelle piégée qui constitue la véritable source de contamination entraînant la pollution à long terme. Sur ce point, l'Institut de Mécanique des Fluides de Strasbourg anime une zone atelier de l'IFARE (Institut Franco-Allemand de Recherche sur l'Environnement) qui, dans un cadre pluridisciplinaire et international, effectue des recherches comportant des essais in-situ, visant à développer des procédés d'assainissement du corps d'imprégnation (récupération de l'huile résiduelle piégée par injection de tensio-actifs, biodégradation, techniques du Venting).

REMERCIEMENTS

Les travaux présentés dans cet article ont été réalisés dans le cadre d'un programme de recherche qui a bénéficié d'un financement par le Ministère de l'Environnement et l'Institut Français du Pétrole.

Nos remerciements s'adressent également à la Compagnie Rhénane de Raffinage de Reichstett et au laboratoire d'Hydrologie de la Faculté de Pharmacie d'Illkirch-Graffenstaden, d'avoir mis à notre disposition leurs laboratoires d'analyse.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- CHIOU C.T. and SCHMEDDING D.W., 1982. Partitioning of organic compounds in octanol-water systems. *Environ. Sci. Technol.* **16**(1) : 4-10.
- CHIOU C.T., PORTER P.E. and SCHMEDDING D.W., 1983. Partition equilibria of non-ionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, **17**(4) : 227-231.
- DE MARSILY G., 1981. Hydrogéologie quantitative. Coll. Sciences de la terre, Paris : Masson.
- DI TORO D.M., DODGE, L.J. and HAND V.C., 1990. A model for anionic surfactant sorption. *Environ. Sci. Technol.* **24**(7) : 1013-1020.
- DUCREUX J., BOCARD Ch., MUNTZER P., RAZAKARISOA O. and ZILLIOX L., 1990. Mobility of soluble and non-soluble hydrocarbons in contaminated aquifer. *Water Science and Technology*, **22**(6) : 27-36.
- FRIED J.J., MUNTZER, P. and ZILLIOX L., 1979. Groundwater pollution by transfer of oil hydrocarbons. *Ground water*, **17**(6) : 586-594.
- KARICKHOFF S.W., BROWN D.S. and SCOTT T.A., 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Resources*, **13** : 241-248.
- MACKAY D. and SHIU W.Y., 1981. A critical review of Henry's law constants for chemicals of environmental interest. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **10**(4) : 1175-1199.
- MATTHESS G., 1989. The behaviour of organic micro-pollutants in aquifers. In « *Contaminant Transport in Groundwater* », Rotterdam, Balkema, 127-131.
- MEANS J.C., WOOD S.G., HASSETT J.J. and BANWART W.L., 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.*, **14**(12) : 1524-1528.
- MILLER M.M., WASLK S.P., HUANG G.L., SHIU W.Y. and MACKAY D., 1985. Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. *Environ. Sci. Technol.*, **19**(6) : 522-529.
- RAMANANTSOA B., MUNTZER P. and ZILLIOX L. (1986). Dissolution sélective d'un mélange d'hydrocarbures par l'eau en milieu poreux saturé. Application à la pollution des eaux souterraines par des produits pétroliers. *Sciences de l'eau*, **5**(2) : 149-168.
- RASOLOFONIAINA J.D., 1985. Transfert d'hydrocarbures solubles dans l'eau en milieu poreux saturé. Influence du milieu situé en aval du corps d'imprégnation sur la contamination des eaux souterraines. *Thèse de Docteur Ingénieur, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (F)*.
- RASOLOFONIAINA J.D., MUNTZER P., RAZAKARISOA O. and ZILLIOX L., 1988. Impact de l'air résiduel sur le transfert d'hydrocarbures dissous dans l'eau à travers un sable naturel de quartz. *Stylogia*, **4**(3) : 209-227.
- RAZAKARISOA O., RASOLOFONIAINA J.D., MUNTZER P. and ZILLIOX L., 1989. Selective dissolution and transport of hydrocarbons in an alluvial aquifer. Role and impact of residual air on groundwater contamination. In « *Contaminant Transport in Groundwater* », Rotterdam, Balkema, 405-412.
- RAZAKARISOA O., 1990. Dissolution et rétention sélective d'hydrocarbures en milieu poreux saturé. Impact de l'air résiduel et rôle du matériau solide lors de leur propagation. *Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, (F)*.
- SCHWARZENBACH R.P. and WESTALL J., 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environ. Sci. Technol.*, **15**(11) : 1360-1367.
- VAN DER WAARDEN M., BRIDIE A.L.A.M. and GROENEWOULD W.H., 1971. Transport of mineral oil components to groundwater I. *Water Resources*, (GB), **5** : 213-226.
- ZILLIOX L., BEHRA P. and RASOLOFONIAINA J.D., 1986. Altération de la qualité des eaux souterraines par des rejets ou déversements accidentels de polluant. Rapport III/7, *Soc. Hyd. de France, XIXe journées de l'hydraulique*. Paris (F).
- ZILLIOX L., MUNTZER P. and FRIED J.J., 1978. An estimate of the source of a

phreatic aquifer pollution by hydrocarbons. Oil-water contact and transfer of soluble substances in groundwater. In « *Procee-*

dings of International Symposium on Ground-water Pollution by Oil Hydrocarbons », Prague (CS) : 209-227.